

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de SAAD DAHLEB

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de L'ENVIRONNEMENT

Thème

Etude et modélisation de l'adsorption d'un polluant organique par la smectite dans une colonne à lit fixe

Réalisé par :

M^{elle} : ARIB GHANIA.

M^{elle} : SEDDIK ASMA.

Encadré par :

M^{eme} :S. DADOU

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier *Dieu* de m'avoir donné la force et surtout le courage afin d'achever ce modeste travail.

Nous remercierons *Dr. SALIMA.DADOU*, d'avoir accepté de diriger notre projet fin d'études de master en génie des procédés, option génie d'environnement. Nos sincères remerciements pour ses précieux conseils, sa disponibilité, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'elle a passé à nous informer, enseigner et corriger ce modeste travail. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.

Notre respect aux membres du *jury* qui ont bien voulu accepter de juger ce modeste travail, d'apporter leurs réflexions et leurs critiques scientifiques. Nos plus vifs remerciements vont aux ingénieurs de laboratoire.

Nous remercions chaleureusement Mr. *MOURAD*, ingénieure de laboratoire au Département Génie des procédés, pour sa grande disponibilité et pour son aide précieuse.

Nous voudrions exprimer nos sincères remerciements à *Dr. BADIS.ABDELMALEK chef* d'option de notre spécialité « Génie de l'environnement »

Nous exprimons aussi notre profonde gratitude à tous les enseignants du département de génie des procédés qui ont assuré notre formation et qui nous ont permis d'acquérir de précieuses connaissances scientifiques.

Nos vifs remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du Département de Génie des procédés de l'université Blida 1, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nos plus grands remerciements, à nos chers *parents* pour leur éducation et leurs orientations vers le bon chemin au cours de notre vie.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Avant tous je tiens à remercier Dieu tout puissant de m'avoir donné la force, la santé et le courage de réaliser ce précieux travail.

A ma chère maman «Allah yerhamha » je rêvais et souhaitait que tu sois être avec moi en ce jour et toute ma vie.

A mon « chère père » pour son encouragement, sa patience son aide continuelle longe de mon chemin d'étude et soutien financier pour m'avoir toujours montré le meilleur d'existence je leur souhaite une longue vie.

*Je leur souhaite à mes chères sœurs : **CHAIMA** et son mari **KHALED**, et leurs adorables enfants « **ABD ELRAHIM** et **WASSIM** » et ma sœurs **SIHAM** et son mari et leur enfant **YASMINE** et **IMANE** et son mari et leur enfant **RASSIM**.*

*A mes belles sœurs **RAHMA**, **MARWA**, **IKRAM**, **AYA**, **Chrifa** qui et aient toujours présentent quand j'avais besoin d'elles.*

*A mes chers frères : **MOHAMED AMINE** et **HAMZA**.A toute ma famille surtout mes tantes.*

*A ma binôme **ARIB GHANIA** et sa famille je le remercie pour tous les moments passés ensemble pour son amitié sincère.*

*A mes adorables chers amies **SORAYA**, **YOUSSRA** et **CHI-CHI**, avec qui j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur*

A mes enseignants qui m'ont encouragé pendant toutes la période de mes études.

A toutes les personnes que je connais et que je n'ai pas citées.

Merci à tous....

ASMA...

Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنين)

Je dédie ce modeste travail :

Avant tous je tiens à remercier Dieu tout puissant de m'avoir donné la force, santé, esprit et moyens d'arriver à ce stade de connaissances.

*A mon père **ALI** et ma sœur **Nassima** « Allah yerhamhom » j'ai rêvé et souhaité tu sois avec moi en ce jour et tout ma vie.*

*A la femme qui a souffert sans me laisse souffrir, la lumière de ma vie, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie, mon bonheur et mon tout, **maman** par sa douceur et son amour sans limite.*

*A mes sœurs **MALIKA, RABIA, NADJOU** mes deuxième maman, pour tout le soutien et l'amour qu'elle me porte depuis mon enfance et jusqu'à ce moment. « le plus beau cadeau que nos parents ne nous aient jamais offert était l'un l'autre ».*

*A mes frères **MOHAMED, NONO, BELAI**, ainsi leurs petites familles.*

*A mes adorable et agréables qui m'ont toujours aidée et encouragée, qui étaient toujours à mes cotés, mes aimables sœurs **RIHAB et MIMA**.*

A tous mes neveux et nièces

*A mon binôme **SEDDIK ASMA** qui m'a soutenu et était toujours là à mes cotés.*

*À mes très chers amis Avec lesquels j'ai vécu les meilleurs moments de ma vie et qui m'ont beaucoup soutenue : **RAOUF, LAMIA, SARA, RIHAB**.*

Merci à tous.....

GHANIA ...

الخلاص

الهدف هذه الدراسة إلى تقييم جدوى وفعالية عملية الامتصاص على الطين الخام في الوضع الديناميