

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master

En vue de l'obtention de diplôme de Master

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Thème

**Optimisation et Modélisation de l'élimination d'un
polluant émergent par l'adsorption sur l'argile brute**

Réalisé par :

ARRACHE Nor El Hodda

HALFAYA Sara Meriem

MOHAMMED HACENE Meriem

Encadré par :

Dr. DADOU Salima

Année universitaire 2021 /2022

Avant tout, nous remercions Dieu le Tout Puissant pour tout le courage et la force qu'il nous a donnés pour achever ce travail.

Nos remerciements spéciaux vont à notre promotrice, Dr Dadou Salima, Maître de Conférences (B) à l'université Blida 1, pour sa disponibilité, son savoir-faire, ses conseils et son guide.

Nous remercions aux membres de notre jury, pour le grand honneur qu'ils nous font en acceptant d'étudier et de juger ce mémoire.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie des solutions du département de génie des procédés, Faculté des Sciences et technologies de l'Université de Blida 1.

Nous exprimons nos respectueux remerciements à Mr Dahmouche Rachid ingénieur de laboratoire de l'Université, d'avoir bien accueillie dans son laboratoire et d'avoir facilitée l'intégration au sien de son équipe. Sa disponibilité, son curieux et son intérêt. Qu'il trouvera ici nos plus grandes reconnaissances d'avoir donnée l'opportuns de bénéficier de sa grande expérience scientifique.

Nous remercions également les ingénieurs du laboratoire pharmacie et le laboratoire des matériaux et méthodes physiques d'analyses, M^{me} Ait Ali Yahia Karima et M^{me} Tiradi el Kebir Nafissa.

Nous exprimons notre gratitude à l'ensemble des enseignants et l'ensemble du personnel du Département de Génie des procédés de l'université Blida 1.

Dédicace

A mes parents

*Je vous remercie pour l'amour,
Le soutien et l'encouragement que vous m'avez apporté
pendant toute ma vie.*

*Je ne vous remercierai jamais assez
Qu'Allah vous donne la santé, le bonheur et une longue vie*

A mes chers frères.

A mon fiancé et ma belle-famille.

Que DIEU les protège.

A l'âme de la chère Mayada

A toute ma famille.

A mes chères amies.

A tous ceux qui m'aident et me conseillent.

A ceux qui m'aiment

Nor El Hodda

Dédicace

A mes parents

*Je vous remercie pour l'amour,
le soutien et l'encouragement que vous m'avez apporté
pendant toute ma vie.*

Je ne vous remercierai jamais assez

*Qu'Allah vous donne la santé, le bonheur et une longue vie.
A ma très chère sœur Yousra et mon cher petit frère Abdellah,
Ma source d'espoir et d'énergie que dieu vous donne santé,
bonheur, courage et beaucoup de réussite.*

A toute ma famille

*Mes princesses Aicha, Yasmine Nesrine, Yasmine
Et a tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que
ce travail soit possible Merci.*

Meriem MH

Dédicace

*Je dédie ce travail A ma famille,
Elle qui m'a doté d'une éducation digne,
Son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :
Particulièrement à mon père feu,
Pour le goût à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa
rigueur, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel
amour, que ce rapport soit
le meilleur cadeau que je puisse t'offrir .
La mère qui m'a donné naissance.
A vous mes frères et sœurs
qui m'avez toujours soutenu et encouragé
et surtout mes sœurs arrache Nor EL Houda,
et Mohammed hacene Meriem
qui m'ont aidé durant ces années d'études
je vous aime toute les deux .*

Sara Meriem

| | |
|-----------------------------|----|
| Résumé | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des figures | |
| Liste des symboles | |
| Introduction générale | 01 |

Chapitre I synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| I.1.Introduction | 03 |
| I.2.Polluants émergents est leurs impacts sur l'environnement..... | 03 |
| I.2.1. Problématique..... | 03 |
| I.2.2. Polluants émergents et leurs types..... | 03 |
| I.2.3. Produits pharmaceutiques..... | 04 |
| I.2.4. Présence de Ciprofloxacine dans l'environnement..... | 06 |
| I.2.5. Impacts environnementaux des antibiotiques..... | 06 |
| I.2.6. Procédés d'élimination du ciprofloxacine..... | 07 |
| I.3. Généralités sur les argiles..... | 08 |
| I.3.1. Minéralogie et cristalochimie des argiles..... | 08 |
| I.3. 2.Morphologie du système argile-eau..... | 10 |
| I.3.3. Description de l'adsorption sur la surface argileuse..... | 11 |
| I.3.4. Charges électriques de surface..... | 11 |
| I.3.5. Interactions entre particules chargées dans une solution aqueuse..... | 11 |
| I.4.Description du phénomène d'adsorption..... | 13 |
| I.4.1. Généralités..... | 13 |
| I.4.2. Paramètres influençant le processus d'adsorption..... | 14 |
| I.4.3. Modèles cinétiques d'adsorption..... | 15 |
| I.4.4. Isothermes d'adsorption et leur classification..... | 16 |
| I.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption..... | 17 |
| I.4.6. Ajustement des modèles par application de la régression non linéaire..... | 18 |
| I.4.7. Thermodynamique de l'adsorption..... | 19 |
| I.5.Méthodologie des plans d'expériences..... | 20 |
| I.5.1. Principe de la méthodologie des plans d'expériences..... | 21 |
| I.5.2. Surface de réponse..... | 21 |
| I.5.3. Plan de Doehlert..... | 22 |

| | |
|--|----|
| I.5.4. Analyse et validation des modèles préétablis..... | 23 |
| I.5.4.1. Test de Student..... | 23 |
| I.5.4.2. Analyse de la variance..... | 24 |
| I.6. Conclusion..... | 24 |

Chapitre II Matériels et méthodes

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 25 |
| II.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile..... | 25 |
| II.2.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X..... | 26 |
| II.2.2. Composition minéralogique par la Diffraction des rayons X (DRX)..... | 26 |
| II.2.3. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 27 |
| II.2.4. Observation par MEB (Microscopie électronique à balayage) | 27 |
| II.2.5. Mesures texturales (Méthode BET) | 27 |
| II.2.6. Capacité d'Échange Cationique (CEC)..... | 27 |
| II.2.7. Zétamétrie..... | 28 |
| II.3. Partie expérimentale..... | 29 |
| II.3.1. Polluant étudié..... | 29 |
| II.3.2. Protocole expérimental..... | 30 |
| II.3.3. Application du plan de Doehlert..... | 31 |
| II.3.4. Analyse statistique..... | 32 |
| II.3.5. Étude paramétrique en fonction du temps..... | 32 |
| II.3.5.1. Effet de pH..... | 32 |
| II.3.5.2. Effet de la concentration initiale du CIP | 32 |
| II.3.5.3. Effet de la température..... | 32 |
| II.3.5.4. Effet de la force ionique..... | 33 |
| II.3.6. Étude cinétique de l'adsorption du CIP sur l'argile..... | 33 |
| II.3.7. Isothermes d'adsorption..... | 34 |
| II.4. Conclusion..... | 34 |

Chapitre III Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction..... | 35 |
| III.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile..... | 35 |
| III.2.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X..... | 35 |
| III.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 37 |
| III.2.3. Observation par MEB (Microscopie électronique à balayage) | 39 |
| III.2.4. Mesures texturales (Méthode BET) | 40 |
| III.2.5. Capacité d'Échange Cationique (CEC)..... | 40 |
| III.2.6. Zétamétrie..... | 40 |
| III.3. Détermination de la longueur d'onde maximale..... | 42 |
| III.4. Modélisation et optimisation..... | 42 |
| III.4.1. Estimation des coefficients de régression..... | 44 |
| III.4.2. Optimisation des réponses et désirabilité..... | 46 |
| III.4.3. Discussion et validations des conditions optimales..... | 48 |
| III.5. Étude paramétrique..... | 50 |
| III.5.1. Influence du pH initial sur l'élimination de la ciprofloxacine..... | 50 |
| III.5.2. Influence de la température..... | 51 |
| III.5.3. Influence de la force ionique..... | 52 |
| III.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 53 |
| III.7. Isothermes d'adsorptions et leur modélisation..... | 56 |
| III.8. Étude thermodynamique..... | 59 |
| III.9. Réutilisation de l'argile sans régénération | 60 |
| III.10. Comparaison de l'argile utilisée avec d'autres adsorbants..... | 61 |
| III.11. Conclusion..... | 62 |
| Conclusion générale..... | 63 |
| Perspectives | 64 |
| Références bibliographiques | |

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1. Classe de polluants émergents..... 4

Tableau I.2. Concentration d'une large gamme des polluants pharmaceutique trouvés dans différents types de sources d'eau dans différentes régions du model..... 5

Tableau I.3. Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption 14

Tableau I.4. Modèles cinétiques d'adsorption..... 15

Tableau I.5. Modèles des isothermes d'adsorption..... 18

Chapitre II Matériels et méthodes

Tableau II.1. Propriétés physicochimiques de la ciprofloxacine..... 29

Tableau II.2. Matrice du plan de Doehlert, les valeurs codées et réelles pour chaque essai..... 31

Chapitre III : résultats et discussions

Tableau III.1. Analyse chimique de l'argile brute (% en poids) 35

Tableau III.2. Adsorption d'azote sur l'argile..... 40

Tableau III.3. Matrice du plan Doehlert avec les réponses obtenues : La capacité d'adsorption et le rendement d'élimination..... 43

Tableau III.4. Estimation des effets et des paramètres statistiques correspondant cas ou la réponse est la capacité d'adsorption..... 44

Tableau III.5. Estimation des effets et des paramètres statistiques correspondant cas ou la réponse est le rendement d'élimination..... 45

Tableau III.6. Conditions optimales pour chaque réponse et les valeurs de désirabilité correspondantes..... 47

Tableau III.7. Conditions optimales en valeurs codées et valeurs réelles..... 48

Tableau III. 8. Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre d'élimination de CIP par l'argile naturelle..... 54

Tableau III. 9. Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre d'élimination de CIP par l'argile naturelle..... 54

Tableau III. 10. Paramètres cinétiques intra particule d'élimination de CIP par l'argile naturelle..... 56

| | |
|--|----|
| Tableau III.11. Valeurs des paramètres des modèles isothermes d'adsorption du CIP sur argile naturelle..... | 58 |
| Tableau III.12. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CIP par l'argile naturelle..... | 59 |
| Tableau III.13. Comparaison entre divers adsorbants pour l'adsorption du CIP..... | 61 |

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| Figure I.1. Représentation schématique d'une structure en couches de l'argile..... | 09 |
| Figure I.2. Représentation des tétraèdres et des octaèdres..... | 10 |
| Figure I.3. Structure multi-échelle de la montmorillonite..... | 10 |
| Figure I.4. Représentation schématique de l'interface solide-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique. ... | 13 |
| Figure I.5. Principaux types d'isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i> | 16 |
| Figure I.6. Représentation graphique d'une surface de réponse..... | 22 |
| Figure I.7. Représentation des points du plan Doehlert pour a) deux facteurs b) trois facteurs..... | 23 |

Chapitre II : Materials et méthodes

| | |
|---|----|
| Figure II.1. Structure du l'antibiotique Ciprofloxacin (CIP) | 29 |
|---|----|

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| Figure III.1. Identification qualitative de l'argile..... | 36 |
| Figure III.2. Diffractogramme de l'argile brute..... | 37 |
| Figure III.3. Spectre infrarouge de l'argile. | 38 |
| Figure III.4. Clichés MEB de l'argile brute..... | 39 |
| Figure III.5. a) Détermination de pH_{PZC} ; b) Évolution du potentiel zêta en fonction du pH en ions H_3O^+ ou OH^- pour l'argile..... | 41 |
| Figure III.6. a) Spectre UV-Visible d'absorption de la solution aqueuse de CIP b) Courbe d'étalonnage de l'antibiotique ciprofloxacin..... | 42 |
| Figure III.7. Réponses expérimentales du plan Doehlert..... | 43 |
| Figure III.8. Valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs estimées a) capacité d'adsorption b) rendement d'élimination. | 46 |
| Figure III.9. Profils des réponses et fonction de désirabilité tracé individuelle et globale tracé à l'aide de logiciel JMP. | 47 |
| Figure III.10. Courbe de surface de réponse : a) capacité d'adsorption q_e ($mg \cdot g^{-1}$), b) rendement d'élimination %R..... | 49 |

| | |
|--|----|
| Figure III.11. Effet du pH sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur L'argile naturelle..... | 50 |
| Figure III.12. Diagramme de spéciation de la ciprofloxacine à différents pH..... | 51 |
| Figure III.13. Effet de la température sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur l'argile naturelle | 51 |
| Figure III.14. Effet de la force ionique sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine... | 52 |
| Figure III.15. Modèles cinétiques d'adsorption..... | 53 |
| Figure III. 16. Cinétique de diffusion intra particule d'adsorption du CIP par l'argile naturelle. | 55 |
| Figure III. 17. Isothermes adsorptions du CIP sur l'argile selon a) Modèles de deux paramètres et b) Modèles de trois paramètres..... | 57 |
| Figure.III.18. Courbe de Van'tHoff du CIP adsorbé par l'argile..... | 58 |
| Figure III.19. Rendement d'élimination et la capacité d'adsorption du CIP par argile naturelle recyclés..... | 61 |

Abbreviation

ARE: Average relative error.

ANOVA : Analyses of variance = l'analyse de la variance.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CIP : Ciprofloxacine.

CO : Couche Octaédrique.

CT : Couche Tétraédrique.

DRX : Diffraction des rayons X.

EPA : Environmental Protection Agency.

FQs : Groupe des Fluoroquinolones (famille de CIP).

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

HYBRID: Composite fractional error function.

IHP : Intérieure Helmholtz Plane.

IR : Infrarouge.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MPSD : Dérivée de l'écart-type Pourcentage de Marquardt.

NOR : Oxyde nitrique réductase.

OFL: Ofloxacin.

OHP: Outer Helmholtz Plane.

Pe : Polluant émergent.

PFAS : substances alkyles poly- et perfluorées.

pH : Potentiel hydrogène

pH_{PZC} : Potentiel hydrogène au point zéro charge

PIE : Point isoélectrique.

POA : Procédés d'optimisation avancé.

PPO : Pseudo première ordre.

PSO : Pseudo seconde ordre.

PZC : Point zéro charge.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre.

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption.

RSM : Surface de réponse

R_L : Facteur de séparation constant sans dimension.

STEP : Stations d'Épuration des eaux usées.

UV : Ultraviolet.

Constantes

K_1 : Constante de vitesse du modèle de pseudo premier ordre.

K_2 : Constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre.

K_c : constante d'équilibre.

K_f : Constante de Freundlich.

K_L : Constante de Langmuir.

Lettres grecques

ΔG° : Enthalpie libres standard ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔH° : Enthalpie standard ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔS° : Entropie standard ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Introduction générale

En tant que ressource naturelle précieuse, l'eau est essentielle à la santé de la vie et de l'environnement. Sa qualité est importante et a une valeur sociale, économique et environnementale majeure [1]. Au cours des dernières années, le développement de l'industrie, de l'agriculture et la croissance de la population conduit à l'utilisation de nombreuses substances chimiques [2].

Avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale, la présence d'un bon nombre de ces composés chimiques dits « polluants émergents » est mise en évidence dans les différentes matrices (air, eau et sol) [1].

Les polluants émergents sont de nature chimique ou biologique. Ces substances peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle, elles peuvent aussi être le résultat de traitements de dépollution.

Parmi les polluants chimiques, on trouve par les substances pharmaceutiques et cosmétiques, les pesticides et les plastifiants. Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain.

Parmi ces substances, on peut mentionner les classes suivantes : antibiotiques, hypolipémiants, analgésiques, anti-inflammatoires, antidépresseurs, hormones naturelles et synthétiques. Certaines de ces molécules pourraient exercer des effets sur la santé d'espèces animales ou sur la santé humaine par une exposition prolongée à des faibles concentrations. Parmi les effets préoccupants, figurent les troubles au niveau du développement et de la reproduction ainsi que l'apparition de résistance bactérienne aux antibiotiques. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules.

Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques [1].

L'élimination de ces polluants est toujours possible étant donné la disponibilité de nombreux procédés de traitement. L'adsorption est l'un des procédés qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination de différents types de contaminants. Il existe dans la littérature plusieurs matériaux solides utilisés pour cet objectif, nous citons les charbons actifs, les sous-produits industriels, les alumines activées, les biomasses, les résidus agricoles, les zéolites, les argiles, etc [3].

Par ailleurs, la recherche et le développement de nouveaux adsorbants efficaces, écologiques, rentables et économiques pour le traitement des eaux est un grand challenge [1].

Les argiles demeurent parmi les adsorbants les plus utilisés, d'une part vu leur abondance, et d'autre part, elles présentent une affinité pour l'élimination d'une très large gamme de polluants, présents dans les effluents [2].

Les objectifs de cette étude est l'élimination de polluant d'origine pharmaceutique, l'antibiotique ciprofloxacine à partir de solution aqueuse par adsorption sur une argile naturelle tout en focalisant notre intérêt sur les facteurs qui ont une grande influence sur le phénomène en question.

La planification d'expériences est choisie comme méthodologie expérimentale pour réaliser une bonne partie de ce travail. Le choix judicieux des paramètres à étudier et leur domaine, est une étape importante, car le nombre d'expériences peut être sensiblement réduit.

La méthodologie des surfaces de réponse (en anglais : Response surface methodology : RSM) est un ensemble de méthodes statistiques et mathématiques utilisées pour développer une relation fonctionnelle entre une réponse d'intérêt et un certain nombre de variables d'entrée. Ce travail est présenté en trois chapitres :

Le premier chapitre, la première partie de ce chapitre, a pour objectif l'introduction à la problématique des polluants émergents, les polluants pharmaceutiques et leurs impacts environnementaux, ainsi que les principales classes des antibiotiques, présentation du polluant cyclé dans notre étude la ciprofloxacine et les différents procédés de traitements des eaux usées contaminées par ce composé. Les généralités sur les argiles, leurs structures et la description de l'adsorption sur leur surface seront développées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Les différents aspects relatifs à la technique séparative choisie, qui est l'adsorption, seront détaillés dans la troisième partie de ce chapitre. La cinétique d'adsorption, les isothermes d'équilibre et la thermodynamique seront abordés également.

La quatrième partie de chapitre porte sur la présentation de la méthodologie utilisée pour réaliser cette étude, à savoir les plans d'expériences.

Le deuxième chapitre, a pour objectif de présenter les conditions expérimentales et les méthodes d'analyses qui ont servi dans ce travail, ainsi que les techniques de caractérisation des argiles et la méthodologie expérimentale utilisée dans cette étude.

Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus sur l'étude de l'optimisation de l'adsorption de polluants émergent sur une argile naturelle.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et les perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographie

I.1.Introduction

Ce premier chapitre introduit les différents aspects relatifs à la problématique liée à la présence des polluants émergents dans les cours d'eau. Les voies d'entrée de ces contaminants dans l'environnement, les niveaux de concentration rencontrés dans les milieux récepteurs, ainsi que les effets probables que ces composés peuvent avoir sur les êtres vivants sont présentés.

Diverses méthodes de séparation des polluants émergents des solutions aqueuses existent. Ce chapitre donne un aperçu sur le phénomène d'adsorption et décrit brièvement les modèles de cinétique, les isothermes d'adsorption ainsi que les facteurs influant sur l'équilibre d'adsorption.

Dans ce chapitre nous donnerons une description à l'adsorbant de type argile, et plus précisément la smectite sur lequel se basent nos travaux ensuite nous exposons les paramètres de classification nécessaires pour révéler la nature et les propriétés de notre support adsorbant. La modélisation et l'optimisation est une étape importante dans le domaine des sciences expérimentales ou la méthodologie expérimentale doit être bien choisie et adaptée. Dans ce contexte, la méthodologie des plans d'expérience est appliquée dans ce travail pour des objectifs de modélisation et d'optimisation.

I.2.Polluants émergents est leurs impacts sur l'enivrement

I.2.1. Problématique

La présence de nombreux micropolluants émergents, notamment les résidus médicamenteux, les produits cosmétiques, les pesticides ou les acides perfluorés, a été mise en évidence dans les eaux de rejet de station d'épuration (STEP) [4].

Il en ressort une présence évidente de ces produits dans les milieux terrestres et aquatiques et aussi que les effluents des stations d'épuration sont une source majeure de pollution. Face à l'insuffisance continue des ressources en eau, la réhabilitation des eaux polluées est devenue une nécessité urgente [5].

I.2.2. Polluants émergents et leurs types

Les composés dits "polluants émergents" sont les substances retrouvées dans l'environnement à faibles concentrations grâce à l'amélioration de la surveillance et le développement des techniques analytiques [5].

Pour un grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis [5].

L'agence Américaine de Protection de l'Environnement US EPA (United States-Environmental Protection Agency) définit les polluants émergents comme des molécules chimiques généralement sans statut réglementaire et avec un impact sur l'homme et l'environnement et qui sont peu étudiés [6].

Les principales catégories de contaminants émergents sont les produits chimiques industriels, les pesticides, les métaux, les tensioactifs (utilisés comme détergents), les produits pharmaceutiques, les antibiotiques, les cosmétiques, incluant un grand nombre d'hormones et de substances alkyles poly- et perfluorées (PFAS). De plus, les nanoparticules et les microplastiques/microfibres viennent s'ajouter à la liste existante des substances chimiques déjà très préoccupantes [7]. Tel qu'il est présenté dans le tableau (I-1) [5].

Les polluants émergents se retrouvent dans l'environnement à des concentrations variables allant de l'ordre du ng. L⁻¹ au µg. L⁻¹. Ces derniers entrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par les excréments des animaux (médicaments), par l'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux des décharges [5].

Tableau I.1. Classe de polluants émergents [5]

| Produits | Exemples de composé |
|---------------------------------------|---|
| Produits pharmaceutiques | |
| Antibiotiques | Triméthoprime, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole |
| Analgésiques, anti-inflammatoires | Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprophène |
| Médicaments psychotiques | Diazépam |
| Régulateurs de lipide | Béazafibrate, acide clorifibrique, acide fénofibrique |
| β-bloquants | Métoprolol, propanol, timolo |
| Stéroïdes et hormones | Estradiol, oestrone, oestriol, diéthylstibestrol |
| Produits à usage ménager | |
| Parfums | Polycyclique, macrocyclique |
| Produits solaires | Benzophénone, méthylbenzylidène |
| Insecticides | N, N-diéthyltoluamide |
| Antiseptiques | Triclosan, chlorophène |
| Les tensioactifs et leurs métabolites | Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkylphénol |
| Produits à retard de flamme | Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A |
| Additifs industriels | Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique |
| Additifs d'essence | Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE) |

I.2.3. Produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques comme polluants émergents ont été trouvés dans les eaux de surface, souterraines et même celles du robinet [8][9]. Ces produits sont introduits dans l'environnement soit par l'excrétion soit par l'élimination des médicaments non utilisés ou périmés, ou directement dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées des industries de production et hospitalières, en raison de l'incapacité des techniques de traitement à éliminer ces molécules qui sont souvent très persistantes [10].

Le tableau (I.2) montre la répartition des produits pharmaceutiques dans le monde entier. Le nombre de substances concernées évolue en permanence tant au niveau des produits parents que de leurs produits de dégradation ou issus du traitement, ce qui représente un risque pour les organismes aquatiques [9]. Sans négliger l'effet qu'elles puissent avoir sur la santé de l'homme à longue durée [11].

Tableau I.2. Concentration d'une large gamme des polluants pharmaceutiques trouvés dans différents types de sources d'eau dans différentes régions du monde.

| Contaminants émergents | Concentration maximale (ng. L⁻¹) | Source/pays | Refs |
|-------------------------------|--|---|-------------|
| Paracétamol | 106,97 | Eau de surface/Kenya | [12] |
| Paraxanthine | 116,00 | Eau de surface/Chine | [13] |
| Lincomycine | 57,20 | Eau de surface/Chine | [13] |
| Roxithromycine | 27,40 | Eau de surface/Chine | [13] |
| Acide nalidixique | 2,70 | Eaux souterraines/Chine | [13] |
| Naproxène | 2,62 | Eaux souterraines et de surface/Inde | [14] |
| Acétaminophène | 4,17 | Eaux souterraines et de surface/Inde | [14] |
| Sulfapyridine | 3,50 | Eau potable/États-Unis | [15] |
| Sulfapyridine | 10,20 | Eaux souterraines et de surface/Inde | [14] |
| Triclosan | 8,60 | Eaux de surface/Brésil | [16] |
| Triclosan | 1,05 | Eau potable/Italie | [17] |
| Ciprofloxacine | 28,80 | Eaux souterraines et de surface/Inde | [14] |
| Aténolol | 1,30 | Eaux souterraines et de surface/Inde | [14] |
| Acide clofibrigue | 91,70 | Eau potable/États-Unis | [15] |
| Hydrochlorothiazide | 4,07 | Eaux souterraines et de surface/Inde | [14] |
| Méprobamate | 14,18 | Eau potable/États-Unis | [18] |
| Sulfaméthoxazole | 161,00 | Eau de source/États-Unis | [18] |
| Sulfaméthoxazole | 8,20 | Eau potable/États-Unis | [15] |
| Chloramphénicol | 660,00 | Eau de surface/Kenya | [11] |
| Chloramphénicol | 17,44 | Eau de surface/Kenya | [11] |
| Paracétamol | 630,00 | Eau de surface/Kenya | [11] |
| Ibuprofène | 49,40 | Eaux souterraines et de surface/Inde | [14] |
| Ibuprofène | 106,97 | Eaux de surface/Kenya | [11] |
| Carbamazépine | 586,00 | Source et eau potable/États-Unis | [18] |
| Carbamazépine | 660,00 | Eau de surface/Kenya | [12] |
| Amitriptyline | 430,00 | Eaux souterraines et eaux de surface/Kenya | [12] |
| Amitriptyline | 10,30 | Eaux souterraines (pour la boisson) /Italie | [17] |

Les antibiotiques sont l'un des constituants majeurs des eaux usées, car de nombreux types d'antibiotiques sont largement utilisés pour traiter diverses infections bactériennes. Parmi les différentes familles d'antibiotiques, le groupe des Fluoroquinolones (FQs), qui sont une famille d'antibiotiques de synthèse à large – spectre d'application et qui ont été développés dans les années 1970 [19].

Ils font partie des antibiotiques quinolones étant donné la structure de la quinine antipaludique. La caractéristique principale de FQ est un atome de fluor attaché au système cyclique central. L'un des FQs les plus utilisés est ciprofloxacine (CIP) [20]. Il est souvent détecté dans différents compartiments environnementaux.

1.2.4. Présence de Ciprofloxacine dans l'environnement

La ciprofloxacine (CIP) est un FQ à large spectre efficace contre les bactéries à Gram négatif et à Gram positif, utilisé pour le traitement des infections des voies respiratoires et urinaires, des infections de la peau et des structures cutanées, des infections des os et des articulations, de la diarrhée infectieuse et de la fièvre typhoïde. La CIP a été classée parmi les antimicrobiens les plus couramment prescrits au Canada entre 2012 et 2017[21].

Cependant, en raison de son utilisation fréquente une série de problèmes sont apparus dans divers compartiments environnementaux [17] Par exemple, il est largement présent dans les eaux usées municipales non traitées : dans le Maryland, aux États-Unis, la concentration de CIP était de l'ordre de 1900 (ng. L⁻¹) ; celle d'ofloxacine (OFL) était de 600 ng. L⁻¹ [22].

En Finlande, parmi toutes les produits pharmaceutiques cibles (FQ, bêta-bloquants, antiépileptiques) les FQ, en particulier la CIP (200-650 ng. L⁻¹), étaient les composés les plus fréquemment détectés dans les eaux d'égout [23] Lors du traitement des eaux usées, les FQs ont tendance à s'adsorber aux boues. Par exemple, la CIP était l'antibiotique le plus répandu dans les boues de station d'épuration suédoise (1.6-11 mg.kg⁻¹) [24].

Lee et al. (2007) ont étudié une station d'épuration en Ontario, au Canada, et ont découvert que la concentration de CIP dans les effluents entre l'entrée et la sortie variait entre 42 et 721 ng. L⁻¹ [25].

Dans les rivières chinoises, les FQs (CIP, NOR, OFL, lomefloxacine) ont présenté la plus forte concentration dans leurs sédiments (comprise entre 1,67-156 ng. g⁻¹) parmi les quatre classes d'antibiotiques ciblées [26].

Le résidu de CIP dans l'environnement aquatique n'est pas seulement une menace nocive pour l'écosystème, mais il entraîne également la croissance de gènes et de bactéries [27].

I.2.5. Impacts environnementaux des antibiotiques

La raison de l'augmentation de la concentration de CIP et d'autres antibiotiques dans l'environnement est principalement due à leur métabolisme incomplet et à leur élimination inappropriée. En fait, de 8% (trovafloxacin) à 83% (gatifloxacin) d'antibiotique peuvent être libérés dans l'urine et les matières fécales sous forme active dans l'environnement [28].

Les médicaments sont introduits dans l'eau, puis se retrouve dans la station d'épuration. Cependant, ces installations ne sont pas conçues pour éliminer les faibles quantités de composés organiques. Les processus de traitement actuels de l'usine de traitement des eaux usées (STEP) ne permettent pas d'éliminer efficacement les contaminants à l'état de traces.

Les FQ et leurs métabolites sont hautement toxiques pour les algues, les plantes, les bactéries, les crustacés et les poissons [29]. Les composés FQs exercent des effets écologiques sur les communautés microbiennes du sol. [30].

Les impacts négatifs des FQs incluent les effets écotoxicologiques, la diminution de la diversité microbienne, l'inhibition de la croissance et le blanchiment des feuilles, ainsi qu'une augmentation de la mortalité. Les sédiments d'eau douce sont également touchés par les FQs, la communauté microbienne change avec l'exposition répétée au CIP [31].

L'impact des FQ a été observé sur la croissance et le développement des plantes et la germination des graines. Dans les racines, l'accumulation et la sorption de CIP ont lieu qui est ensuite transféré au-dessus du sol [32].

I.2.6. Procédés d'élimination du ciprofloxacine

Plusieurs techniques ont été testées pour augmenter le taux d'élimination de la CIP pendant le traitement des eaux usées.

Les POA comprennent des technologies telles que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), Fenton ($Fe(II)/H_2O_2$), le rayonnement ultraviolet (UV) et l'ozone (O_3) [33].

L'ozonation des FQs par ozonation de FQs a été réalisée par Liu et al [34]. 2 mg. L^{-1} de O_3 a conduit à une efficacité d'élimination de 100 %. L'ozonation est efficace pour décontaminer les contaminants des effluents d'eaux usées mais peut entraîner des maux de gorge, des maux de tête et une irritation du nez et des yeux [35].

L'électrocoagulation est utilisée avec des électrodes en fer pur, 86.6% du CIP a été éliminé en 10 min à pH 4 [36]. Les méthodes d'oxydation écologique, c'est-à-dire l'utilisation d'enzymes microbiennes, ont également prouvé leur efficacité pour éliminer la CIP [37]. L'autre méthode prometteuse pour l'élimination de la CIP est l'adsorption [38][39].

L'utilisation des argiles dans le processus d'adsorption est très sollicitée car elles présentent une forte capacité d'adsorption due essentiellement à leur grande surface spécifique.

I.3. Généralités sur les argiles

L'argile est une terre naturelle, plus précisément une roche terreuse à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide. Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite (mica et feldspath). Les minéraux argileux les plus communs sont la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite.

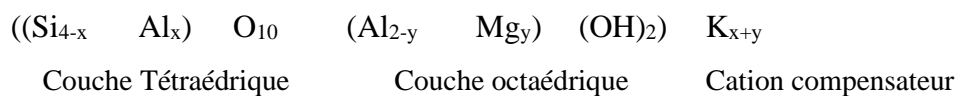
Ils se présentent sous forme de très fines particules, de taille inférieure à 2 μm . Les argiles peuvent être gonflantes, notamment celles de la famille des Montmorillonites, lorsqu'elles absorbent de l'eau. Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches sous l'effet des variations de la température ou au contact de l'eau [40]. Les argiles peuvent jouer un rôle important dans certains domaines d'activité, telle que la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées [41].

I.3.1. Minéralogie et cristallographie des argiles

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale ou cellule de base (cristallite) qui est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire (Figure II-1) [42].

Quatre ions principaux forment la structure des feuillets : les ions Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} et OH . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés, tels que Fe^{3+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} [43] [44].

La formule générale conventionnelle des minéraux argileux est du type :



Les différentes notions précitées peuvent être définies comme suit :

- Les **plans** : sont constitués par les atomes ;
- Les **couches** : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre ;
- Les **feuillets** : empilement articulé de couches.

On distingue trois types d'accolement :

- Feuillet 1/1 TO : une couche tétraédrique (CT) + une couche octaédrique (CO) (famille de la kaolinite) ;

- Feuillet 2/1 TOT : une couche octaédrique (CO) insérée entre deux couches tétraédriques (CT) (famille des micas) ;
- Feuillet de type 2 :1 :1 ou TOTOT : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

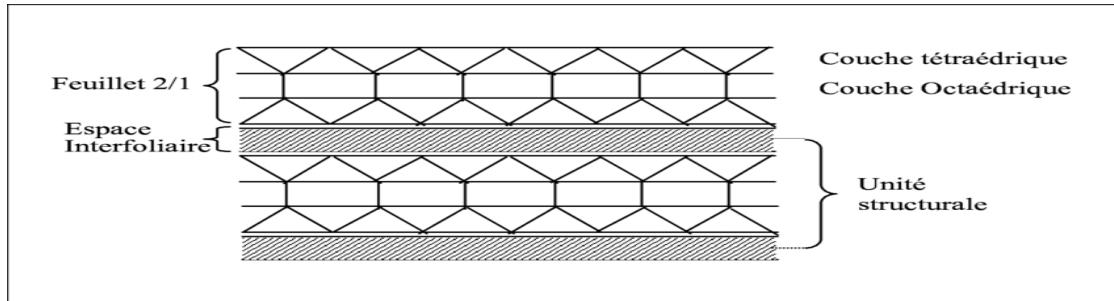


Figure I.1.Représentation schématique d'une structure en couches de l'argile [42].

L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés) ;

Unité structurale : association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire.

L'interfeuillet est constitué de fluide d'eau assurant une liaison électrochimique entre les feuillets. Il existe différents types de liaisons interfeuillet, liées notamment à des phénomènes de substitutions isomorphiques à la surface des cristallites. Une particule d'argile résulte de l'empilement de quelques cristallites élémentaires face à face. Le feuillet est formé de deux ou trois couches cristallisées. On distingue deux types de couches :

- **Une couche tétraédrique**, chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium Si^{4+} [45], géométriquement, encadré par quatre atomes d'oxygène ; les tétraèdres, assemblés par leurs sommets, forment un réseau hexagonal (figure I-2). Électriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions d'oxygène, il reste quatre charges négatives libres ; compensées par les charges positives des cations voisins [46].
- **Une couche octaédrique** (figure I.2), formée d'octaèdres, occupés par des atomes d'aluminium Al^{3+} [45] et encadrés par des groupements (OH^-) (la liaison avec les tétraèdres étant assurée par les oxygènes). Électriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois charges négatives des anions de l'octaèdre ; pour utiliser complètement leurs charges négatives [47].

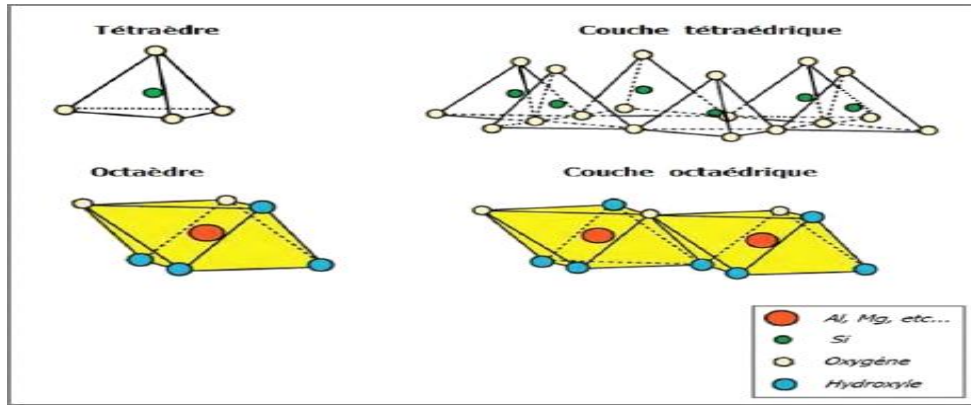


Figure I.2.Représentation des tétraèdres et des octaèdres [47].

I.3. 2.Morphologie du système argile-eau

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat (Figure. I.3) [48]. La première de ces unités est le feuillet.

C'est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique.

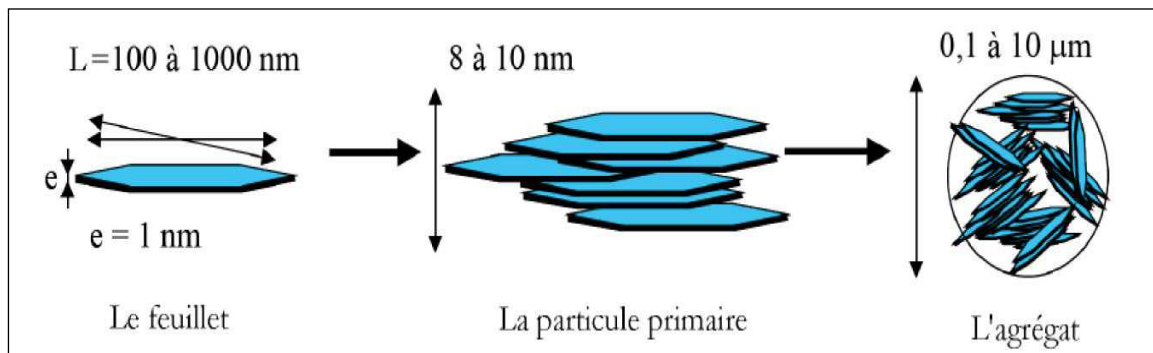


Figure I.3. Structure multi-échelle de la montmorillonite [48].

La seconde unité est la particule qui résulte de l'empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Le nombre de feuillets par particule ainsi que les distributions de distances séparant les feuillets dépendent à la fois de la nature des cations, de l'humidité relative et de la nature de l'électrolyte entourant la particule. L'agrégat est un assemblage désordonné de ces particules dont la forme et les dimensions peuvent être variées. L'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules et du degré de compaction.

En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Les agrégats sont plus ou moins denses selon la texture et le nombre de particules, ainsi que les distances entre celles-ci [48].

I.3.3. Description de l'adsorption sur la surface argileuse

Elle peut se dérouler en surface des particules d'argile, sur les faces latérales ou encore dans l'espace interfoliaire. Dans la montmorillonite, la présence de cations interfoliaires favorise d'ailleurs les phénomènes d'intercalation.

Les modes d'interaction entre les smectites et les molécules organiques sont complexes et de diverses natures. Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons : la formation de liaisons hydrogènes, l'échange de cations, les interactions ion-dipôle, avec ou sans formation de ponts cationiques, les réactions acide-base par échange de protons ou encore les interactions de type Van der Waals. Les composés organiques peuvent être adsorbés à partir de phases vapeur, liquide ou solide.

I.3.4. Charges électriques de surface

Les charges électriques de surface, responsables du phénomène de rétention d'ions, ont trois origines principales : les substitutions isomorphiques et les lacunes à l'intérieur du réseau, qui sont à l'origine de la charge permanente du feuillet, et les phénomènes de bordure de feuillet, qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH.

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), de signe négatif [49].
- Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons.

I.3.5. Interactions entre particules chargées dans une solution aqueuse

Quand l'argile est en suspension dans de l'eau, les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et ainsi former une double couche ionique, composé d'abord d'une couche compacte à proximité de la surface du solide puis d'une couche diffuse au fur et à mesure de l'éloignement de cette surface.

Chaque particule d'argile est entourée d'une double couche d'ions qui sépare les particules en repoussant les charges semblables des autres particules. La théorie correspondante dite DLVO (Figure I.4) consiste à sommer l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches électriques, et l'énergie d'interaction attractive due aux forces de Van der Waals.

Contrairement à l'énergie d'attraction de Van der Waals qui reste constante en fonction de la charge ionique du milieu, l'énergie répulsive de la double couche varie, en raison de la contraction de la double couche en présence d'une force ionique élevée. Lorsque la force ionique augmente, la répulsion de double couche diminue pouvant entraîner l'agrégation ou la coagulation des particules.

La diffusion des ions dans un milieu argileux est fortement influencée par les réactions d'adsorption à l'interface minéral/solution, car la surface des minéraux argileux est généralement chargée négativement.

Cet excès de charges en surface induit donc des réactions de complexation entre les sites de surface et les ions de l'eau porale afin d'assurer l'électroneutralité du milieu. Les contre-ions sont donc en excès dans l'eau porale, et l'interface minéral/solution peut être représentée par un modèle appelé modèle de triple couche électrique [50].

Dans le cas d'un électrolyte binaire symétrique (NaCl ou KCl), les cations sont adsorbés et immobilisés, formant une monocouche compacte, la couche de Stern (Figure. I.4). Certains cations dans la couche de Stern perdent leur sphère d'hydratation (complexe de sphère interne), et d'autres la conservent (complexe de sphère externe).

Le modèle est un modèle de triple couche électrique car la couche de Stern est délimitée par deux plans : le plan interne de Helmholtz ("Inner Helmholtz Plane", IHP) où les cations perdent leur sphère d'hydratation (ils sont solvatés), et le plan externe de Helmholtz ("Outer Helmholtz Plane", OHP) où les cations conservent leur sphère d'hydratation et sont maintenus immobiles par attraction électrostatique. Dans la couche diffuse (ou de Gouy–Chapman), les cations suivent une distribution de Boltzmann, leur concentration chute de manière exponentielle jusqu'à l'électrolyte libre où la neutralité électrique est respectée [51][52].

Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. En effet, lorsque celle-ci est en mouvement dans un liquide, elle s'entoure d'ions organisés en une « double couche électrique » [53].

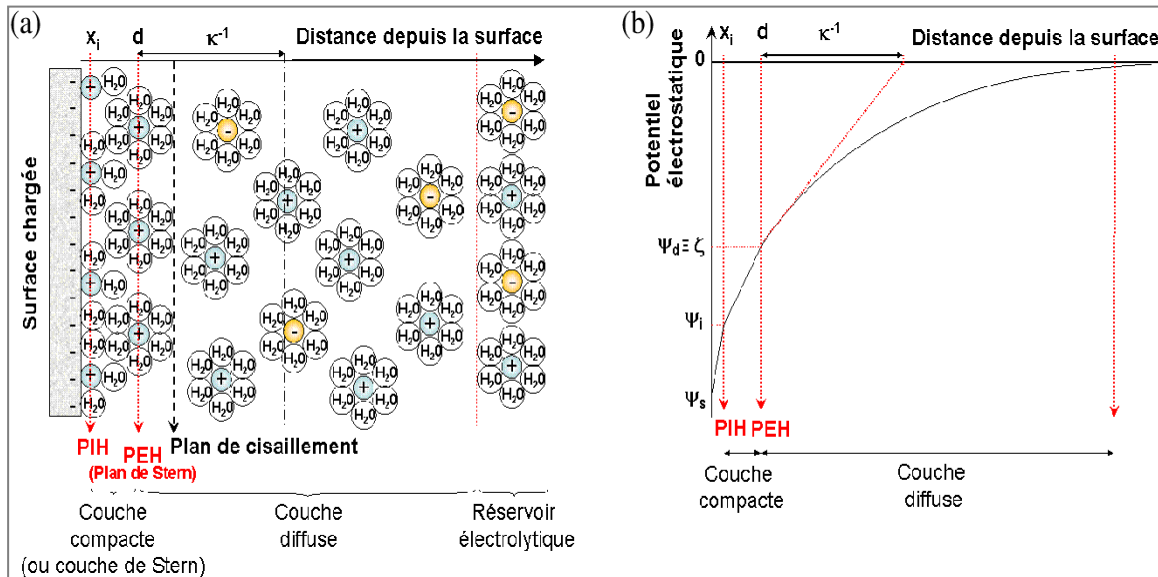


Figure I.4. Représentation schématique de l'interface solide-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique

I.4. Description du phénomène d'adsorption

I.4.1. Généralités

L'adsorption est un phénomène dans lequel un composé est retenu par la surface d'un solide.

On distingue deux types d'adsorption :

- **Adsorption physique (ou physisorption)**

Elle est due à l'existence de charges électriques non neutralisées à la surface, et/ou à l'intérieur de certains minéraux ou colloïdes.

Dans le cas des argiles du type 2/1, des substitutions isomorphiques (Si^{+4} est remplacé par Al^{+3} en position tétraédrique) entraînant l'apparition de charges permanentes sur les surfaces basales de ces minéraux argileux [54]. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface adsorbante s'établit par des forces physiques faibles (forces de Van der Waals, interactions électrostatiques, etc.). La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

- **Adsorption chimique (ou chimisorption)**

La fixation des molécules d'adsorbat sur l'adsorbant se réalise en établissant des liens chimiques, qui peuvent être des liaisons covalentes ou ioniques très fortes.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [55]. Le tableau (I.3) résume les différentes caractéristiques de ces deux types d'adsorption [56].

Tableau I.3. Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption

| Physisorption | Chimisorption |
|---|--|
| Faible interaction : liaison électrostatique, liaison Van der Waals, liaison hydrogène Réaction rapide | Forte interaction : liaison covalente, Liaison de complexation, échange d'ions Réaction lente |
| Favorisée à des faibles températures | Favorisée à des hautes températures |
| Énergie d'activation faible | Énergie d'activation élevée |
| Réversible | Irréversible / difficilement réversible |

I.4.2. Paramètres influençant le processus d'adsorption

Ces paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention des adsorbats. Nous pouvons citer :

Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber.

La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

La structure de l'adsorbant peut jouer un rôle déterminant dans la fixation du substrat, en effet plus la taille est petite de l'adsorbant, plus la surface de contact sera grande ; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention [57] [58].

Nature de l'adsorbat

La nature chimique des molécules de l'adsorbat, leurs formes, leurs concentrations, ainsi que leurs poids moléculaires peuvent influencer sensiblement le processus d'adsorption, en influençant leur disposition sur la surface de l'argile [59].

pH

Paramètre important dans le processus d'adsorption. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH), en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons.

Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [60].

Température

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques lors de l'adsorption [61].

I. 4. 3. Modèles cinétiques d'adsorption

La prédiction de la cinétique d'adsorption est une étape importante dans la conception industrielle des colonnes d'adsorption. La nature du processus d'adsorption dépendra des caractéristiques physiques ou chimiques du système adsorbant et également des conditions expérimentales de ce système.

Les différents modèles cinétiques permettent de prévoir le ou les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption (adsorption à la surface, adsorption par réactions chimiques ou/et par mécanisme de diffusion) et l'étape limitante de ce processus [62].

Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre (le modèle de Lagergren), du pseudo second ordre et ceux issus du modèle diffusionnel, présentés par le tableau (I.4).

Tableau I.4. Modèles cinétiques d'adsorption

| | | | |
|---|---|--|-------------|
| <p>Pseudo-premier ordre</p> $(q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}))$ <p style="text-align: right;">(eq. I. 1)</p> | <p>k_1</p> <p>q_e</p> | <p>Constante de vitesse du modèle de pseudo premier ordre (min^{-1});</p> <p>Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1});</p> | <p>[63]</p> |
| <p>Pseudo-second ordre</p> $(q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t})$ <p style="text-align: right;">(eq. I. 2)</p> | <p>k_2</p> <p>q_e</p> | <p>Constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);</p> <p>Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1});</p> | <p>[64]</p> |
| <p>Diffusion Intra-particulaire</p> $q_t = k_{\text{diff}} t^{0.5} + C$ <p style="text-align: right;">(eq. I. 3)</p> | <p>K_p</p> <p>C</p> | <p>Constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire ($\text{mg (g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$);</p> <p>Épaisseur de la couche limite (mg. g^{-1});</p> | <p>[65]</p> |

I.4.4. Isothermes d'adsorption et leur classification

La relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration résiduelle à l'équilibre (C_e), à une température donnée, est décrite par les isothermes d'adsorption [66].

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques sont proposés pour décrire cette relation $q_e = f(C_e)$, à température constante, tout en se basant sur un ensemble d'hypothèses liées à l'hétérogénéité ou l'homogénéité de la surface adsorbante solide, et à la possibilité d'interaction entre les molécules d'adsorbat [57].

Sur le plan pratique, les isothermes d'adsorption permettent d'évaluer la capacité du matériau adsorbant choisi, ce qui constitue un atout expérimental très utile pour choisir entre différents adsorbants dans des conditions bien déterminées.

La classification des isothermes d'adsorption la plus populaire est celle proposée par Giles et al.[67].

D'après cette classification quatre principaux types d'isothermes peuvent être identifiés selon la forme initiale de la courbe d'isotherme, type **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (I.5) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

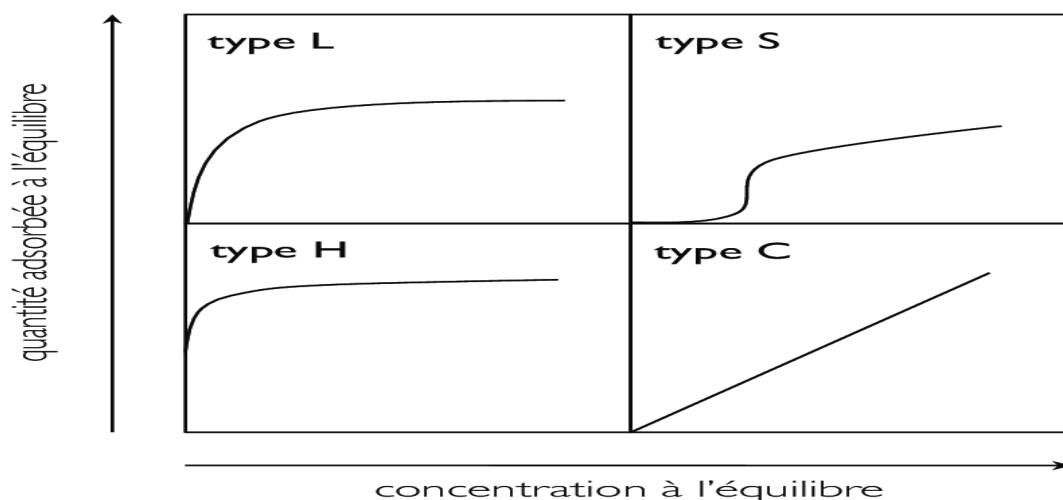


Figure I.5. Principaux types d'isothermes d'adsorption selon Giles et al. [67].

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [68].

- **Classe S**

La courbe a une forme sigmoïdale avec un point d'inflexion. Ce type d'isotherme suggère que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est plus forte que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [69].

- **Classe H**

Cet isotherme est un cas extrême de l'isotherme L où l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est si forte que la pente à l'origine de la courbe est presque verticale (pente infinie) ce qui est thermodynamiquement impossible [66]. Ce type d'isotherme suggère l'adsorption par interactions de type chimique plutôt que physique.

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une affinité constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules du soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [70].

I.4. 5. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche, mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes [71]. Plusieurs modèles sont proposés pour l'étude de l'adsorption. Nous rappellerons dans le tableau (I.5) les principaux modèles des isothermes utilisées.

Tableau I.5. Modèles des isothermes d'adsorption

| Modèles d'isotherme à deux paramètres | | | |
|--|--|--|--|
| <p>Langmuir</p> $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{eq. I. 4})$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{eq. I. 5})$ | <p>q_e C_e q_{\max} K_L R_L</p> | <p>Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹); Concentration de l'adsorbé dans la solution à l'équilibre (mg. L⁻¹); Capacité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹); Constante de Langmuir (L.mg⁻¹); Le facteur de séparation constant sans dimension.</p> | <p style="text-align: right;">[72]</p> |
| <p>Freundlich</p> $q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{eq. I. 6})$ | <p>K_F n C_e</p> | <p>Constante de Freundlich (mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g⁻¹); Intensité d'adsorption; Concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg. L⁻¹);</p> | <p style="text-align: right;">[73]</p> |
| <p>Temkin</p> $q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_0 C_e) \quad (\text{eq. I. 7})$ | <p>R T ΔQ K_0</p> | <p>Constante universelle de gaz parfait (J mol⁻¹ K⁻¹); Température (K); Variation de l'énergie d'adsorption (J mol⁻¹); Constante de Temkin (L mg⁻¹);</p> | <p style="text-align: right;">[74]</p> |
| Modèles d'isotherme à trois paramètres | | | |
| <p>Tôth</p> $q_e = \frac{q_{ts} C_e}{(1/K_T + C_e^{m_T})^{1/m_T}} \quad (\text{eq. I. 8})$ | <p>q_{ts} K_t M_t</p> | <p>Capacité d'adsorption maximale de Toth (mg. g⁻¹); Constante d'équilibre de Tôth; Exposant du modèle de Tôth;</p> | <p style="text-align: right;">[75]</p> |
| <p>Sips</p> $q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{m_S}}{1 + K_S C_e^{m_S}} \quad (\text{eq. I. 9})$ | <p>q_{ms} K_S m_S</p> | <p>Capacité d'adsorption maximale de Sips (mg. g⁻¹); Constante de Sips (L. g⁻¹); Exposant du modèle de Sips;</p> | <p style="text-align: right;">[73]</p> |

I.4.6. Ajustement des modèles par application de la régression non linéaire

La régression non linéaire a pour but d'ajuster un modèle non linéaire à un ensemble de valeurs expérimentales, et ce afin de déterminer la courbe simulée, qui se rapproche le plus de celle des données expérimentales. Dans cette étude, les modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés pour représenter les données expérimentales.

Les paramètres de ces modèles sont estimés en ajustant les modèles mathématiques aux données expérimentales, en utilisant la méthode de régression non linéaire.

Elle est basée sur la minimisation de la distribution de l'erreur entre les données expérimentales et celle prédites par le modèle de l'isotherme [73].

Dans le cadre de cette étude, le meilleur modèle isotherme d'adsorption, représentant les données expérimentales d'adsorption des antibiotiques par l'argile, est déterminé à l'aide de trois fonctions d'erreur. Le choix des fonctions à appliquer est fait à la base d'une recherche bibliographique, elles sont définies comme suit :

1- HYBRID (Composite fractional error function) [76]

$$\frac{100}{N-n} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}{q_{meas}} \right]_i \quad (\text{eq.I.10})$$

2-MPSD (Derivative of Marquardt's percent standard deviation) [76]

$$100 \sqrt{\frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{e,meas} - q_{e,calc})^2}{q_{meas}} \right]_i} \quad (\text{eq.I.11})$$

3-ARE (the average relative error) [77]

$$\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(q_{e,meas} - q_{e,calc})}{q_{meas}} \right|_i \quad (\text{eq.I.12})$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et n est le nombre de paramètres de l'isotherme.

I.4.7. Thermodynamique de l'adsorption

L'étude de l'aspect énergétique de l'adsorption est une étape importante dans l'investigation du phénomène d'adsorption.

D'une manière générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°). Cette variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système [78].

Au cours du processus d'adsorption où la molécule d'adsorbat se rapproche de la surface solide adsorbante, l'énergie de celle-ci subit une variation qui tend à minimiser son énergie [79].

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface, (eq .I.13).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{eq.I.13})$$

Où :

ΔG° (kJ. mol⁻¹) : Énergie libre de Gibbs standard.

ΔH° (kJ. mol⁻¹) : Variation de l'enthalpie standard.

ΔS° (kJ. K⁻¹.mol⁻¹) : Variation de l'entropie standard.

La détermination des grandeurs énergétiques de l'équation (I.13) permet de procurer plusieurs informations sur la réaction d'adsorption étudiée (mécanisme, faisabilité, effet de température sur l'adsorption, etc.).

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est donc que l'énergie libre soit ($\Delta G^\circ < 0$).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) [80].

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ. mol⁻¹, cependant, pour la chimisorption, elle est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ.mol⁻¹ [68].

Une valeur plus négative de ΔG° obtenue en augmentant la température du système, implique une amélioration des forces motrices à des températures relativement élevées [81][82]. ΔG° peut également être déterminée à partir des valeurs de la constante de Langmuir, obtenues pour chaque température étudiée selon l'équation de Gibbs (eq.I.14):

$$\Delta G^\circ = - RT \text{Ln}(k_c \cdot \rho) \quad (\text{eq.I.14})$$

La constante d'équilibre k_c est déterminée pour chaque température avec l'équation (I.15) :

$$k_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{eq.I.15})$$

La relation thermodynamique de ΔG° (eq.I.13) associée à la relation de Gibbs (eq.I.14), permet d'aboutir à l'équation Vant'Hoff (eq.I.16) [83] :

$$\text{Ln}(k_c \rho) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{eq.I.16})$$

Où :

R (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹) : Constante des gaz parfaits ;

T (K) : Température ;

I.5.Méthodologie des plans d'expériences

La méthode d'expérimentation choisie doit faciliter l'interprétation des résultats. Elle doit également minimiser le nombre des essais sans toutefois sacrifier la qualité. La théorie des plans d'expériences assure les conditions pour lesquelles on obtient la meilleure précision possible avec le minimum d'essais.

On a donc le maximum d'efficacité avec le minimum d'expériences et par conséquent le coût minimum.

Comment peut-on choisir ces expériences pour :

- ✓ Arriver rapidement aux meilleurs résultats possibles,
- ✓ Éviter de réaliser des expériences inutiles,
- ✓ Obtenir la meilleure précision possible sur les résultats,
- ✓ Permettre d'avancer à coup sûr,
- ✓ Établir la modélisation du phénomène étudié,
- ✓ Découvrir la solution optimale.

I.5.1. Principe de la méthodologie des plans d'expériences

De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherchera à déterminer et à établir les liens existants entre deux types de variables :

- **La réponse** : grandeur physique étudiée ;
- **Les facteurs** : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées influencer sur les variations de la réponse.

Plus précisément, elle vise aussi bien à comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs, que les facteurs entre eux. Pour cela, la solution proposée consiste dans tous les cas à établir un modèle, exprimant la réponse en fonction des facteurs.

I.5.2. Surface de réponse

La première étape de cette démarche consiste à bien décrire le problème. La construction du plan dépend étroitement de l'objectif visé. Il est également nécessaire de définir les réponses caractérisant l'objectif de façon précise.

Elles doivent être aussi exprimées sous forme quantitative afin de permettre l'utilisation des méthodes d'analyses statistiques, telles que l'analyse de la variance ou de régression.

Ces dernières s'appuient sur des données exclusivement quantitatives et dont les hypothèses sont généralement admises lors de la mise en œuvre d'un plan expérimental [84].

La surface de réponse est une surface sur laquelle est localisé l'ensemble des réponses correspondant à l'ensemble de tous les points du domaine d'étude (figure I.6).

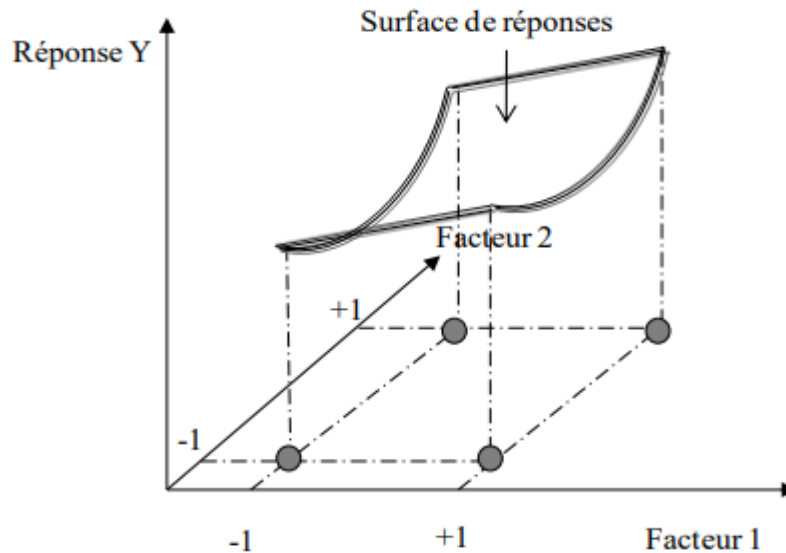


Figure I.6. Représentation graphique d'une surface de réponse

Pour une bonne planification expérimentale, il faut positionner judicieusement les essais au sein du domaine d'étude afin de pouvoir modéliser en un nombre réduit d'expériences la surface expérimentale étudiée. Pour ce faire, il faut déterminer le plan expérimental le plus approprié dont le choix repose sur le type de modèle qui va être utilisé pour estimer la surface expérimentale.

I.5.3. Plan de Doehlert

La principale caractéristique du plan de Doehlert est la répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental. En effet, ils sont situés à la même distance du centre du domaine expérimental. Pour un plan à deux facteurs, les points expérimentaux se trouvent sur un cercle trigonométrique.

Le domaine expérimental est donc un hexagone régulier. La figure I.7 (a) montre les niveaux d'un plan de Doehlert à deux facteurs avec un modèle du second degré et la figure I.7 (b), le plan de Doehlert à trois facteurs [84].

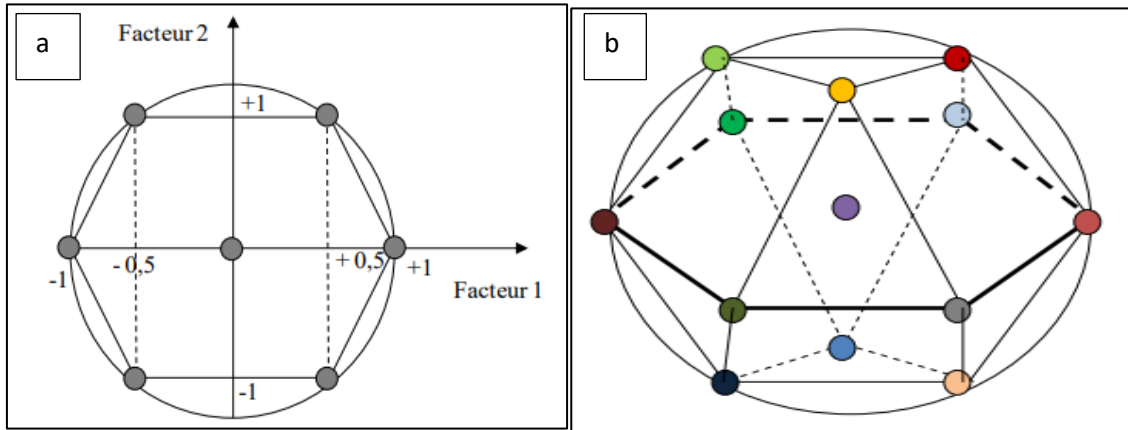


Figure I.7. Représentation des points du plan Doehlert pour a) deux facteurs b) trois facteurs

Il existe plusieurs fonctions mathématiques pour modéliser la réponse mais le polynôme est le plus utilisé. Le modèle est appelé modèle à priori ou modèle postulé. Il est obtenu à partir du dérivé du développement limité de Taylor [85].

Le plan de Doehlert peut être représenté par un modèle polynomial quadratique du second degré (équation I.17).

$$\hat{Y}_e = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (\text{eq. I.17})$$

Où Y_e est la réponse, b_0 est une constante (moyenne), b_i sont les coefficients linéaires, b_{ij} sont les coefficients d'interaction, b_{ii} sont les coefficients quadratiques, x_i et x_j sont les valeurs des variables codées.

Chaque paramètre peut être exprimé à la fois en valeur codée et en valeur réelle. Il est à noter que le choix du nombre de niveaux de paramètres est lié aux informations disponibles sur les facteurs importants ou problématiques.

I.5.4. Analyse et validation des modèles préétablis

L'objectif principal des tests statistiques est de réaliser une analyse plus complète des résultats obtenus.

I.5.4.1. Test de Student

Dans une étude de modélisation, l'importance de chaque paramètre est évaluée avec un test statistique « test de Student ». Il s'agit de calculer le rapport entre le coefficient et son écart type pour déterminer la significativité du coefficient dans un modèle proposé.

I.5.4.2. Analyse de la variance

L'intérêt de l'ANOVA est de tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse.

Test de Fisher

Le test de Fisher, ou test F, est un test d'hypothèse statistique qui permet de comparer deux variances sous forme de rapport, la valeur de ce rapport est ensuite comparée à une valeur critique déterminée à partir de la table de Fisher Snedecor, pour un risque « α » fixé par l'utilisateur. On calcule alors le ratio suivant, pour le facteur considéré :

$$F_{\text{obs}} = \frac{\text{SCE}}{\sigma^2} \quad (\text{eq.I.18})$$

Si le rapport F_{obs} est inférieur à la valeur critique on accepte l'hypothèse H_0 (hypothèse nulle) où la régression n'est pas significative ; sinon on accepte l'hypothèse H_1 (hypothèse d'alternative) donc la régression est significative disponibles sur les facteurs importants ou problématiques.

I.6. Conclusion

Ce chapitre a trait aux deux aspects suivants, l'adsorption comme phénomène et procédés de traitement et les argiles, comme support d'adsorption. De point de vue notions de base, nécessaires à la compréhension des phénomènes liés à l'adsorption, l'essentiel est présenté, à savoir les cinétiques, les isothermes, la thermodynamique, etc. En ce qui concerne les argiles, leur diversité, disponibilité, capacité d'adsorption et de traitement des eaux polluées par divers types de contaminants, sont tous des atouts et des avantages (présentées dans ce chapitre), motivant leur utilisation comme adsorbant dans ce travail.

La méthodologie des plans d'expérience est une étape importante dans le domaine des sciences expérimentales. Eu égard à ces avantages, le plan de Doehlert a été choisi dans la présente étude en tant qu'outil mathématique de type surface de réponses, et ce dans l'objectif de modéliser les conditions opératoires et puis déterminer l'optimum. Les tests statistiques tels que Student, ANOVA et Fischer sont des moyens pour valider les résultats de ce plan.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Le choix d'un adsorbant dépend d'un certain nombre de critères, à commencer par la capacité d'adsorption, le degré de sélectivité souhaité, les propriétés mécaniques et thermiques, et bien sûr le prix de l'adsorbant.

La détermination de la nature et les propriétés superficielles de l'adsorbant, constituent un préalable à son utilisation.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, dans la première partie nous allons présenter les techniques de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser l'argile utilisée. Dans la seconde partie, nous allons présenter le protocole expérimental de l'adsorption de polluant d'origine pharmaceutique (Ciprofloxacine) que nous avons réalisé.

II.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile naturelle

L'argile, qui fait l'objet de ce travail, provient de l'est de l'Algérie, et prélevée de gisement de Hammam N'bails (Guelma).

C'est une argile de couleur grise, riche en smectite-illite, et elle est utilisée dans ce travail à l'état brut sans aucun traitement.

La caractérisation de l'argile nécessite une fraction relativement pure pour obtenir des résultats relativement précis.

Il faut éliminer les impuretés liées à la fraction argileuse, pour cela, on procède à une sédimentation naturelle (24 heures), et la récupération du surnageant qui contient la fraction argileuse.

Plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse sont appliquées sur l'argile brute afin de caractériser au mieux ce matériau, nous citerons en particulier :

- La fluorescence X pour la composition chimique ;
- La diffraction des rayons X pour les différentes phases cristallines présentes ;
- La surface spécifique, la granulométrie et la porosité ainsi que la capacité d'échange cationique (CEC) ;
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour identifier les différents groupements de la surface ;
- Le pH à charge nulle pour identifier la nature ionique de la surface.

II.2.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (WD-XRF) est une technique d'analyse non destructive.

Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du $\mu\text{g/g}$, car le spectre de fluorescence X obtenu dépend très peu de l'arrangement chimique des éléments. Son domaine d'investigation s'étend du Bore ($N=5$) à l'Uranium ($N=92$).

Les mesures sont effectuées avec un spectromètre séquentiel à dispersion de longueurs d'ondes « MAGIXpro », avec un tube à fenêtre frontale (anode Rh). L'instrument est piloté par un micro-ordinateur qui supporte également le logiciel d'analyse.

II.2.2. Composition minéralogique par la Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline.

Elle est indispensable à l'identification des minéraux argileux, des argiles naturelles, ainsi que des minéraux « impuretés » associés.

Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. L'analyse minéralogique du sédiment total et de la fraction argileuse a été réalisée au niveau du laboratoire de « Argiles, Géochimie, et environnements sédimentaires » de l'université de Liège (Belgique).

Pour la minéralogie des argiles, des particules orientées sur la plaque en verre ont été préparées à partir de la fraction $< 2 \mu\text{m}$, obtenue par la suspension en eau distillée de 1 - 2 g de sédiment brut tamisé à $63 \mu\text{m}$ [86].

Les prétraitements nécessaires sont réalisés en fonction de l'analyse du sédiment total, ça dépend de la présence de carbonates (attaque par HCl), la présence de sulfates (l'eau chaude pour éliminer le gypse) et la présence de matière organique (attaque H_2O_2).

Après les prétraitements éventuels, la fraction argileuse (particules $< 2 \mu\text{m}$) est prélevée de suspension en enfonçant la pipette jusqu'au trait noir de pilulier (le 1er cm de solution ne contient plus que des particules $< 2 \mu\text{m}$ selon la Loi de Stokes) et déposée délicatement sur une plaque en verre (lame) et séchée à une température ambiante durant 24 h.

II.2.3. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul.

C'est un spectroscope de la marque Perkin Elmer, type Spectrum One accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données. Sa gamme spectrale s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} en réflexion avec une résolution de 2 cm^{-1} .

II.2.4. Observation par MEB (Microscopie électronique à balayage)

D'une manière générale, la microscopie électronique à balayage (MEB) occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux.

Les morphologies de l'argile à l'état brut sont examinées en utilisant une microscopie électronique de balayage, Model Quanta 650 (FEI).

II.2.5. Mesures texturales (Méthode BET)

Cette technique est basée sur l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C).

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000.

II.2.6. Capacité d'Échange Cationique (CEC)

La capacité d'échange ionique est liée principalement aux substitutions isomorphiques et aux phénomènes de bordure qui se produisent suite à l'hydrolyse des liaisons Si-OH et Al-OH. Dans ce cas, le pH joue un rôle très important.

A pH faible, les ions H^+ se lient davantage par rapport à OH^- , ainsi une charge positive se développe. Dans ces conditions, les argiles se caractérisent par une capacité d'échange anionique (CEA).

A pH basique, les fonctions silanols et aluminols se déprotonent et donnent naissance au développement d'une charge négative à la surface. Les argiles se caractérisent alors par une capacité d'échange cationique (CEC).

La mesure de la capacité d'échange cationique des argiles est importante, car elle permet la prédiction du mécanisme d'adsorption des molécules cationiques.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la CEC. Dans ce travail, on a utilisé la méthode du cobalthexamine [87].

Cette méthode consiste à mesurer par colorimétrie la concentration des ions cobalthexamine restant dans le surnageant après adsorption par les argiles en utilisant la spectrométrie UV/ visible. On a mis en contact 100 mg d'argile avec 25 mL de solution 5.10^{-3} M en ion cobalthexamine.

Les suspensions sont agitées pendant 2h à l'aide d'un agitateur rotatif puis centrifugées et filtrées à travers une membrane de porosité égale à $0,45 \mu\text{m}$. Les filtrats récupérés sont analysés par spectrophotométrie visible ($\lambda = 476 \text{ nm}$).

La quantité retenue de cobalthexamine est déterminée par la différence entre la concentration initiale et la concentration finale. La CEC est exprimée en meq/100g d'argile. Un milliéquivalent (még) équivaut à la charge d'une millimole de cations adsorbés.

Dans le système international, cette unité est remplacée par le mole.kg⁻¹ (100 meq/ 100 g = 1 mole.kg⁻¹).

$$\text{CEC} = (C_i - C_f) * \left(\frac{V}{m}\right) * 100 \quad (\text{eq.II.1})$$

Avec :

CEC exprimée en meq/100 g matériau ;

C_i : Concentration initiale exprimée en normalité = 0,005 (5mmol. L⁻¹) ;

C_f : Concentration finale (déterminée à partir de l'absorbance à 473 nm) ;

V : Volume de solution (mL) ;

m : Masse d'échantillon en (g).

II.2.7. Zétamétrie

Le potentiel électrocinétique zêta (ζ) correspondant au potentiel mesuré à l'interface entre la couche compacte de Stern et la couche diffuse. Il est assimilé à la charge de surface des particules.

Le potentiel zêta (ξ) des particules d'argiles permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption des colorants textiles.

Les dispersions argileuses sont d'abord agitées pour quelques minutes et leur pH est ajusté à partir de la valeur initiale ($\approx 7,5$) à une valeur désirée dans l'intervalle (1-9) par ajout de quantité bien déterminée de HCl ou de NaOH.

Cette grandeur est mesurée à l'aide d'un zétamètre de marque Zetasizer 2000. Ces mesures sont effectuées en absence d'électrolyte, puisque nos études visent à examiner l'effet du pH plutôt que celui du sel sur la mobilité électrophorétique des particules d'argile.

II.3. Partie expérimentale

II.3.1. Polluant étudié

Le polluant étudié est la ciprofloxacine (CIP), l'un des antibiotiques de la classe des fluoroquinolones largement utilisés dans le traitement des systèmes urinaire, digestif et respiratoire avec de bons résultats.

Les principales caractéristiques de ce polluant sont regroupées dans le tableau (II.1). La structure développée du "Ciprofloxacine" est donnée par la figure (II.1).

Tableau II.1. Propriétés physicochimiques de la ciprofloxacine

| Propriétés | Ciprofloxacine (CIP) |
|--------------------------------------|--|
| Nom chimique | Acide 1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-yl-quinoline-3-carboxylique |
| Formule chimique | $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ |
| Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) | 331,34 |
| λ_{max} | 275nm |
| pka | $pK_{a1} = 5,9$ $pK_{a2} = 8,9$ |

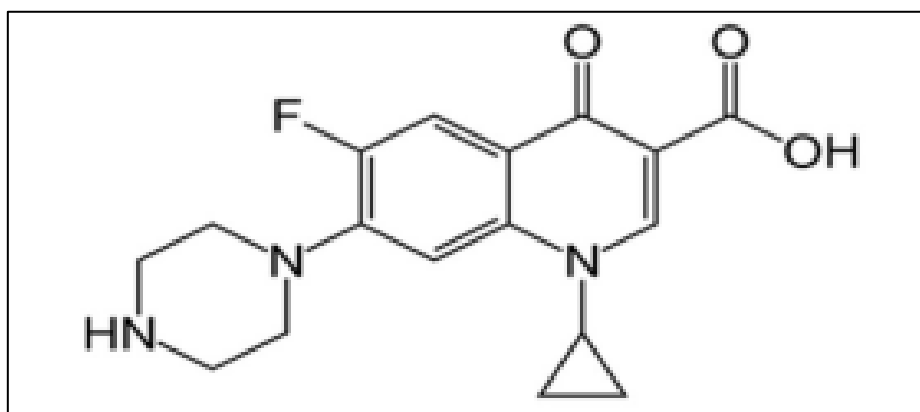


Figure II.1. Structure du l'antibiotique Ciprofloxacine (CIP).

II.3.2. Protocole expérimental

L'étude est menée à l'échelle de laboratoire, en phase liquide, dans une cuve agitée, fonctionnant en batch.

Il s'agit d'un réacteur à double enveloppe, de volume de 250mL maintenu à température constante, et muni d'un agitateur magnétique. Une masse connue de l'argile est ajoutée soigneusement dans 100 mL de la solution de CIP.

Avant chaque expérience, le pH de la solution est ajusté à la valeur désirée du pH (acide ou basique), en ajoutant, selon le cas, du HCl ou de la NaOH à 0,1M.

Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration de l'antibiotique restant en solution. Des échantillons de 5 mL sont prélevés, puis centrifugés pendant un temps de 30 minutes, à une vitesse de 30000 (tr.min⁻¹).

La concentration résiduelle de la solution en CIP est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage. Les mesures de l'absorbance sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (UV-1700 PharmaSpec) à une longueur d'onde (λ max = 275 nm) déjà déterminée et à partir de l'absorbance lue, la concentration est déduite à partir de la courbe d'étalonnage ainsi déterminé.

Le rendement d'élimination de l'antibiotique est calculé selon l'équation (eq.II.2)

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (\text{eq.II.2})$$

C_0 : Concentration initial de l'antibiotique en mg. L⁻¹.

C_t : Concentration de l'antibiotique à l'instant t en mg. L⁻¹.

La quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant est déterminée par la relation (eq.II.3) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (\text{eq.II.3})$$

q_t (mg.g⁻¹) : Quantité adsorbée de l'antibiotique sur l'adsorbant.

C_0 et C_t (mg.L⁻¹) : Concentrations initiale et instantanée de l'antibiotique.

V (L) : Volume de la solution.

m (g) : Masse de l'adsorbant utilisé.

II.3.3. Application du plan de Doehlert

La modélisation mathématique ainsi que l’optimisation des paramètres expérimentaux ont été réalisées à l’aide d’un plan d’expériences de type surface de réponse, le « plan de Doehlert ».

Le nombre d’expériences requises (N) est donné par $N = k^2 + k + N_0$, où k est le nombre de facteurs et N_0 est le nombre de points centraux.

Réplique au niveau central des facteurs effectuée pour valider le modèle au moyen d'une estimation de la variance expérimentale.

Les expériences sont effectuées au moins deux fois, si nécessaire, des expériences supplémentaires sont effectuées.

Lorsque trois (03) variables sont pris en compte, 13 expériences sont requises. Les trois paramètres sélectionnés sont la concentration du polluant $[CIP]_0$ (X_1), la masse d’argile (X_2), le pH (X_3). Ces domaines de variation des variables sont fixés à la suite d’expériences préliminaires effectuées.

Tableau II.2. Matrice du plan de Doehlert, les valeurs centrales réduit et réelles pour chaque essai.

| Essais | [CIP] ₀ (mg.L ⁻¹) X ₁ | | La dose de l’argile (g.L ⁻¹) X ₂ | | pH de la solution X ₃ | |
|--------|---|---------------|---|---------------|-------------------------------------|---------------|
| | Valeur codée | Valeur réelle | Valeur codée | Valeur réelle | Valeur codée | Valeur réelle |
| 1 | 0,000 | 87,50 | 0,000 | 6,00 | 0,000 | 6 |
| 2 | +1,000 | 150,00 | 0,000 | 6,00 | 0,000 | 6 |
| 3 | +0,500 | 118,75 | +0,866 | 10,00 | 0,000 | 6 |
| 4 | -0,500 | 56,25 | +0,866 | 10,00 | 0,000 | 6 |
| 5 | -1,000 | 25,00 | 0,000 | 6,00 | 0,000 | 6 |
| 6 | -0,500 | 56,25 | -0,866 | 2,00 | 0,000 | 6 |
| 7 | +0,500 | 118,75 | -0,866 | 2,00 | 0,000 | 6 |
| 8 | +0,500 | 118,75 | +0,289 | 7,33 | +0,816 | 9 |
| 9 | -0,500 | 56,25 | +0,289 | 7,33 | +0,816 | 9 |
| 10 | 0,000 | 87,50 | -0,577 | 3,33 | +0,816 | 9 |
| 11 | +0,500 | 118,75 | -0,289 | 4,66 | -0,816 | 3 |
| 12 | -0,500 | 56,25 | -0,289 | 4,66 | -0,816 | 3 |
| 13 | 0,000 | 87,50 | +0,577 | 8,66 | -0,816 | 3 |

II.3.4. Analyse statistique

Les résultats du plan de Doehlert appliqué pour le procédé d'adsorption sont analysés statistiquement, en utilisant l'analyse de la variance « ANOVA » avec le logiciel JMP.

Un modèle polynomial quadratique (voir eq I.17) est proposé à partir de l'ajustement des données expérimentales.

L'analyse de la variance « ANOVA » sont utilisés pour valider l'ajustement du modèle.

II.3.5. Étude paramétrique en fonction du temps

Dans cette partie, l'effet de chaque paramètre sur le rendement d'élimination de l'antibiotique ciprofloxacine et la capacité d'adsorption de l'argile naturelle, est étudié en fonction du temps.

Les résultats de cette partie serviront aussi pour l'étude cinétique, l'étude des isothermes et l'étude thermodynamique.

II.3.5.1. Effet de pH

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du CIP sur l'argile, il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption, et d'essayer d'expliquer le comportement de cet antibiotique dans les différents milieux (acide, neutre et basique).

La solution ajustée au pH voulu, par l'ajout des solutions de NaOH ou HCl à (0,1M). Les autres paramètres sont fixés à des valeurs optimales obtenues lors de l'étude d'optimisation.

II.3.5.2. Effet de la concentration initiale du CIP

L'effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination est étudié en fixant les autres paramètres (dose de l'argile à 2g.L^{-1} , la température à 20°C et le pH à 6,5).

Les concentrations choisies sont (50,100,150,200,250,300,350 mg.L^{-1}). Des cinétiques sont réalisées pour chaque concentration, et la quantité de polluant adsorbé (q_t) est déterminé avec l'équation (eq II.2).

II.3.5.3. Effet de la température

L'adsorption est un processus, qui peut être exothermique ou endothermique. La température est un paramètre important, qui peut être pris en considération dans le processus d'adsorption.

Elle a deux effets importants :

- Augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe, et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Augmentation aussi de la solubilité de l'adsorbat.

À cet effet, nous avons suivi l'influence de la température sur l'adsorption du CIP sur l'argile brute. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences sont réalisées à différentes températures (15 ; 20 ; 30 ; 40 °C), avec une masse constante de l'argile brute $m = 0,2\text{g}$, un volume 100 mL de la solution du ciprofloxacine de concentration 150 mg. L^{-1} .

II.3.5.4. Effet de la force ionique

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption des antibiotiques, donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption [88].

On ajoute aux solutions de 150 mg. L^{-1} du CIP des concentrations croissantes de NaCl (0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 5 g.L^{-1}), mise en contact avec 2g.L^{-1} de l'argile naturelle, maintenues en agitation pendant 60 min à une température ambiante de 20°C.

II.3.6. Étude cinétique de l'adsorption du CIP sur l'argile

L'étude cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale du phénomène d'adsorption, car elle fournit des informations sur la vitesse d'adsorption et le mécanisme qui le contrôle.

Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques dont la grande majorité se base sur des schémas réactionnels de premier-ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de l'adsorbat fixée.

Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela nous avons adopté les modèles de cinétique suivants :

- Modèle de Pseudo-premier-ordre.
- Modèle de Pseudo-second-ordre.
- Modèle de diffusion intra granulaire.

Ces équations cinétiques sont déjà décrites dans le chapitre I.

II.3.7. Isothermes d'adsorption

Dans le cadre de ce travail, différents modèles mathématiques sont proposés pour représenter l'équilibre d'adsorption du bleu de Ciprofloxacin sur l'argile naturelle étudiée, il s'agit des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et t^oth.

II.4. Conclusion

L'utilisation d'un matériau argileux comme adsorbant exige la maîtrise de ses propriétés physiques, chimiques, minéralogiques. Le contenu de ce chapitre a permis de présenter les différentes techniques de caractérisation.

Les propriétés physico-chimiques du polluant ciblé et le protocole expérimental suivie sont présentés. Plusieurs objectifs ont été fixés, ce qui a généré une grande variété en termes de méthodologie expérimentales.

L'élimination du polluant étudié est suivie avec la méthode analytique, à savoir l'analyse des concentrations résiduelles avec le spectrophotomètre-UV.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption d'un antibiotique, le Ciprofloxacine (CIP), en solution aqueuse sur l'argile en mode discontinue (batch).

Au début, une étude cinétique a été réalisée afin de quantifier le temps nécessaire de mise en équilibre.

Le processus d'optimisation des paramètres est une étape importante dans l'étude de l'efficacité d'élimination. Pour ce faire, le plan de Doehlert, considéré comme une méthode de surface de réponse, est appliquée.

Deux objectifs principaux sont visés :

1. Établir un modèle de régression rassemblant les principales variables opérationnelles (facteurs).
2. Étudier les facteurs influençant l'adsorption afin d'optimiser l'efficacité de l'argile dans l'élimination de CIP.

Ensuite, afin d'accéder à la capacité ultime d'adsorption, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption qui ont été ensuite modélisés.

Après, trois modèles cinétiques ont été aussi appliqués : pseudo-premier-ordre, pseudo-second ordre et celui de la diffusion intraparticulaire.

Enfin, une étude thermodynamique a été abordée afin de quantifier l'aspect énergétique des interactions adsorbant/adsorbat.

III.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile

III.2.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

Les analyses chimiques permettent de connaître la composition du matériau, de déterminer, d'une part les impuretés et les oxydes naturellement associés, et d'autre part la nature des cations interfoliaires. Les résultats de l'analyse de l'argile sont représentés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Analyse chimique de l'argile brute (% en poids).

| Composant et le pourcentage% en poids | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|--------|------------------|
| B ₂ O ₃ | CO ₂ | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Cl | K ₂ O | CaO | TiO ₂ |
| 2,6 | 18,2 | 0,240 | 5,233 | 11,101 | 32,248 | 0,163 | 0,322 | 0,032 | 1,553 | 22,175 | 0,528 |
| V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | MnO | Fe ₂ O ₃ | ZnO | As ₂ O ₃ | Rb ₂ O | SrO | Sb ₂ O ₃ | BaO | PbO | |
| 0,018 | 0,024 | 0,061 | 4,286 | 0,392 | 0,017 | 0,013 | 0,343 | 0,134 | 0,040 | 0,224 | |

La silice, l'alumine et la chaux sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'argile. Le rapport silice/alumine ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) est égal à **2,9**. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre (supérieure à 30%).

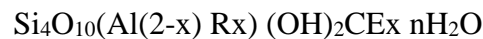
Les teneurs en CaO et CO_2 sont aussi élevées, >20% et 18 %, respectivement, puis MgO avec plus de 5%.

Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

Ces éléments suggèrent aussi la présence de calcite, de CaCO_3 , et de dolomite, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$.

L'analyse chimique de l'échantillon de l'argile brute montre aussi une teneur en trioxyde de soufre SO_3 due à la présence de gypse. Notons aussi la présence de l'oxyde de fer (>4 %), d'après la littérature, le fer peut se trouver sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite ($\text{FeOO}\alpha\text{H}$), et/ou d'oxydes tels que l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$) et la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$) [89][90].

La formule chimique proposée pour l'argile utilisée est :



Où CE sont les cations échangeables et R, représente le magnésium.

On trouve de très nombreuses variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents.

L'analyse minéralogique de la fraction totale de l'échantillon montre que l'argile comporte, outre les minéraux des argiles (Figure III.1), des minéraux non argileux présentés essentiellement par de la calcite, dolomite, microcline et du quartz.

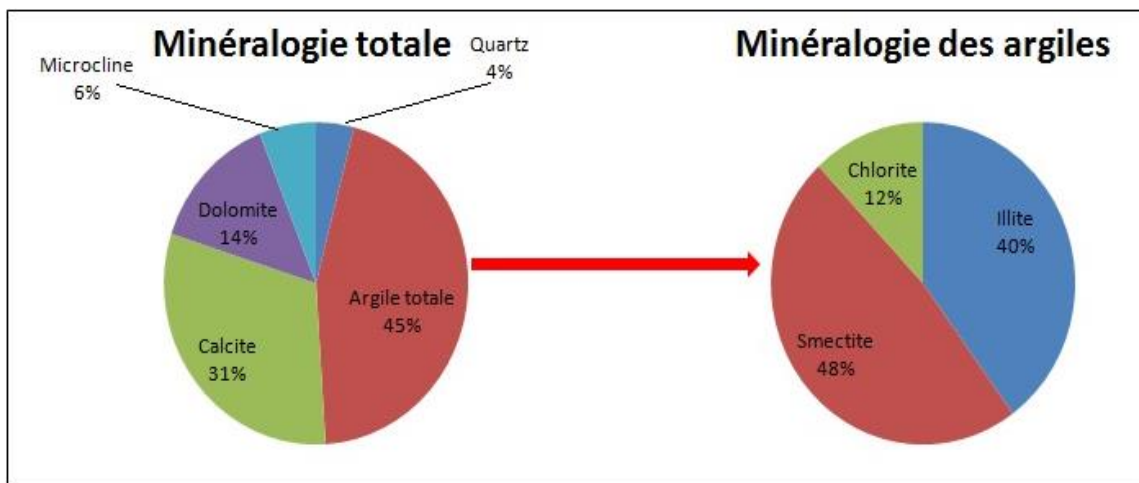


Figure III.1. Identification qualitative de l'argile.

L'identification qualitative des minéraux argileux est réalisée à partir de la superposition des trois spectres (Figure III.2) acquises des procédures (spectre N, spectre EG et spectre H).

Elle est basée sur la position relative et la réflexion spécifique de l'intensité du pic : la fraction illite est identifiée à une intensité de 10 Å en condition naturelle (N passages) ; il ne change pas dans les cycles EG et après chauffage (cycles H).

Les chlorites sont identifiés à une intensité de 7,15 Å dans les conditions naturelle (N passages), ils ne changent pas sur les passes EG et H. Les smectites sont identifiées à une intensité de 15,4 Å dans des conditions naturelles, à une intensité de 17 Å dans le cycle EG et à une intensité de 10 Å en cycles H.

Les résultats de l'analyse minéralogique des échantillons montrent la présence de smectite, illite et chlorite avec un pourcentage de 48, 40 et 12%, respectivement.

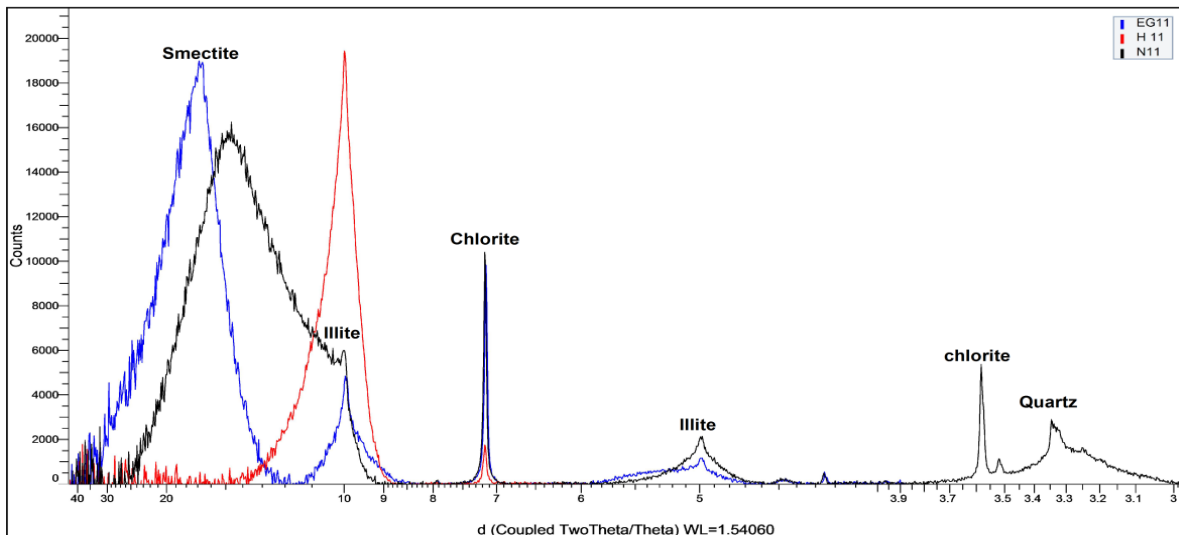


Figure III.2. Diffractogramme de l'argile brute.

III.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le but est de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ce solide. Le spectre IR de l'argile brute utilisée (Figure III.3) est caractérisé par deux zones de vibrations distinctes, des vibrations de valence et des vibrations de déformation.

La bande de vibration de valence, située vers 3623 cm^{-1} , correspond au groupement (OH), auxquelles s'associent les bandes de vibration de déformation vers 3389 et 1625 cm^{-1} de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires liées aux groupements Si-O du réseau argileux [91].

Les bandes de vibration d'élongation, vers 1436, 873 et 713 cm^{-1} , correspondent à la calcite [93]. Le spectre présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} .

Cette bande est centrée vers 1030 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence d'ions trivalents (Al^{3+}), en sites tétraédriques, substitués au silicium et aux ions ferriques, en sites octaédriques [91].

Une bande de vibration de valence vers 3623 cm^{-1} est une autre déformation vers 945 cm^{-1} , propre aux groupements Al-OH, ce qui confirme le caractère dioctaédrique et plus précisément qu'il s'agit d'une sméctite dioctaédrique [92].

Les bandes de vibrations de déformation vers 469 et 523 cm^{-1} correspondent respectivement aux groupements Si-O-Mg et Si-O-Al (octaédral), l'apparition de ces bandes justifiant la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans les sites octaédriques [91].

Le spectre présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 1030 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100 cm^{-1} .

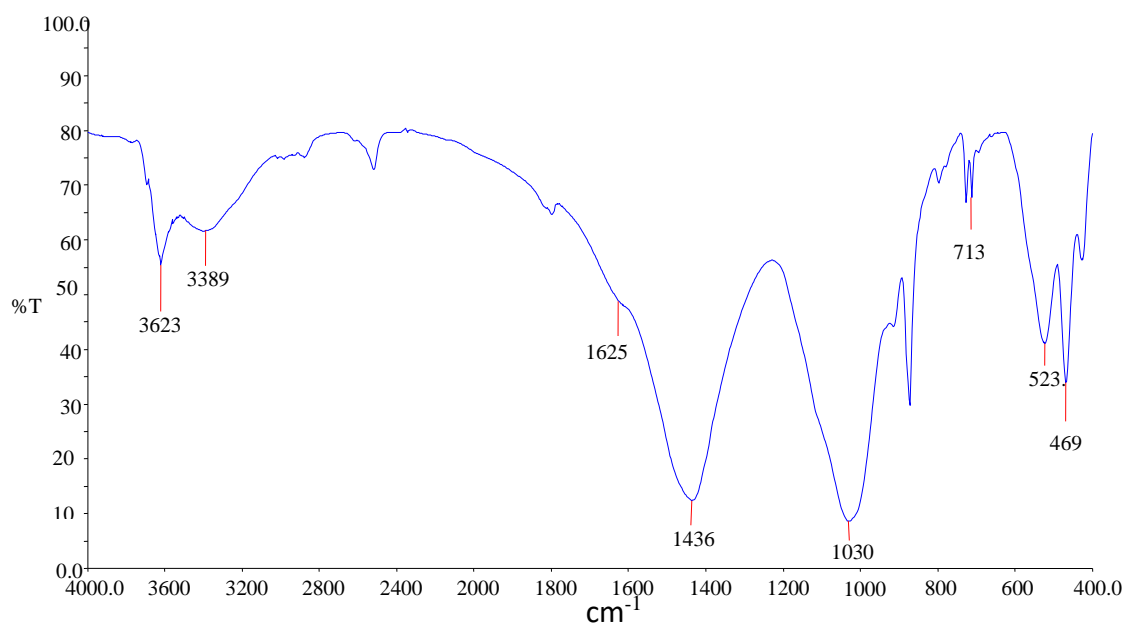


Figure III.3. Spectre infrarouge de l'argile.

III.2.3. Observation par MEB (Microscopie électronique à balayage)

Les observations de la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) de l'argile brute, au MEB (figure III.4), révèlent la prédominance de particules exhibant une microstructure pétaloïdes caractéristique des minéraux argileux smectites [92].

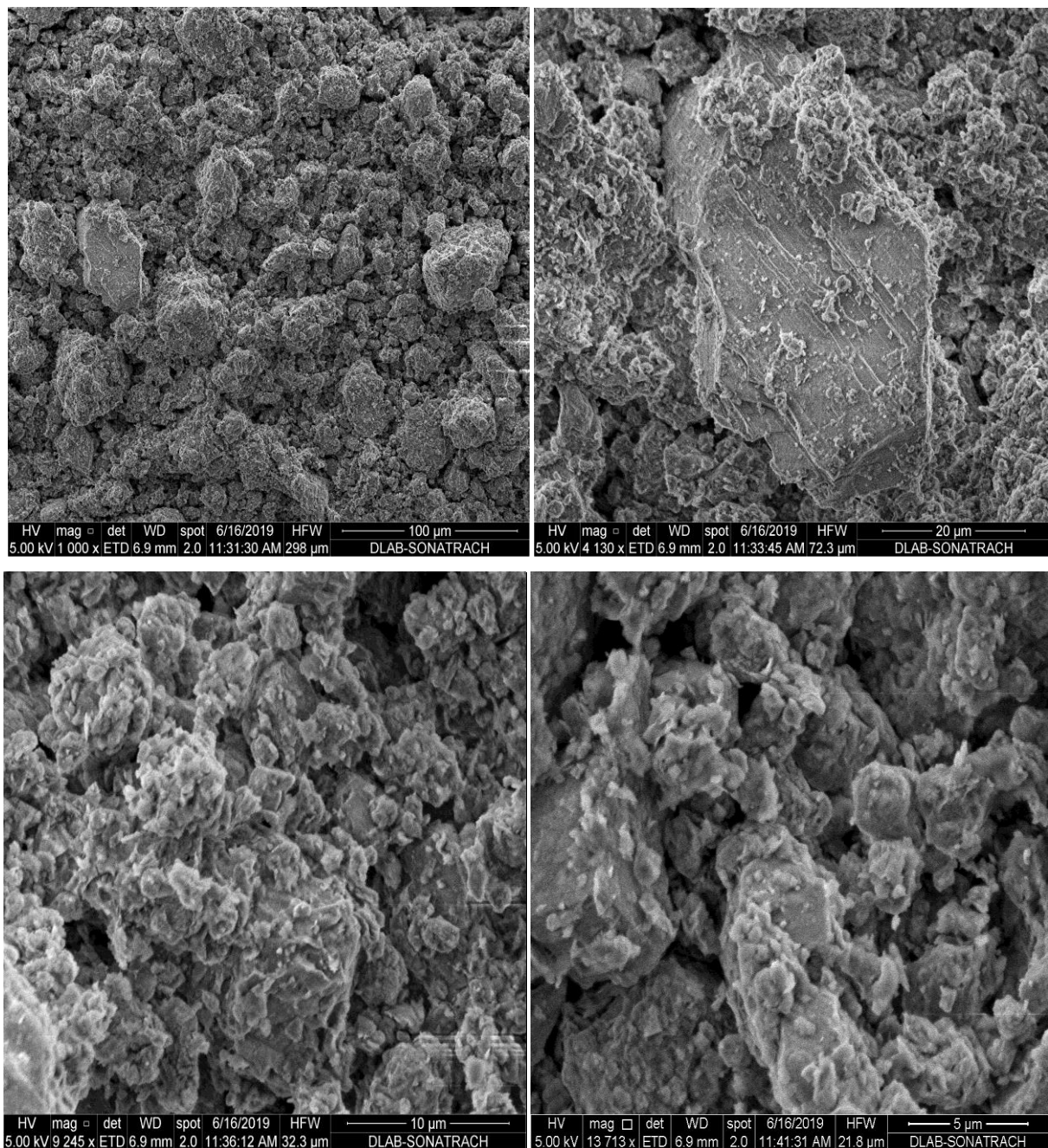


Figure III.4. Clichés MEB de l'argile brute

L'image au microscope électronique à balayage présente des agrégats de grains de l'argile sous forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores.

Pour un grossissement plus élevé (5 μ m) (figure III.4), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière ; ceci confirme la composition hétérogène de notre argile révélée par le DRX (sméctite + illite + quartz).

III.2.4. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique (S_{BET}), ainsi que les autres paramètres caractéristiques sont regroupées dans le tableau (III.2).

Tableau III.2. Adsorption d'azote sur l'argile.

| Grandeurs | Argile |
|--|--------|
| Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹) | 73 |
| Surface spécifique Langmuir (m ² .g ⁻¹) | 113 |
| Surface spécifique externe (m ² .g ⁻¹) | 58 |
| Diamètres des pores par adsorption BJH (A°) | 64 |

III.2.5. Capacité d'Échange Cationique (CEC)

La valeur de CEC trouvée pour l'argile utilisée est 96,0 meq/100g, cette valeur est comparable à celle de smectites (80 à 150 meq/100g) [87].

III.2.6. Zétamétrie

Les résultats trouvés (Figure III.5) montrent que l'argile étudiée possède une charge superficielle positive en milieu acide et une charge négative en milieu basique, ce qui est en bon accord avec plusieurs études antérieures [93].

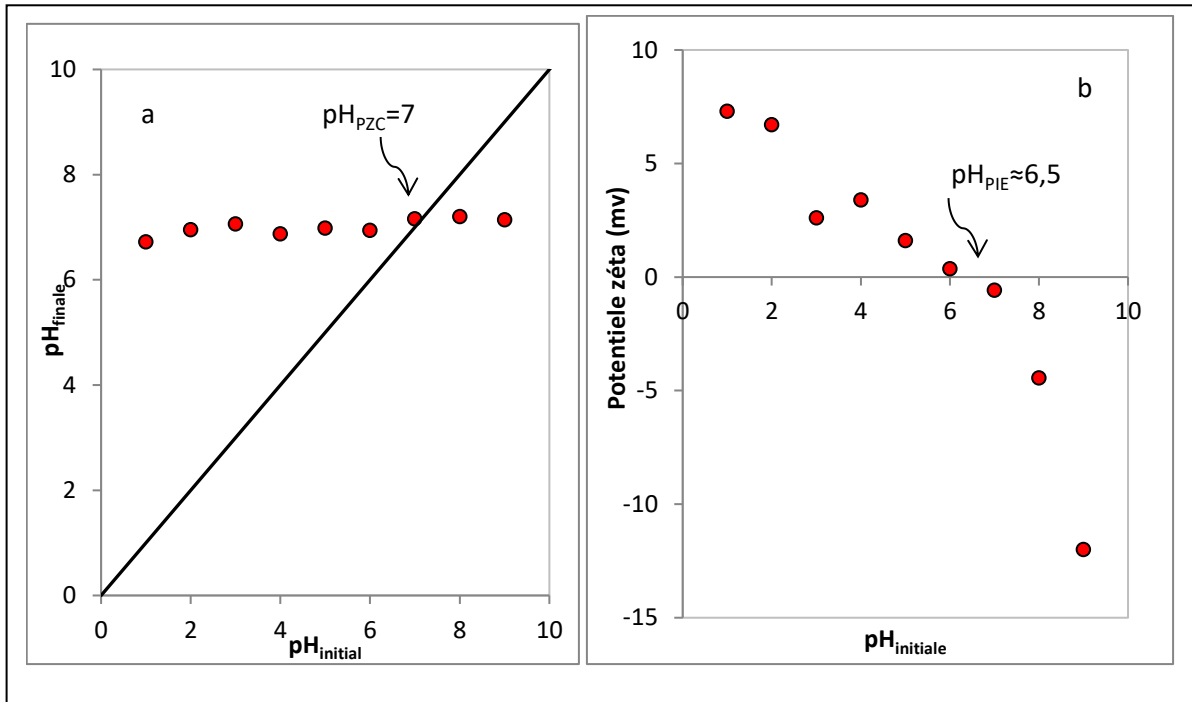


Figure III.5. a) Détermination de pH_{PZC} ; b) Évolution du potentiel zêta en fonction du pH en ions H_3O^+ ou OH^- pour l'argile.

La charge superficielle négative de l'argile devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH.

Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux cités dans la littérature. L'excès de charges négatives est lié aux substitutions isomorphiques dans les couches des argiles et aux groupements hydroxyles de faces latérales [93].

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de l'argile, il est intéressant de connaître le point zéro charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface de l'argile (figure III.5-a).

La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut modifier ce potentiel de charges à la surface. Ici, il faut différencier entre le point zéro charge et le point isoélectrique, le point isoélectrique (PIE) représente les charges de la surface externe des particules, alors que le point zéro charge (PZC) varie selon la charge nette de la surface totale (interne et externe).

III.3. Détermination de la longueur d'onde maximale

Une étude du spectre U. V visible du l'antibiotique "Ciprofloxacine" à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 500 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{max}).

La figure (III.6) présente le spectre d'absorption de CIP (10 mg. L^{-1}) au pH libre de la solution (6,5), à 275 nm.

Il a été observé que la forme et l'intensité des bandes d'absorption dépendent du pH de la solution. Le pH libre de la solution aqueuse de CIP est de 6,5.

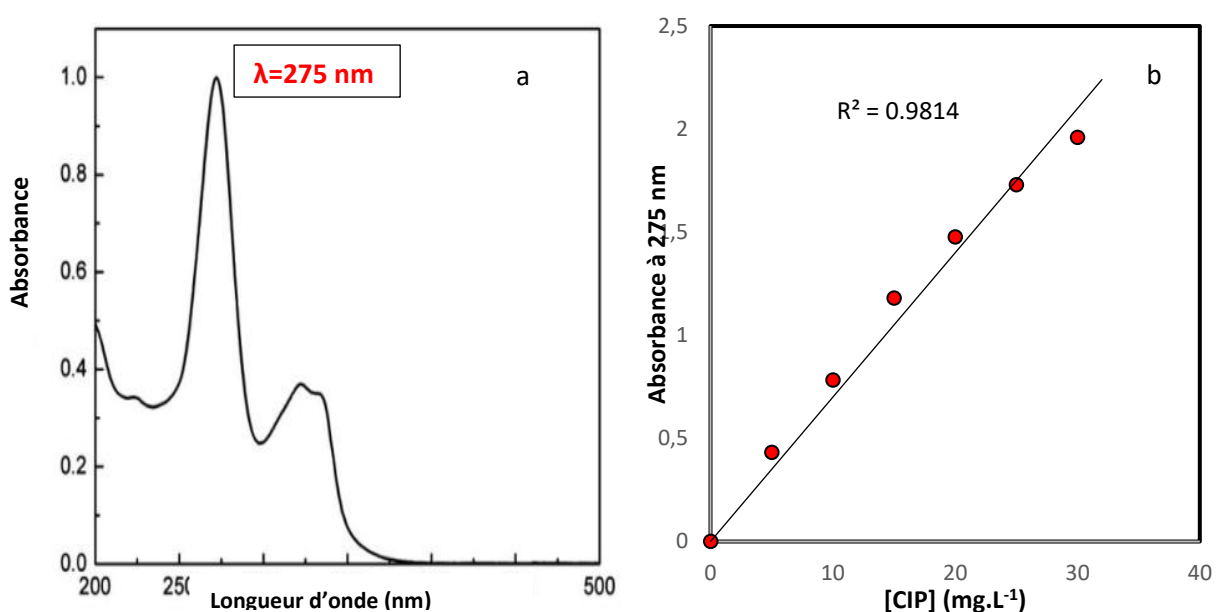


Figure III.6. a) Spectre UV-Visible d'absorption de la solution aqueuse de CIP (10 mg. L^{-1}) au pH libre de la solution (pH=6,5).

b) Courbe d'étalonnage de l'antibiotique ciprofloxacine.

III.4. Modélisation et optimisation

Le plan appliqué étant celui de Doehlert, avec 13 essais et deux réponses, à savoir la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination. Les résultats obtenus pour chaque essai sont illustrés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3. Matrice du plan Doehlert avec les réponses obtenues : La capacité d'adsorption et le rendement d'élimination.

| Essais | Concentration du polluant(mg.L ⁻¹) X ₁ | | La dose de l'argile (g) X ₂ | | pH de la solution X ₃ | | Réponses | |
|--------|--|---------------|---|---------------|-------------------------------------|---------------|---|---------------|
| | Valeur codée | Valeur réelle | Valeur codée | Valeur réelle | Valeur codée | Valeur réelle | Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹) | Rendement (%) |
| | 1 | 0,000 | 87,50 | 0,000 | 6,00 | 0,000 | 6 | 13,97 |
| 2 | +1,000 | 150,00 | 0,000 | 6,00 | 0,000 | 6 | 24,33 | 97,30 |
| 3 | +0,500 | 118,75 | +0,866 | 10,00 | 0,000 | 6 | 11,66 | 98,19 |
| 4 | -0,500 | 56,25 | +0,866 | 10,00 | 0,000 | 6 | 5,34 | 94,93 |
| 5 | -1,000 | 25,00 | 0,000 | 6,00 | 0,000 | 6 | 3,33 | 80,00 |
| 6 | -0,500 | 56,25 | -0,866 | 2,00 | 0,000 | 6 | 24,91 | 88,58 |
| 7 | +0,500 | 118,75 | -0,866 | 2,00 | 0,000 | 6 | 57,66 | 97,12 |
| 8 | +0,500 | 118,75 | +0,289 | 7,33 | +0,816 | 9 | 15,28 | 94,35 |
| 9 | -0,500 | 56,25 | +0,289 | 7,33 | +0,816 | 9 | 5,92 | 77,19 |
| 10 | 0,000 | 87,50 | -0,577 | 3,33 | +0,816 | 9 | 24,43 | 92,98 |
| 11 | +0,500 | 118,75 | -0,289 | 4,66 | -0,816 | 3 | 24,85 | 97,50 |
| 12 | -0,500 | 56,25 | -0,289 | 4,66 | -0,816 | 3 | 11,63 | 96,44 |
| 13 | 0,000 | 87,50 | +0,577 | 8,66 | -0,816 | 3 | 9,87 | 97,71 |

La figure (III.7) montre les valeurs des réponses expérimentales obtenus.

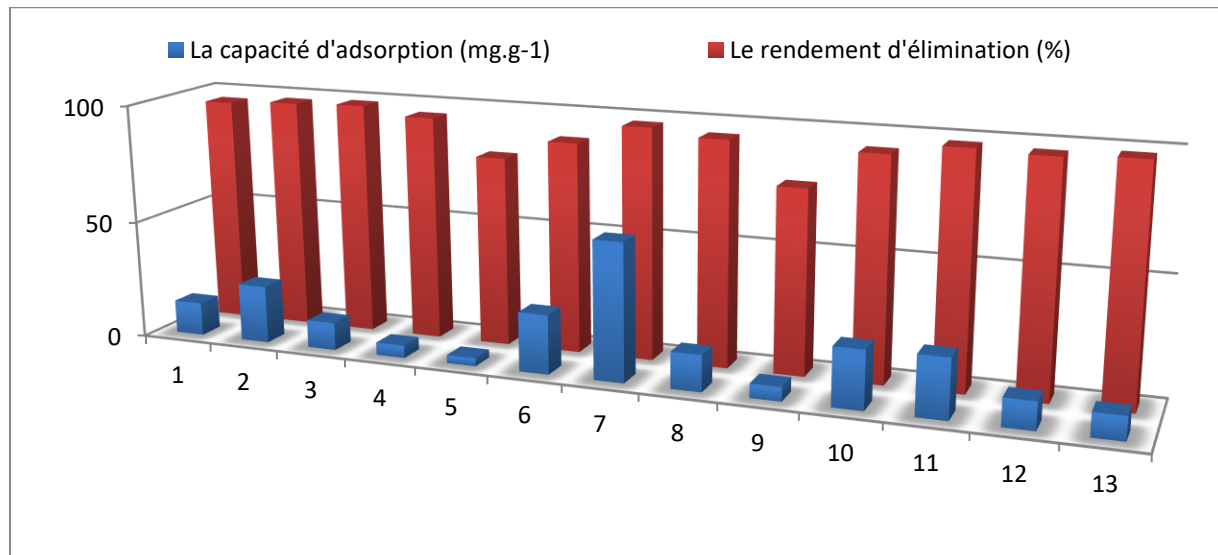


Figure III.7. Réponses expérimentales du plan Doehlert

(T=20±2°C, v= 300tr.min⁻¹, temps=60min)

III.4.1. Estimation des coefficients de régression

Pour déterminer le modèle final, une analyse statistique est effectuée, en appliquant le test t-Student et l'analyse de la variance (ANOVA), L'exploitation des résultats expérimentaux, dans le cadre de l'analyse statistique, est exécutée par le logiciel JMP 8.0.

La première étape consiste à calculer les valeurs " ti " des paramètres de Student (faites par le logiciel) pour chaque coefficient du modèle " bi ", et à les comparer aux valeurs de probabilité (p) pour un niveau donné de significativité ($\alpha = 5\%$).

Un coefficient "bi" est significatif, si sa valeur de probabilité(p) est inférieure à 5% (0,05), sinon, il est considéré comme non significatif.

Dans la deuxième étape, l'ANOVA est effectuée, le logiciel donne la valeur du paramètre de Fischer (test F) et sa probabilité sera comparée à (α).

Le modèle proposé est validé si la valeur de la probabilité est inférieure à (5 %). Les estimations des coefficients, représentant les effets principaux et les interactions pour les deux réponses sont rapportées dans les tableaux (III.4) et (III.5).

Tableau III.4. Estimation des effets et des paramètres statistiques correspondant cas où la réponse est la capacité d'adsorption.

| Coefficient | Valeur | p-value | Coefficient | Valeur | p-value |
|--|-------------|------------|---------------------------------------|--------------------|---------|
| Termes principaux et termes quartiques | | | Termes d'interaction de premier ordre | | |
| b_0 | 13,32 | <0,0001 | $b_{12} ([CIP]_0, m_{ad})$ | -14,39 | 0,0051 |
| $b_1 ([CIP]_0)$ | 13,01 | <0,0001 | | | |
| $b_2 (m_{ad})$ | -17,40 | <0,0001 | | | |
| $b^2_2 ([m_{ad}]_0)^2$ | 15,05 | 0,0012 | | | |
| Analyse de la variance | | | | | |
| Source | $D_f^{(1)}$ | $SS^{(2)}$ | $MS^{(3)}$ | F-vlue | Prob.>F |
| Modèle | 4 | 2349,30 | 587,32 | 49,49 | <0,0001 |
| Résiduel | 8 | 94,93 | 11,86 | $R^2 = 0,96$ | |
| Totale | 12 | 2444,24 | | $R^2_{adi} = 0,94$ | |

Tableau III.5. Estimation des effets et des paramètres statistiques correspondant cas où la réponse est le rendement d'élimination.

| Coefficient | Valeur | p-value | Coefficient | Valeur | p-value |
|--|-------------------|-------------------|--|-------------------------------------|---------|
| Termes principaux | | | Termes d'interaction de premier ordre | | |
| b_0 | 94,95 | <0,0001 | b_{13} ([CIP] ₀ . pH) | 9,86 | 0,0225 |
| b_1 ([CIP] ₀) | 8,07 | 0,0005 | | | |
| b_3 (pH) | -5,54 | 0,0047 | | | |
| b_1^2 ([CIP] ₀) ² | -6,58 | 0,0318 | | | |
| Analyse de la variance | | | | | |
| Source | Df ⁽¹⁾ | SS ⁽²⁾ | MS ⁽³⁾ | F-value | Prob.>F |
| Modèle | 4 | 503,40 | 125,85 | 15,44 | 0,0008 |
| Résiduel | 8 | 65,19 | 8,15 | R ² = 0,88 | |
| Totale | 12 | 568,59 | | R ² _{adj} =0,82 | |

(1) Df : Degré de liberté. (2) SS : Somme des carrés. (3) MS : Moyenne de la somme des carrés.

En basant sur l'analyse statistique l'ANOVA (Tableau III.4 et Tableau III.5), les formes finales des modèles pour les deux réponses sont données par les équations III.1 et III.2 qui correspondent aux deux réponses étudiées, la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination.

$$q_e = 13,32 + 13,01 * [CIP]_0 - 17,40 * m_{ad} + 15,05 * (m_{ad})^2 - 14,39([CIP]_0 * m_{ad})$$

(eq III.1)

$$Y_e = 94,95 + 8,07 * [CIP]_0 - 5,54 * pH - 6,58 * ([CIP]_0)^2 + 9,98 * ([CIP]_0 * pH)$$

(eq III.2)

Les figures (III.8.a) et (III.8.b) montrent les corrélations existantes entre les valeurs des réponses expérimentales et des réponses estimées calculées avec les modèles mathématiques précédents pour les deux cas, à savoir la capacité d'adsorption q_e et le rendement d'élimination Y_e , respectivement.

Les valeurs de R² obtenues sont 0.98 et 0.99 pour les réponses « q_e » et « Y_e », respectivement. Ainsi, ces résultats confirment que les deux modèles quadratiques suggérés par rapport aux données expérimentales sont satisfaisants.

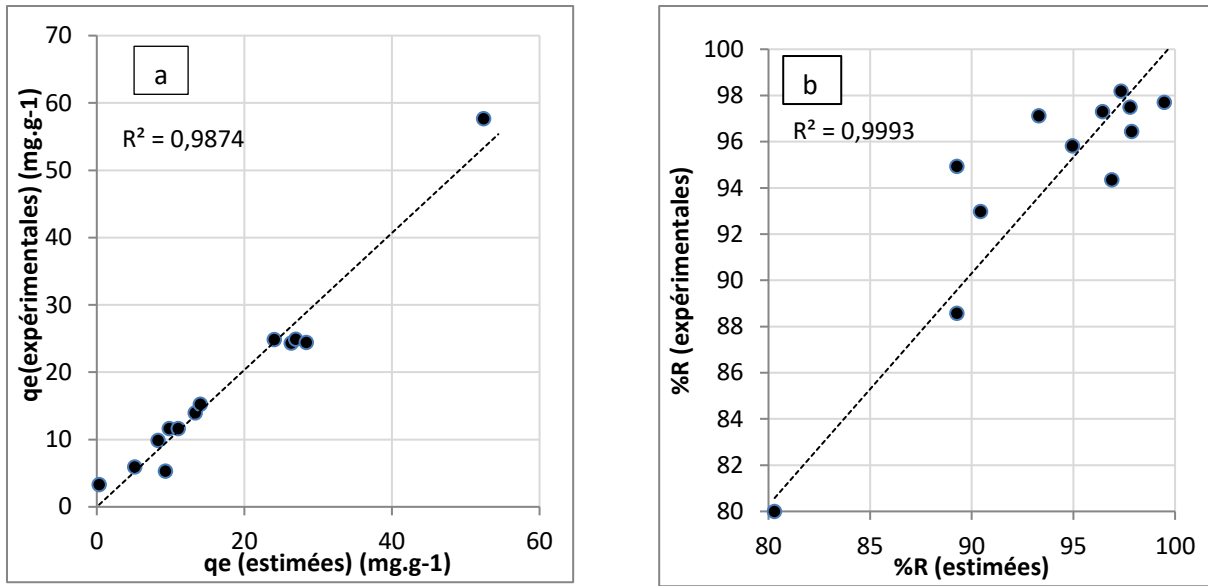


Figure III.8. Valeurs des réponses expérimentales en fonction des valeurs estimées
 a) Capacité d'adsorption b) Rendement d'élimination.

III.4.2. Optimisation des réponses et désirabilité

L'estimation des valeurs optimales maximisant la capacité d'adsorption sont différentes de celles maximisant le rendement d'élimination, par conséquent l'approche multi-objective a été appliquée pour déterminer les conditions optimales globales.

Pour ce faire, dans un premier temps, les conditions optimales ont été déterminées pour chaque réponse, puis les deux en même temps, les conditions optimales globales.

À l'aide du logiciel JMP, l'analyse des résultats a montré que les deux modèles finaux (eq III.1 et eq III.2) n'ont pas un point critique, ce qui signifie qu'aucun optimum n'a pu être trouvé dans les intervalles d'étude.

Dans ce cas le théorème des valeurs extrêmes (théorème de Weierstrass) a été appliqué pour résoudre ce problème [94].

La valeur la plus élevée, qui correspond à la valeur optimale, a été obtenue à la limite des domaines d'études.

Selon la figure III.3 la valeur la plus élevée de la capacité d'adsorption (q_t) et le rendement d'élimination ($Y_e = \%R$) correspond à l'essai N°7 et N°3, respectivement.

La désirabilité partielle a été estimée dans les conditions optimales de l'essai N°7 et N°3, les résultats sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Conditions optimales pour chaque réponse et les valeurs de désirabilité correspondantes.

| Essai N°3 (Ye=98,19 (%)) | | | Essai N°7 (qe=57,66 (mg. g ⁻¹)) | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|----|---|--------------------------------------|----|
| [CIP] (mg.L ⁻¹) | C _{ad} (g.L ⁻¹) | pH | [CIP](mg.L ⁻¹) | C _{ad} (g.L ⁻¹) | pH |
| 118,75 | 10,00 | 6 | 118,75 | 2,00 | 6 |
| D₁=0,77 | | | D₂=0,88 | | |

Ces résultats montrent une seule différence entre les conditions optimales individuelles (essai N°3 et N°7), la concentration de l'argile. Par conséquent il faut trouver une solution de compromis satisfaisante, qui correspond aux valeurs les plus élevées possible de qe et Ye en même temps.

Pour atteindre cet objectif, les fonctions de la désirabilité sont tracées à l'aide de logiciel JMP simultanément avec les différents profils des deux réponses par rapport des paramètres étudiées (Figure III.9).

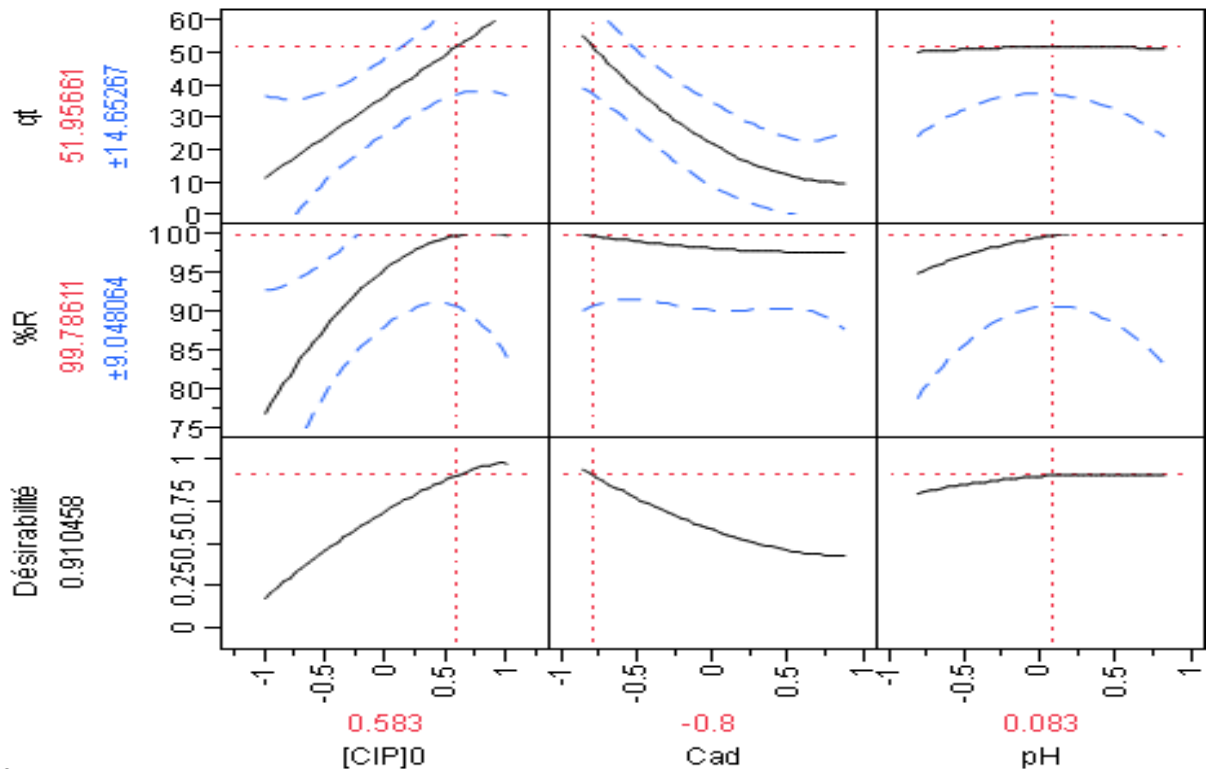


Figure III.9. Profils des réponses et fonction de désirabilité tracé individuelle et globale tracé à l'aide de logiciel JMP.

On peut noter que la valeur de désirabilité globale obtenue (0,91) est supérieure à (D_1) et (D_2). Les conditions optimales, données en valeur codées et réelles, sont regroupées dans le tableau (III.7).

Tableau III.7. Conditions optimales en valeurs codées et valeurs réelles.

| Conditions optimales | | | |
|----------------------|--|---|----------|
| Valeurs codées | [CIP] ₀ = +0,583 | C _{ad} = -0,8 | pH=0,083 |
| Valeurs réelles | [CIP] ₀ =123,93 mg. L ⁻¹ | C _{ad} = 2,3 g.L ⁻¹ | pH=6,3 |

III.4.3. Discussion et validation des conditions optimales

La valeur de la fonction de désirabilité globale obtenue est de correspondant à $q_e=51,95 \text{ mg.g}^{-1}$ et $R=99,78\%$ ces nouvelles conditions causent une baisse d'environ de $5,77 \text{ mg. g}^{-1}$ de la capacité d'adsorption et une augmentation de 1,59% du rendement d'élimination par rapport aux conditions optimales initiales.

Pour mieux visualiser ces conditions optimales, nous avons élaboré les courbes iso-réponse (figure III.10) à l'aide du logiciel Modde 6.

Pour ce faire, nous avons maintenu le pH à leur niveau centre, et on fait varier les deux autres paramètres [CIP]₀ et C_{ad}. Cette figure montre bien que les rendements les plus élevés (> 99 %) et la capacité d'adsorption (>51mg.g⁻¹).

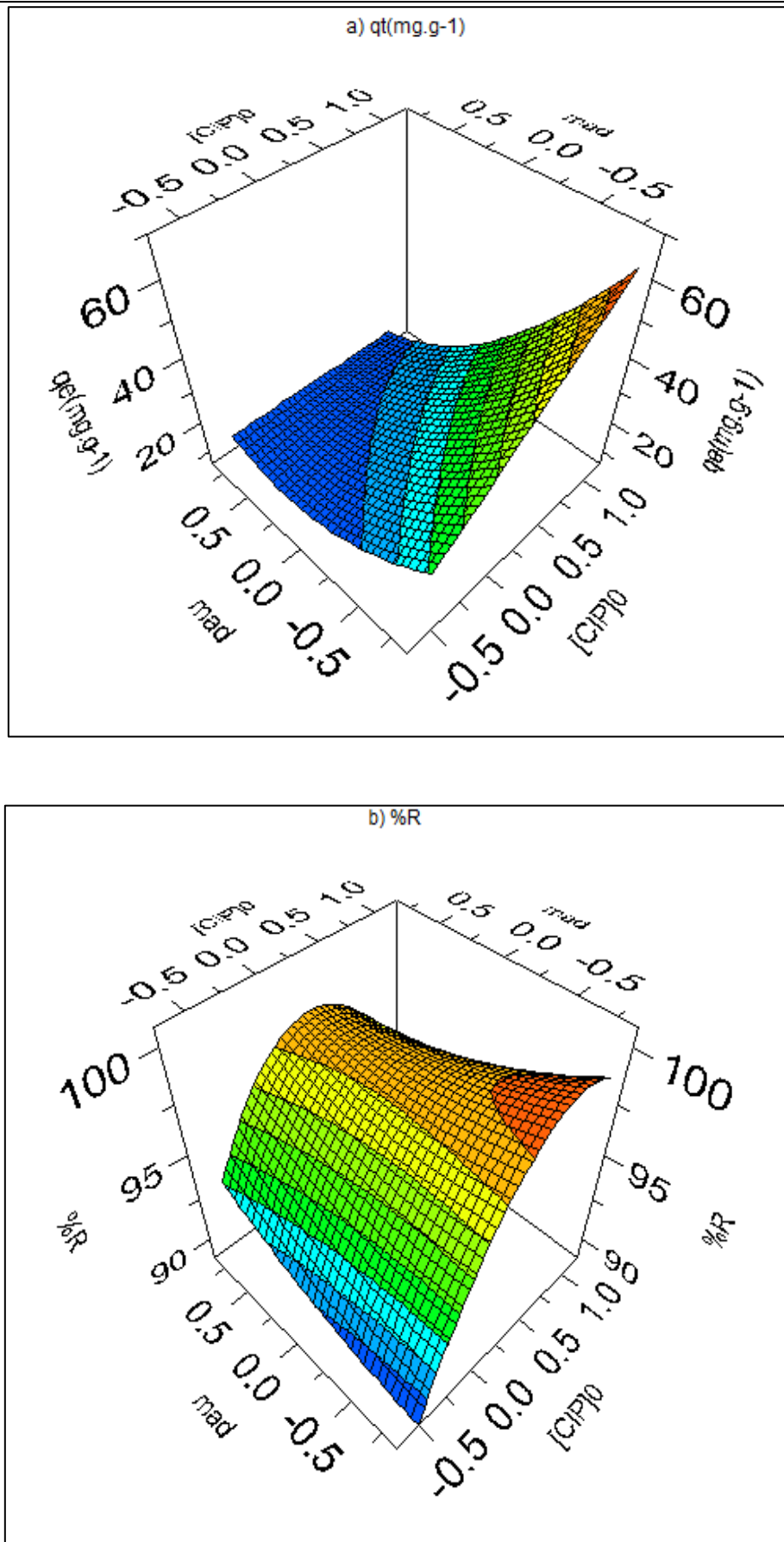


Figure III.10. Courbe de surface de réponse : a) capacité d'adsorption q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
b) rendement d'élimination %R.

III.5. Étude paramétrique

III.5.1. Influence du pH initial sur l'élimination de la ciprofloxacine

Le pH est un facteur important pour déterminer l'élimination des antibiotiques en milieu aqueux. Les effets du pH initial de la solution du CIP (de 4 à 11) sur son élimination par l'argile brute ont été étudiés. Les résultats sont présentés sur la figure (III.11).

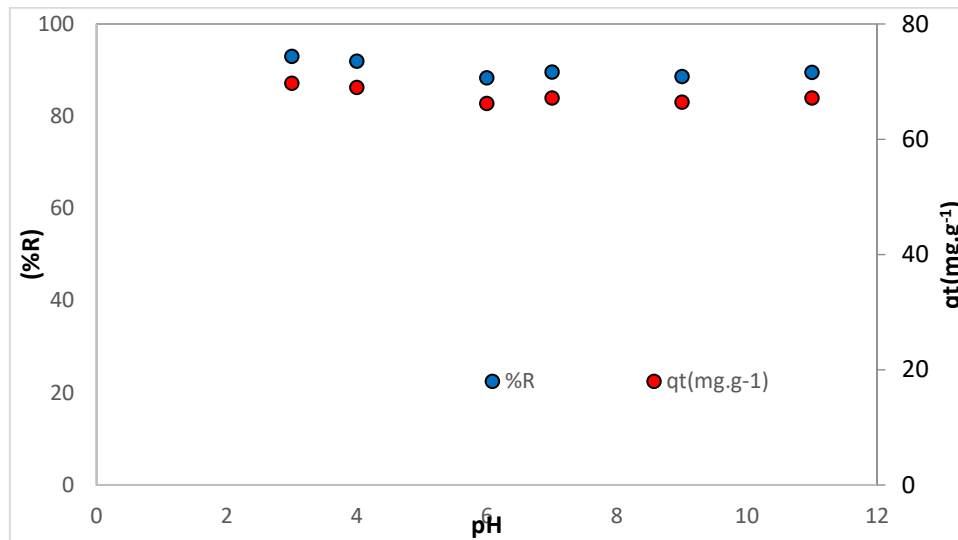


Figure III.11. Effet du pH sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur l'argile naturelle.

($C_0=150 \text{ mg. L}^{-1}$; $S/L=2 \text{ g.L}^{-1}$; $T=20\pm 2$; $v=300 \text{ tr.min}^{-1}$).

Comme le montre la figure (III.12) du diagramme de spéciation de la ciprofloxacine à différents pH, ils existent trois types d'espèces CIP en solution aqueuse, à savoir les CIP canionique (CIP^+), les CIP zwitterionique (CIP^0) et les CIP anionique (CIP^-) en raison de ses valeurs de pKa de 6,1 et 8,7 [95].

La CIP se trouve en milieu aqueux sous sa forme cationique à $\text{pH} < 6,1$, tandis que sa forme est anionique à $\text{pH} > 8,7$.

La surface de l'argile est chargée positivement à $\text{pH} < 7$ et chargée négativement à $\text{pH} > 7$.

Dans cette étude, une répulsion électrostatique se produit entre les molécules de CIP et les surfaces d'argile à $\text{pH} < 6,1$ et $\text{pH} > 8,7$, car les particules sont chargées positivement ou négativement ce qui engendre une répulsion entre la ciprofloxacine et la surface d'argile.

L'interaction électrostatique entre la CIP sous sa forme anionique et la charge positive de l'argile augmente dans la plage de pH de 6 à 9.

Les mêmes conclusions ont été rapportées par d'autres auteurs pour l'adsorption du même polluant sur différents adsorbants [96].

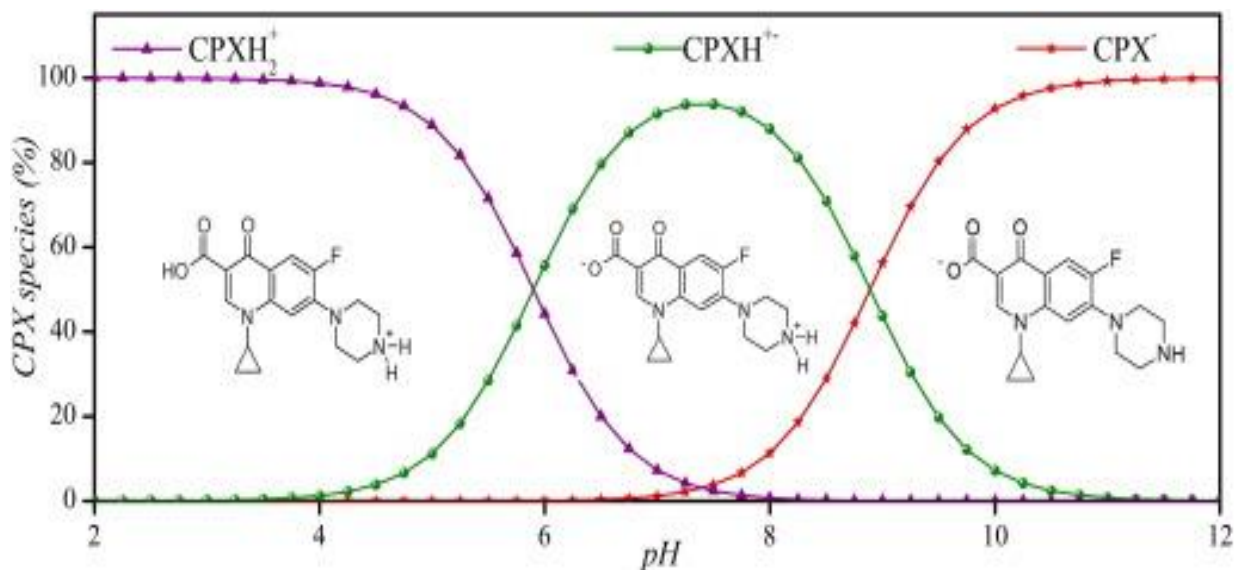


Figure III.12. Diagramme de spéciation de la ciprofloxacine à différents pH [96].

III.5.2. Influence de la température

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption de l'antibiotique par l'argile naturelle, nous avons étudié l'évolution la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de l'antibiotique à différentes températures en utilisant des solutions à une concentration de 150 mg. L⁻¹, à un pH_{libre} égal à 6,5, et une masse de 0,2 g de l'argile dans 100 mL de solution.

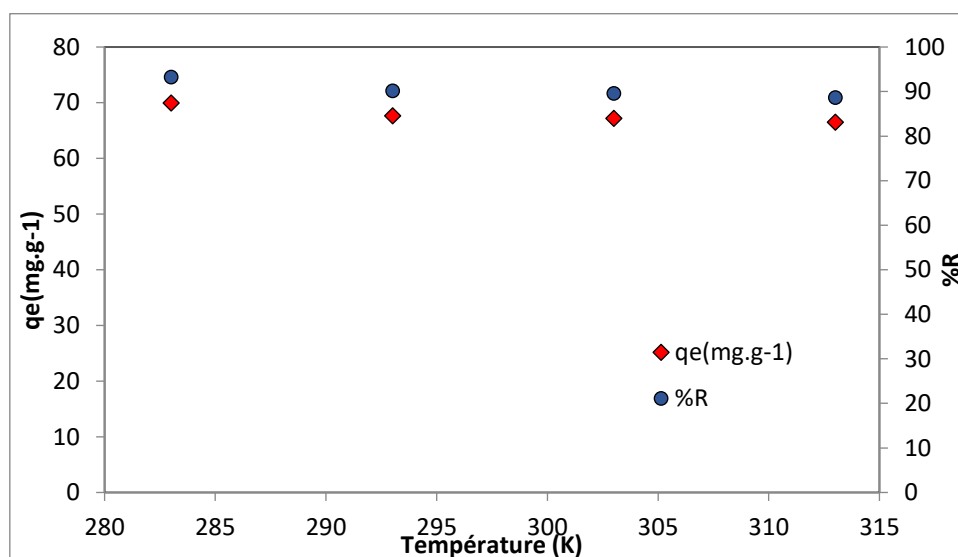


Figure III.13. Effet de la température sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur l'argile naturelle (C₀=150 mg. L⁻¹ ; S/L=2 g.L⁻¹; pH=6,5 ; v=300 tr.min⁻¹).

La figure (III.13) représente la variation de la quantité maximale adsorbée du CIP ainsi que le rendement de l'élimination par l'argile en fonction de la température.

La mobilité des molécules augmente généralement avec l'élévation de la température, ce qui facilite la formation de monocouches superficielles.

On observe que la quantité adsorbée du CIP est presque constant avec l'augmentation de la température ce qui reflète la nature endothermique de l'adsorption. Des résultats similaires sont obtenus par G.E.J. Poinerna ;[97] lors de l'étude de l'adsorption du CIP sur l'argile.

III.5.3. Influence de la force ionique

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup de sels compétiteurs, qui ont un effet sur l'adsorption [98]. Il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption de l'antibiotique.

Dans cette étude on a pris le NaCl comme modèle pour étudier leur influence sur l'adsorption de l'antibiotique ; la ciprofloxacine.

Les résultats sont présentés sur la figure (III.14) suivante :

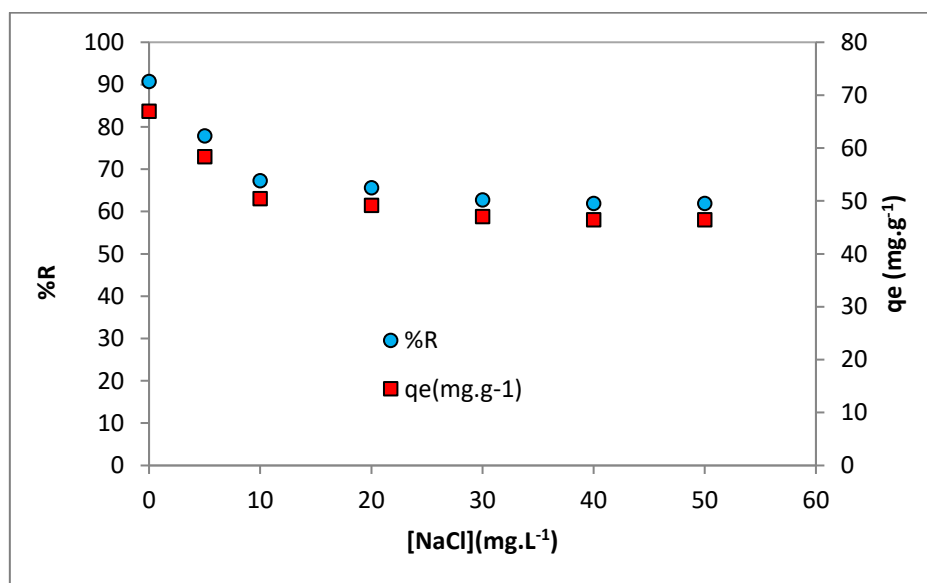


Figure III.14. Effet de la force ionique sur le taux d'élimination de la Ciprofloxacine

($C_0=150 \text{ mg. L}^{-1}$; $S/L=2\text{g.L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{libre}}=6,5$; $T=23\pm 2^\circ\text{C}$; $v=300 \text{ tr/min}$)

D'après les résultats on remarque qu'il y a une diminution du rendement d'élimination et la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration du sel NaCl.

La présence de sel en solution diminue l'adsorption du CIP par l'argile, il y a une compétition sur les sites d'adsorption entre l'antibiotique ciprofloxacine et les ions Cl⁻, l'augmentation de la force ionique augmente les attractions électrostatiques et l'échange ionique entre les ions Cl⁻ et les fonctions de surface [98].

III.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les caractéristiques physiques et chimiques de l'argile jouent un rôle important dans la cinétique d'adsorption, puis sur le mécanisme d'adsorption. Il est important de savoir comment les données d'adsorption peuvent être ajustées par le modèle cinétique pseudo- premier ordre, le modèle pseudo-second ordre, et le modèle de diffusion intraparticulaire.

Pour les différentes concentrations initiales de l'antibiotique (CIP), la régression non-linéaire de " q_t " en fonction de temps " t " pour les concentrations (50,100,150,200,250,300,350 mg. L⁻¹) sont présentés sur la figure (III.15).

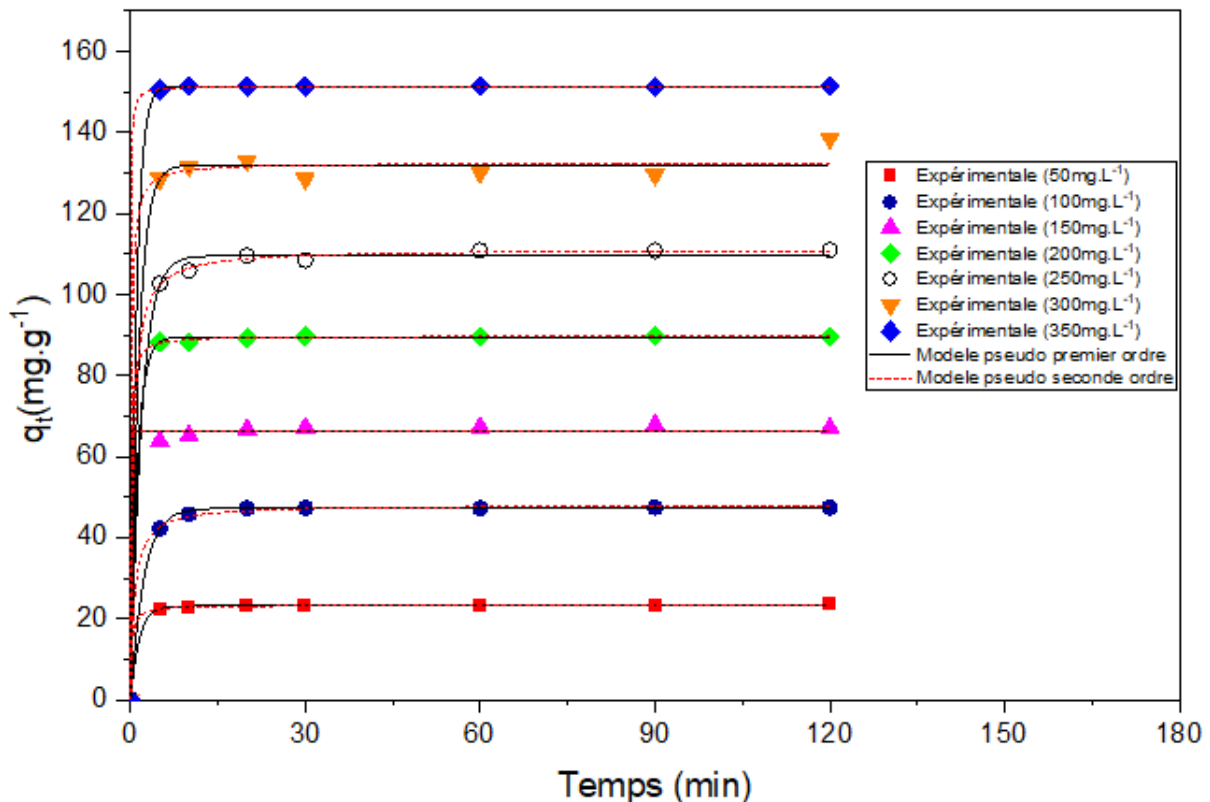


Figure III.15. Modèles cinétiques d'adsorption
(S/L=2g.L⁻¹ ; pH_{libre} =6,5 ; T =23±2°C ; v=300 tr.min⁻¹).

Les paramètres cinétiques calculés par logiciel Origin ainsi que les équations de deux modèles pseudo première ordre (PPO) et pseudo seconde ordre (PSO) sont présentés dans les tableaux (III.8) et (III.9) respectivement. À partir des résultats obtenus, nous observons que :

- Les coefficients de corrélation sont très élevés ($R^2 \geq 0,998$) montrant que la régression non linéaire est de bonne qualité,
- Les valeurs des capacités de sorption à l'équilibre théoriques sont très proches des valeurs expérimentales.

Nous déduisons que la régression non linéaire ajuste très bien les données expérimentales. Ainsi, nous pouvons considérer que le modèle (PSO) constitue l'étape de limitation de vitesse par la formation d'une liaison chimisorption impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant comme rapporté par Mi Wu [99].

À noter qu'un résultat similaire est obtenu dans le cas de l'adsorption de CIP sur des adsorbants différents [100].

Tableau III. 8. Paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre d'élimination de CIP par l'argile naturelle.

| Pseudo-premier ordre $(q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}))$ | | | | |
|--|-------------------------------------|--|---|----------------|
| [CIP] (mg. L ⁻¹) | k ₁ (min ⁻¹) | q _{e,cal} (mg.g ⁻¹) | q _{e,exp} (mg. g ⁻¹) | R ² |
| 50 | 0,705 | 23,05 | 23,30 | 0,999 |
| 100 | 0,439 | 47,18 | 47,40 | 0,999 |
| 150 | 0,603 | 66,89 | 67,50 | 0,999 |
| 200 | 0,873 | 89,36 | 81,00 | 0,999 |
| 250 | 0,540 | 109,53 | 109,00 | 0,998 |
| 300 | 0,730 | 131,84 | 130,00 | 0,995 |
| 350 | 1,026 | 151,35 | 151,30 | 1,000 |

Tableau III. 9. Paramètres cinétiques de pseudo-seconde ordre d'élimination de CIP par l'argile naturelle.

| Pseudo-seconde ordre $(q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t})$ | | | | |
|--|-------------------------------------|--|---|----------------|
| [CIP] (mg. L ⁻¹) | k ₁ (min ⁻¹) | q _{e,cal} (mg.g ⁻¹) | q _{e,exp} (mg. g ⁻¹) | R ² |
| 50 | 0,204 | 23,24 | 23,30 | 0,999 |
| 100 | 0,0325 | 48,05 | 47,40 | 0,999 |
| 150 | 0,577 | 66,40 | 67,50 | 0,996 |
| 200 | 0,115 | 89,71 | 81,00 | 0,999 |
| 250 | 0,020 | 111,14 | 109,00 | 0,997 |
| 300 | 0,052 | 132,48 | 130,00 | 0,995 |
| 350 | 0,230 | 151,48 | 151,30 | 0,999 |

Le modèle de diffusion intraparticulaire est couramment utilisé pour identifier le mécanisme d'adsorption afin de mettre en évidence l'importance des phénomènes de diffusion, qui ne sont pas pris en compte dans les modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre [101].

Les résultats expérimentaux ajustés par ce modèle sont représentés dans la figure (III.16) où (q_t) est tracée en fonction de ($t^{0,5}$).

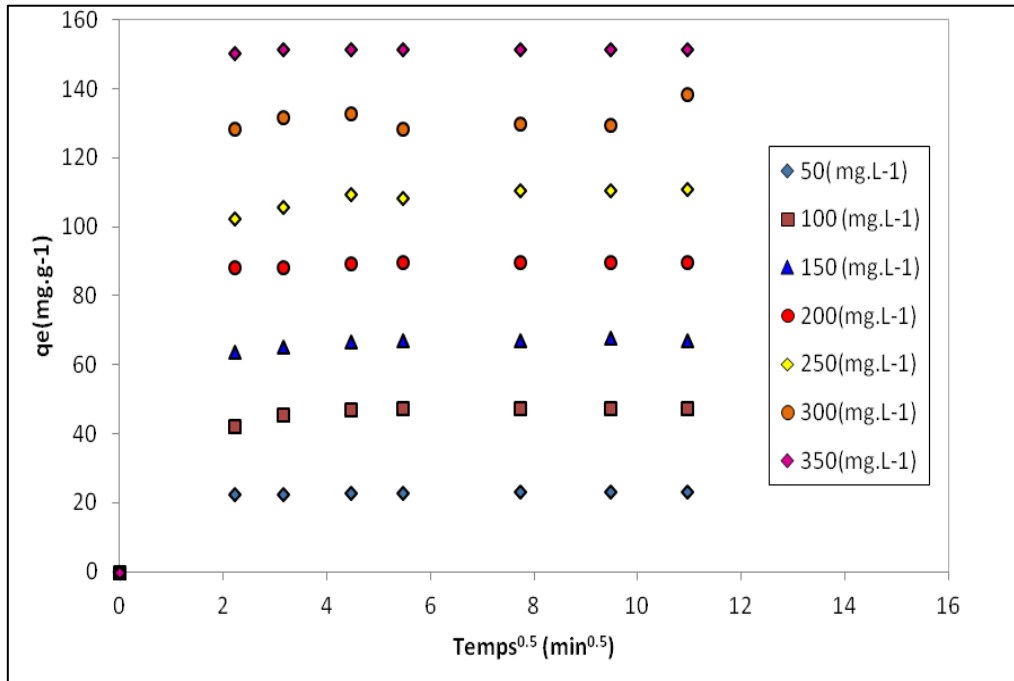


Figure III. 16. Cinétique de diffusion intra particule d'adsorption du CIP par l'argile naturelle. ($S/L=2g.L^{-1}$; $pH_{libre}=6,5$; $T=23\pm 2^{\circ}C$; $v=300 tr.min^{-1}$).

Ces courbes montrent la présence de deux parties linéaires, indiquant deux étapes d'adsorption. La première partie linéaire correspond, probablement, à la diffusion intraparticulaire, et la seconde au phénomène de ralentissement du processus de diffusion, pour enfin atteindre un stade d'équilibre.

À noter que la diffusion externe de l'adsorbat à travers la solution jusqu'à la surface externe de l'adsorbant est une étape qui se produit avant la diffusion intragranulaire.

Lorsque les tracés ne passent pas par l'origine ($C_i \neq 0$), ça veut dire que l'adsorption implique une diffusion intraparticulaire, qui n'est pas considérée comme limitante.

La valeur de C_i (tableau III.10) donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus cette valeur est grande, plus l'effet de la couche limite est important [102].

Tableau III. 10. Paramètres cinétiques intra particule d'élimination de CIP par l'argile naturelle.

| Diffusion intra-particulaire | | $(q_t = k_{di}t^{1/2} + C)$ | | |
|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--|----------------|
| [CIP] (mg. L ⁻¹) | K _{dif} (min ⁻¹) | C (mg. L ⁻¹) | q _{e, exp} (mg. g ⁻¹) | R ² |
| 50 | 1,34 | 12,78 | 23,30 | 0,389 |
| 100 | 2,84 | 25,08 | 47,40 | 0,416 |
| 150 | 3,91 | 36,81 | 67,50 | 0,387 |
| 200 | 5,05 | 50,54 | 81,00 | 0,359 |
| 250 | 6,54 | 59,24 | 109,00 | 0,406 |
| 300 | 7,64 | 73,32 | 130,00 | 0,378 |
| 350 | 8,42 | 86,47 | 151,30 | 0,348 |

III.7. Isothermes d'adsorptions et leur modélisation

L'isotherme d'adsorption est réalisée en représentant la quantité adsorbée de l'antibiotique en fonction de la concentration de la solution, à l'équilibre. Pour ce faire, des tests d'adsorption sont réalisés en faisant varier la concentration initiale en CIP (de 50 à 350 mg. L⁻¹), en maintenant fixe la dose de l'argile (2g.L⁻¹), à pH_{libre}= 6,5 ; à T = 23±2°C et un temps d'équilibre de 60 min (préalablement établi).

Les courbes des isothermes d'adsorption (Figures III.17) montrent d'abord une augmentation progressive des quantités de l'antibiotique adsorbé en fonction de la concentration de CIP, à l'équilibre (classe S), la courbe a une forme sigmoïdale avec un point d'inflexion.

Ce type d'isotherme suggère que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est plus forte que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [69].

L'ajustement des données expérimentales d'adsorption aux modèles isothermes est réalisé par application de la méthodologie de régression non linéaire, en utilisant le logiciel OriginPro8.

Les résultats expérimentaux sont modélisés de manière à pouvoir mieux interpréter les mécanismes d'adsorption de l'antibiotique CIP par l'argile. Les modèles utilisés sont ceux à deux paramètres (Langmuir, Freundlich et Temkin) et à trois paramètres (Sips et Tôth).

Afin de voir quel est le modèle qui simule le mieux le procédé d'adsorption du CIP sur l'argile, nous avons superposé les courbes de ces modèles aux points expérimentaux, comme on peut le constater sur les figures (III.17 (a et b)).

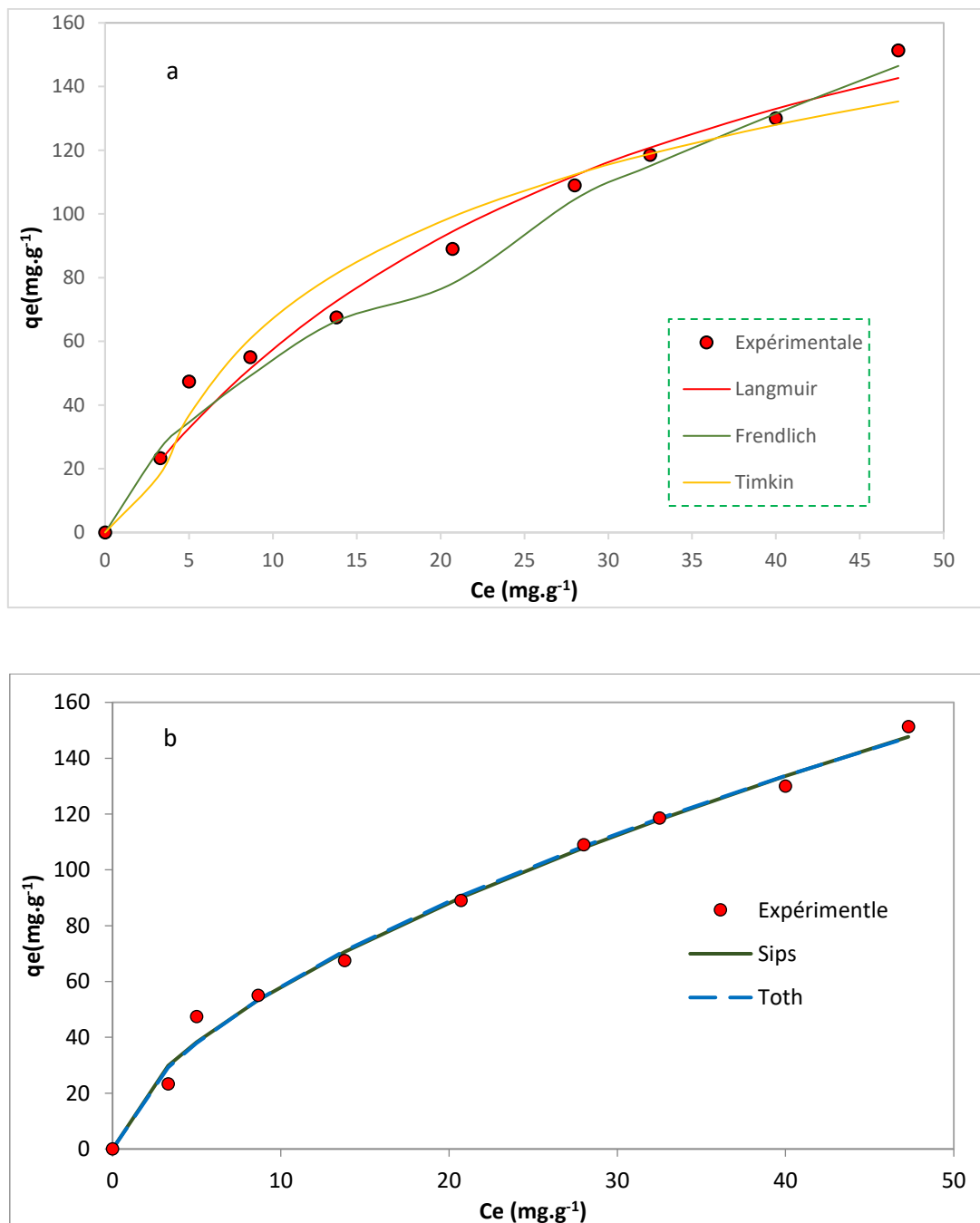


Figure III. 17. Isothermes adsorptions du CIP sur l'argile selon a) Modèles de deux paramètres et b) Modèles de trois paramètres (T = 23±2°C ; pH =6,5 ; m_{ad} = 2g.L⁻¹ ; v=300tr.min⁻¹).

Les résultats ainsi obtenus, pour l'ensemble des modèles, sont regroupés dans le tableau (III.11). **Tableau.III.11.** Valeurs des paramètres des modèles isothermes d'adsorption du CIP sur argile naturelle.

| Modèles | Paramètres | R ² _{adj} | HYBRID | MPSD | ARE |
|-----------------------------------|--|-------------------------------|---------|---------|-------|
| Modèles à deux paramètres | | | | | |
| Freundlich | $K_F(\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}) = 14,629$ $1/n = 0,600$ | 0,988 | 90,254 | 95,002 | 5,225 |
| Langmuir | $q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = 236,76$ $K_L(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}) = 0,03206$ | 0,973 | 88,785 | 94,225 | 2,795 |
| Temkin | $\Delta Q(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 55,51$ $K_0(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}) = 0,462$ | 0,949 | 139,893 | 118,276 | 1,053 |
| Modèles à trois paramètres | | | | | |
| Sips | $q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = 9939,829$ $K_S(\text{L}^m \cdot \text{mg}^{-m}) = 0,00146$ $m_s = 0,798$ | 0,989 | 56,702 | 75,300 | 1,160 |
| Toth | $q_m(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = 1,80\text{E}+06$ $K_T = 0,510$ $m_T = 0,091$ | 0,988 | 56,702 | 74,053 | 1,042 |

Selon les valeurs des fonctions d'erreur appliquées, à savoir HYBRID, MPSD et ARE, ainsi que les valeurs des coefficients de régression, nous pouvons classer le degré d'ajustement des modèles isothermes dans l'ordre suivant Tòth, Sips, Langmuir, Freundlich et Temkin.

Ces résultats montrent que les données d'équilibre sont mieux ajustées par les modèles à trois paramètres.

La valeur de R²(0,989) du modèle isotherme de Sips est supérieure à celle des autres modèles ajustés, indiquant que ce modèle reproduit d'une manière excellente les données expérimentales.

Le modèle de Sips est une combinaison des modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich. Aux faibles concentrations, il se comporte comme celui de Freundlich et aux concentrations élevées, il se confond avec l'isotherme de Langmuir [103].

Donc, on peut considérer que les hypothèses de Langmuir, dans le cas de cette étude sont bien vérifiées, notamment la formation de la monocouche. Nous observons aussi que l'accord du modèle de Freundlich avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant, la valeur du facteur d'hétérogénéité, $1/n_f = 0,6 < 1$ ce qui signifie que la surface de l'adsorbant présente une texture moins hétérogène, l'adsorption est de type physique [103].

La constante " ΔQ " liée à la variation de l'énergie d'adsorption résultant de l'isotherme de Temkin ($R^2 = 0,988$), est positive ($\Delta Q = 55,51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces résultats indiquent que la réaction d'adsorption est exothermique [101].

III.8. Étude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir des essais d'adsorption du CIP sur l'argile à différentes températures 283, 293, 303 et 313K. Ce qui nous a permis de déterminer pour chaque température la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la concentration de CIP en solution C_e .

L'enthalpie échangée (ΔH°) est déterminée à partir de la pente de la droite de régression (figure. III.18), obtenue en portant ($\ln(\rho k_c)$) en fonction de ($1/T$). La pente représente ($-\Delta H^\circ/R$) et de l'ordonnée à l'origine, c'est ($\Delta S^\circ/R$). Le coefficient de corrélation linéaire obtenu est de $R^2=0,98$.

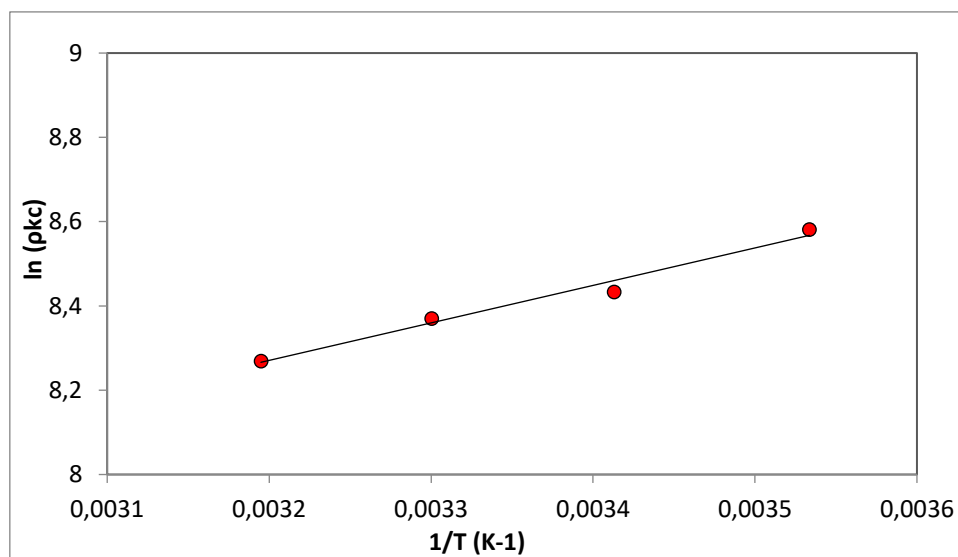


Figure.III.18. Courbe de Van'tHoff du CIP adsorbé par l'argile.
($C_0= 150\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{libre}}=6,5$; $m_{\text{ad}} = 2 \text{ g. L}^{-1}$).

Dans le tableau (III.9) sont données les valeurs des grandeurs thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°) calculées.

Tableau III.12. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CIP par l'argile naturelle.

| ΔH° (kJ.mol ⁻¹) | ΔS° (kJ.mol ⁻¹) | ΔG° (kJ.mol ⁻¹) | | | |
|---|---|--|---------|---------|---------|
| | | 283 K | 293 K | 303 K | 313K |
| -7,394 | 0,045 | -20,129 | -20,579 | -21,029 | -21,479 |

Ces résultats montrent que le phénomène d'adsorption est exothermique, en raison de la valeur négative de l'enthalpie ΔH° (-7,394 kJ.mol⁻¹) les valeurs négatives de ΔG^0 montrent que l'adsorption du CIP sur l'argile est spontanée.

Généralement, lorsque les valeurs de ΔG° sont dans la gamme de -20 à 0 kJ.mol⁻¹, on a la physisorption, tandis que, si ΔG° varie de -400 à -80 kJ. mol⁻¹, c'est la chimisorption [104].

De plus, ΔG^0 est moins négatif avec l'augmentation de la température (Tableau III.12), ce qui montre que le processus d'adsorption est thermodynamiquement possible à température ambiante, mais moins avec des températures plus élevées, ce qui implique que le processus est énergétiquement stable [101], une affinité de l'argile vis-à-vis de l'antibiotique [103] et l'adsorption CIP est favorable à basse température.

Un processus spontané va dans le sens d'une augmentation du désordre, et la variation totale de l'entropie du système ΔS° , doit être positive ou nulle.

Dans notre cas, la variation d'entropie ΔS° (0,045 kJ.mol⁻¹. K⁻¹) est positive et indique une augmentation du désordre du désordre. Ceci suggère que l'adsorption engendre une augmentation dans l'ordre, et que les molécules de CIP à l'interface solide/liquide ne sont plus organisées que celle de la phase liquide.

Sur cette base, l'adsorption de CIP sur l'argile brute peut-être qualifiée du processus physisorption et chimisorption.

III.9. Réutilisation de l'argile sans régénération

La réutilisation de l'adsorbant est une opération économiquement et écologiquement très importante. Cependant, celle-ci reste l'un des inconvénients majeurs de l'adsorption ; en effet, dans la plupart des cas la récupération des polluants adsorbés est difficile voire impossible.

Nous sommes principalement intéressées au recyclage de l'adsorbant argile naturelle. Les résultats obtenus après différents cycles d'adsorption du CIP sont présentés sur le graphe suivant.

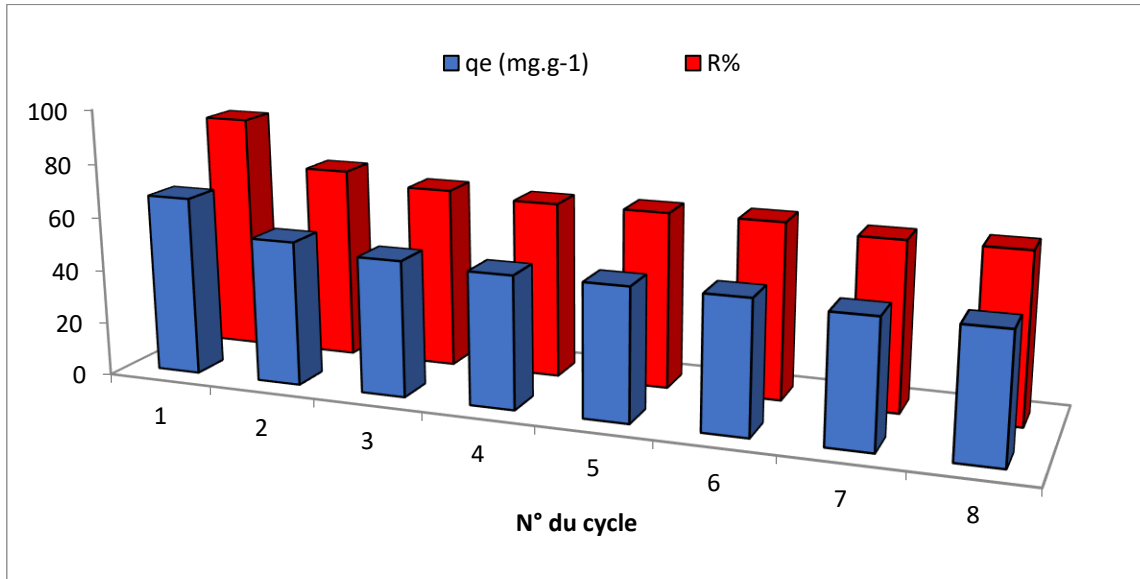


Figure III.19. Rendement d'élimination et la capacité d'adsorption du CIP par argile naturelle recyclés. ($C_0= 150\text{mg.L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{libre}}=6,5$; $m_{\text{ad}} = 2 \text{ g. L}^{-1}$).

III.10. Comparaison de l'argile utilisée avec d'autres adsorbants

Dans le cadre de cette étude, il est important de comparer l'efficacité et la capacité de l'argile brute à d'autres adsorbants.

La première concerne l'adsorption de (CIP) par divers adsorbants. Il faut noter que les travaux de recherche sur l'adsorption du CIP, par conséquent la comparaison concernera des données très limitées (voir le tableau III.10).

Ces données montrent que l'argile brute, utilisée dans cette étude, est un adsorbant très compétitif, un rendement d'adsorption du CIP, dépassant 97%, peut être atteint en moins d'une heure de contact.

Tableau III.13. Comparaison entre divers adsorbants pour l'adsorption du CIP.

| Adsorbants | [CIP] ₀ (mg. L ⁻¹) | pH | q _e (mg. g ⁻¹) | Références |
|---------------------------------------|--|-----|--|-------------|
| Biochar (paille de riz) | 40 | 6,0 | 60,18 | [105] |
| Nanocéria synthétisé | 200 | 5,0 | 49,85 | [106] |
| Charbon de bois de bambou | 30 | 5,5 | 36,00 | [107] |
| Halloysite | 20 | 6,0 | 21,70 | [108] |
| Boue rouge activée | 10-100 | 7,0 | 19,25 | [109] |
| Argile naturelle (Smectite-illite) | 118 | 6,0 | 51,95 | Cette étude |

III.11. Conclusion

L'argile naturelle, utilisée dans cette étude, montre une capacité d'adsorption acceptable pour la rétention de l'antibiotique ciprofloxacine (CIP).

Les paramètres de ce procédé, en mode batch, sont modélisés et optimisés en utilisant un plan d'expériences de type surface de réponses (plan de Doehlert), ou une élimination presque totale est obtenue.

Conclusion générale

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des antibiotiques. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Les recherches sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que les argiles, car ce sont les plus attractives économiquement dans le traitement des rejets textiles, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût.

L'analyse chimique indique que cette argile contient des éléments chimiques et renferment majoritairement les oxydes, à savoir la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), (CaO), (MgO), et les oxydes de fer (Fe_2O_3). La minéralogie et l'analyses thermiques ont permis d'identifier, de confirmer et d'évaluer les minéraux contenus dans l'argile. Ainsi, il ressort de cela que la smectite est le minérale majoritaire (48%), l'illite et les chlorites représentent respectivement 40 et 12%.

Cette étude confirme que l'argile non traitée, disponible en abondance, pourrait être utilisée comme support alternatif à plusieurs adsorbants pour l'élimination de l'antibiotique ciprofloxacine d'une solution aqueuse. L'application du plan de Dohelert a permis de rassembler les paramètres les plus significatifs, dans un modèle de régression quadratique, présentant un point critique du type selle de cheval, les conditions optimales correspondent à des rendements supérieurs à 97%. Thermodynamiquement, l'adsorption de CIP sur l'argile non traitée est possible avec libération d'énergie.

Le mécanisme d'adsorption n'est pas dominé par les phénomènes de diffusion. Les données d'équilibre de l'adsorption du CIP sur l'argile sont ajustées en utilisant cinq isothermes d'équilibre et trois fonctions d'erreurs basées sur la méthode de régression non linéaire. Le modèle de Toth, qui est un modèle à trois paramètres, est le plus adapté pour ajuster les données expérimentales. L'ordre du degré d'ajustement des modèles isothermes obtenus est comme suit Toth, Sips, Langmuir, Freundlich et Temkin.

L'étude d'équilibre d'isotherme a montré que l'adsorption est favorable, que l'hétérogénéité de la surface est moins développée, et que cette adsorption est supposée contrôlée par la physisorption.

En fin, notre étude a démontré que l'adsorption en mode batch, en utilisant une argile non traitée, est faisable, et que ce support peut être considéré comme un adsorbant attractif et concurrentiel, étant donné qu'il ne nécessite aucun traitement, donc il peut présenter une perspective économique et environnementale intéressantes.

Perspectives

La régénération de l'argile par la dégradation à sec du CIP adsorbé sur l'argile en utilisant l'énergie solaire. Identifier et caractériser les sous-produits (les produits intermédiaires) de la réaction de dégradation de ce polluant par l'analyse infrarouge de l'argile avant et après la dégradation.

Références bibliographiques

- [1] S. Khan, Mu. Naushad, M. Govarthan, & al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research*, V207, (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>.
- [2] A. F. Albuquerque, J. S. Ribeiro, F. Kummrow, & al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science Processes & Impacts*, V 18(7), P.779-787, (2016). DOI: 10.1039/c6em00268d.
- [3] T.A. Tiruneh, Y. T. Debessai, C.G. Bwembya, J.S. Nkambule & al. Combined. Clay Adsorption-Coagulation Process for the Removal of Some Heavy Metals from Water and Wastewater. *Environmental Engineering*, V8, P.25-35, (2018).
<https://doi.org/10.1039/c6em00268d>.
- [4] K.Haimanote Bayabil , T Fitsum. Teshome & C. Li.Yuncong . Emerging Contaminants in Soil and Water. *Front Environ Sci*, (2022).
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.873499>
- [5] V.Maroga Mboula. Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire, Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers, (2012).
- [6] P. Zhao, F. Yu, R. Wang, Y. Ma, Y. Wu. Sodium alginate/graphene oxide hydrogel beads as permeable reactive barrier material for the remediation of ciprofloxacin contaminated groundwater. *Chemosphere*, V200, P.612-620, (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.157>.
- [7] A.K. Priya, G. Lalitha, k. Saravanan, R. Jiaqian, Q. Y. Vasseghian. Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products from aquatic systems using advanced treatment. *Environmental Research*, V 204, (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112298>.
- [8] T. Heberer. Occurrence fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, V131, P.5-17, (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- [9] C. Carlsson, A. K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kühler. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants ? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of The Total Environment*, V 364, P.67–87, (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.035>

- [10] S. Jobling, M. Nolan, C.R. Tyler, G. Brighty, J.P Sumpter. Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ Technol*, V32, P.17, (1998).
<https://doi.org/10.1021/es9710870>
- [11] Z. Hao , Y. Zhu , Y. Fu, J. Yang , C. Meng , C. Dong , H. Liu. Effects of Long-Term Enclosed Environment on Human Health Based on the Analysis of Salivary Microbiota and Cytokines. *Environmental Microbiology*, V10, (2022).
<https://doi.org/10.1128/spectrum.01382-21>
- [12] K.O. K'oreje, L. Vergeynst, D. Ombaka, P. De Wispelaere, M. Okoth, H. Van Langenhove, K. Demeestere. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya *Chemosphere*, V 149, P.238-244, (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.095>
- [13] J. Sun, Q. Luo, D. Wang, Z. Wang. Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, V117, P.132-140, (2015).
[https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.\(2015\).03.032](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.(2015).03.032).
- [14] B.M. Sharma, J. Becánová, M. Scheringer, A. Sharma, G.K. Bharat, P.G. Whitehead, J. Klánová, L. Nizzetto. Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. *Science of The Total Environment*, V646, P.459-1467, (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.235>
- [15] R. Benson, O.D. Conerly, W. Sander, A.L. Batt, & al. Human health screening and public health significance of contaminants of emerging concern detected in public water supplies. *Science of The Total Environment*, V579: P.1643 -1648. (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.146>
- [16] J.C.V. Sposito, C.C. Montagner, M. Casado, L. Navarro-Martín, J.C. Jut Solórzano, B. Piña, A.B. Grisolia. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere*, V209, P.696–704, (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>
- [17] F. Riva, S. Castiglioni, E. Fattore, A. Manenti, E. Davoli, E. Zuccato. Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk. *Hygiene and Environmental Health*, V221, P.451-457, (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2018.01.008>

- [18] S.T. Glassmeyer, E.T. Furlong, D.W. Kolpin, A.L. Batt, R. Benson, J.S. Boone, O. Conerly. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. *Science of The Total Environment*, V 581–582, P909–922, (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.004>.
- [19] P.C Sharma, A. Jain, & S. Jain. Fluoroquinolone antibacterials: a review on chemistry, microbiology and therapeutic prospects. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, V66(6), P,587-604, (2009).
- [20] K.K. Sodhi & D.K. Singh. Insight into the fluoroquinolone resistance, sources, ecotoxicity, and degradation with special emphasis on ciprofloxacin. *Water Process Engineering*, V 43, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102218>.
- [21] P.H.A.O Canada. Candian Antimicrobial Resistance Surveillance System UPDATE 2018, Public Health Agency of Canada, 68P, (2018).
- [22] K. He, Ana. Dulce Soares, H. Adejumo, & al. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water. *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, V 106, P.136-143, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.020>
- [23] Anastasia Sellier, Somar Khaska, Corinne Le Gal La Salle. Assessment of the occurrence of 455 pharmaceutical compounds in sludge according to their physical and chemical properties. *Hazardous Materials* ,V 426, (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128104>
- [24] M.Östman, H.R. Lindberg, Jerker Fick & al. Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater. *Water Research*, V115, P.318-328, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.011>
- [25] H.B. Lee, T.E. Peart, M.L. Svoboda. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chromatogr A*, V1139(1), P.45-52, (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.068>
- [26] L.J. Zhou, & al. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China. *Environ Pollution* V159(7), P.1877-1885, (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.034>

- [27] T.H. Dao, T.T. Tran, V.R. Nguyen, T.N.M. Pham, C.M. Vu, T.D. Pham. Removal of antibiotic from aqueous solution using synthesized TiO₂ nanoparticles: characteristics and mechanisms. *Environ. Earth Sci*, V 77 (10), P. 359, (2018)
- [28] V.M.F Frade, & al. Environnemental contamination by fluoroquinolones. *Braz J Pharm Sci*, V 50, P. 41-54, (2014).
<https://doi.org/10.1590/S1984-82502011000100004>
- [29] M. Ramesh, M. Sujitha, P.A. Anila, Z. Ren, R.K. Poopal. Responses of *Cirrhinus mrigala* to second-generation fluoroquinolone (ciprofloxacin) toxicity: Assessment of antioxidants, tissue morphology, and inorganic ions. *Environ. Toxicol*, V 36 (5), P.887–902, (2021). <https://doi.org/10.1002/tox.23091>
- [30] C. Girardi, J. Greve, M. Lamshoft, I. Fetzer, A. Miltner, A. Schaffer, M. Kastner. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Hazardous Materials*, V198, P.22–30, (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.004>
- [31] E. Van der Grinten, M.G. Pikkemaat, E.J. van den Brandhof, G.J. Stroomberg, M. H. Kraak. Comparing the sensitivity of algal, cyanobacterial and bacterial bioassays to different groups of antibiotics. *Chemosphere*, V80 (1), P.1-6, (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.011>
- [32] M.Lillenberg, S.V. Litvin, L.Nei, M.Roasto, K. Sepp. Enrofloxacin and ciprofloxacin uptake by plants from soil. *Agronomy Research*, V8 (1), P.807–814, (2010).
- [33] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F. Pereira, A.M. Silva. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, V 75, P.33–51, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- [34] C. Liu, V. Nanaboina, G.V. Korshin, W. Jiang. Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater. *Water Research*, V 46 (16), P.5235–5246, (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.005>
- [35] Wu, S, & al., Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate. *Chemical engineering journal*, V 230, P.389-395, (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.072>

- [36] S. Baris, O. Turkyay. Domestic greywater treatment by electrocoagulation using hybrid electrode combinations. *Water Process Engineering*, V10, P.56–66, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.015>
- [37] Parra Guardado, & al. Effect of redox mediators in pharmaceuticals degradation by laccase: A comparative study. *Process Biochemistry*, V 78, P. 123-131, (2019).
- [38] S.A.C. Carabineiro, T.Thavorn-Amornsri M.F.R.Pereira J.L.Figueiredo. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research*, 45(15), P. 4583-4591, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.008>
- [39] W Mekhamer, S.Tamimi,& al. Removal of ciprofloxacin from simulated wastewater by pomegranate peels. *Environmental Science and Pollution Research*, V26(3), P.2297-2304, (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3639-x>
- [40] J. Gaombalet. Modélisation du gonflement des argiles et de ses effets sur les ouvrages de stockage souterrain. *Sciences de l'ingénieur [physics]*. Ecole Polytechnique X, Français, (2004).
- [41] I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Molecular Structure*, V1179, P. 672-677, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.039>
- [42] F.Bergaya, L.Gerhard. *Handbook of Clay Science (developments in clay science) part A- Fundamentals*. Faïza Bergaya, G Lagaly Elsevier, 1752. (2013).
- [43] M.J. Wilson. *Rock-forming Minerals: Clay Minerals. Sheet silicates*. Geological Society of London, Volume 3C, P.724, (2013).
- [44] B. K. G. Theng. "Formation and Properties of Clay-polymer Complexes ". Elsevier, V 511, (2012).
- [45] A. Decarreau. *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, Edition Masson, Paris, (1990).
- [46] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. *Handbook of Clay Science (developments in clay science)*, Elsevier, V 1224, (2006).
- [47] Meunier Alain. (Argiles). *Collection géosciences*, V 435, (2013).
- [48] M. Gautier. Interactions entre argile ammonium et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat, École Doctorale Sciences et Technologies Université d'Orléans, P.24, (2008).

- [49] L. Sigg, W. Stumm and P. Behra. Chimie des milieux aquatiques. Masson, Paris, p 391, (1992).
- [50] A. Revil and P. Leroy, Hydroelectric coupling in a Clayey Material, Geophysical Research Letters, V 28 (8), P1643-1646, (2001).
- [51] N. Güven & R. M. Pollastro. Clay-water interface and its rheological implications, CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA, V4, (1992).
- [52] A. Besq. Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique-Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil, Thèse de l'Université de Poitiers, P 224, (2000).
- [53] R. J. Hunter. Zeta Potential in Colloidal Science Principles and Applications ,1st Edition: R. H. Ottewill R. L. Rowell, Academic Press, London, (1981).
- [54] G. Pedro. Les minéraux argileux : pédologie, constituant et propriétés du sol, Tome II paris France, 2^{ème} édition Masson, (1994).
- [55] S. Chitour. Chimie des surfaces, Volume 2, édition OPU, (1992).
- [56] S. Kouloughli. Étude expérimentale des mélanges sable bentonite - Leurs Performances comme Barrière ès de Confinement dans les CET, Thèse de Doctorat, université Mentouri Constantine, (2007).
- [57] F. Edeline. L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux Ed, Cebedoc Sprgl, Liège, (1998).
- [58] K.A. Hernández, M. Solache-Ríos, M.C. Díaz-Nava. Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. water air. Soil Pollution, V224, P.1562–1569, (2013).
<https://doi.org/10.1007/s11270-013-1562-9>
- [59] A. W. Adamson, & A. P. Gast. Physical Chemistry of Surfaces, Sixth Edition Wiley-Interscience Publication. Surface & Colloid Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. 808 Pages.1997.
- [60] S. Shoukat, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen. Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: a mechanistic study. Microporous Mesoporous Materials, V239, P 180–189, (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.004>

- [61] A. Kausar, Munawar Iqbal, Anum Javed, Kiran Aftab, Zill-i-Huma Nazli, Haq Nawaz Bhatti, Shazia Nouren. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Molecular Liquids*, V 256, P 395–407, (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- [62] Y.Ho, J.Ng, & M.cKay . Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation & Purification Reviews. Separation and Purification Methods*, V29(2), P.189-232, (2000).<https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- [63] Y. S. Ho & G. Mckay. The Sorption of Lead (II) Ions on Peat. *Water Research*, V33(2), P. 578-584, (1999).
[https://doi:10.1016/S0043-1354\(98\)00207-3](https://doi:10.1016/S0043-1354(98)00207-3)
- [64] M. Özacar & İ. A. Şengil. Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V 242 (1-3), P. 105–113, (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.03.029>
- [65] W.J. Weber, & IC. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, V89(2), P. 31-60, (1963).
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1132474>
- [66] G. Crini, & P.M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, P.300, (2007).
- [67] H. Giles, D. Smith. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, V47, P.755-765, (1974).
- [68] G.Crini, & P.M Badot. Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, V33(4), P. 399-447, (2008).
- [69] A.E. Horvath, T. Lindström, & J. Laine. On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*, V22 (2), P. 824-830, (2006).
<https://doi.org/10.1021/la052217i>
- [70] G.Limousin, J.P.Gaudet, L.Charlet, S.Szenknect, V .Barthes, & M. Krimissa. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, V22, P.249-275, (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

- [71] X. Chen, B. Krishnappa, S. Saravu. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data, *Information*, V6, P.14-22, (2015).
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-21251-5>
- [72] Christoph. Hinz. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, V99(3), P. 225-243, (2001).[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9)
- [73] O. Amrhar, H. Nassali, and M. S. Elyoubi. Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay, *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, V 84, P.15, (2015).
- [74] K.K.H. Choy, G. McKay and J.F. Porter. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon Resources. *Conservation and Recycling*, V 27, P.57–71, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00085-8)
- [75] J. Toth. State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chem, Acad. Hung*, V 69, P.311–317. (1971).
- [76] J. F. Porter, G. McKay, and K. H. Choy. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory. *Chemical Engineering Science*, V 54(24), P.5863–5885, (1999).
- [77] A. Kapoor & R. T. Yang. Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents. *Gas Separation & Purification*, V 3(4), P.187–192, (1989). [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(89\)80004-0](https://doi.org/10.1016/0950-4214(89)80004-0)
- [78] D. Everett. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, V31(4), P. 577-638, (1972).
<https://doi.org/10.1351/pac197231040577>
- [79] N. Gherbi. Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2008).
- [80] S. Mechaels. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange. *engineering and process development*, V 44, P.1922-1929, (1952).
- [81] M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, H. Piri, & M.J. Pamian. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical engineering*, V 220, P. 237-243, (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.021>

- [82] M. Aliabadi, M. Irani, J. Ismaeili, & S. Najafzadeh. Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V 45(2), P. 518-526, (2014).
- [83] J.H. Van't Hoff. *Études de dynamique chimique*, Muller, (1884).
- [84] M.P Callao. Multivariate experimental design in environmental analysis's Trend. *Anal Bioanal Chem*, V 62, P 86-92. (2014).
<https://doi.org/10.1007/s00216-015-8666-6>
- [85] J. Zolgharnein & al. Doehlert design as optimization approach for the removal of Pb (II) from aqueous solution by *Catalpa Speciosa* tree leaves: adsorption characterization Desalination. *Water Treatment*. V 1–16, (2013).
<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.853625>
- [86] G.A. Ikhtiyarova, A.S.Özcan, Ö.Gök, A.Özcan. Characterization of natural- and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions, *Clay Miner*. V 47, P 31–44, (2012).
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6384-3>
- [87] A Chahi. Comparaison des minéraux argileux des formations lacustres du jbel rhassoul et des phosphorites marines des ganntour au maroc, *Genèse des minéraux argileux magnésiens*, (1992).
- [88] THOMAS Thiebault. L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales. Processus et applications environnementales, Thèse de doctorat Sciences de la Terre, Université d'Orléans, P.323, (2015).
- [89] J. Sei, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix & S. Straunton. Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the Ivory Coas. *Clays and Clay minerals*, V 50, P.212, (2002).
- [90] N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.M. Jumas, et J. P. Bonnet. Iron role on mullite formation from kaolin's. *Journal of American Ceramic Society*, V86, P.129-134, (2003).
- [91] A.C. Mbaye, A. K Diop, Mieke-Brendle, J.Senocq, F.Maury. Characterization of natural and chemically modified kaolinite from Mako (Senegal) to remove lead from aqueous solutions. *Clay Miner*, V 49, P. 527–539, (2014).
<http://dx.doi.org/10.1180/claymin.2014.049.4.03>

- [92] Ozcan, A.; Ozcan, A.S.: Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J. Hazard. Mater*, V 125, P. 252–259 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.039>
- [93] Y.Yukselen, A. Kaya. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water, Air, and Soil Pollution*, V 145, P.155-168, (2003).<https://doi.org/10.1023/A:1023684213383>
- [94] J.E. Martiez-legaz.On weierstrass externe value theorem optim. lett. V 8, P 391-393, (2014). <https://doi.org/10.1007/s00521-021-06272-4>
- [95] Ma Jie, Mingxuan Yang, Fei Yu, and Jie Zheng. Water-enhanced Removal of Ciprofloxacin from Water by Porous Graphene Hydrogel. Published online, (2015).
<https://doi.org/10.1038/srep13578>
- [96] Mi Wua, S. Zhao, R. Jing, Y. Shao, & al. Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science*, V 180, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105175>
- [97] G.E.J. Poinerna, M.K. Ghoshc, Y.J. Nga, T.B. Issa, S Anand., P. Singh. Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique. *Journal of Hazardous Materials*, V 185, P. 29–37, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.087>
- [98] S Yahya. Al-Degs, H. El-Sheikh, M. Gavin. Walker. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, V 77, P.16-23, (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001>
- [99] M. Wu, S. Zhao, R. Jing, Y. Shao, X. Liu, F. Lv, X. Hu, Q. Zhang, Z. Meng. A Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite. *Appl Clay Sci*, V 180, P.105-175, (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105175>
- [100] A. Maged, S. Kharbish, I. S. Ismael, A. Bhatnagar. Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution..*Environmental Science and Pollution Research*, V 27, (2020).<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09267-1>.
- [101] V. Vimonses, L. Shaomin, B. Jin, C. W. K.Chow, and C.Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering*, V 148, P.354–364, (2009).

- [102] A.Kausar, M.Iqbal, A.Javed, K.Aftab, Z.H.Nazli,,S.Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Molecular Liquids*, V 256, P.395-407, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>.
- [103] Yu, Y., Zhuang, Y. Y., and Wang, Z. H.Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin. *Colloid and Interface Science*, V 242, P.288-293, (2001). <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7780>
- [104] M.J.Jaycock, and G.D.Parfitt, *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Ltd, Chichester. 279 Seiten, (1981). <https://doi.org/10.1002/bbpc.19810850925>
- [105] ZW. Zeng, XF. Tan, YG. Liu, SR. Tian, GM. Zeng, LH. Jiang, & al. Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures. *Front Chem*:6, (2018). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00080>
- [106] A. Rahdar, S. Ahmadi, J. Fu. Adsorption of ciprofloxacin from aqueous environment by using synthesized nanoceria. *Ecol Chem Eng S*, V 26, P.299–311, (2019). <https://doi.org/10.1515/eces-2019-0021>
- [107] L. Wang, G. Chen, C. Ling, J. Zhang, K. Szerlag. Adsorption of ciprofloxacin on to bamboo charcoal: effects of pH, salinity, cations, and phosphate. *Environ Prog Sustain Energy*, V 36, P.1108–1115, (2017). <https://doi.org/10.1002/ep.12579>
- [108] W. Duan, N. Wang, W. Xiao, Y. Zhao, Y. Zheng. Ciprofloxacin adsorption onto different micro-structured tourmaline, halloysite and biotite. *J Mol Liq*, V 269, P 874–881, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.051>
- [109] D. Balarak, F. Kord Mostafapour, A. Joghataei. Environmental communication kinetics and mechanism of red mud in adsorption of ciprofloxacin in aqueous solution. *J NAAS J Score*, V 10, P.241–248, (2017). <http://dx.doi.org/10.21786/bbrc/10.1/35>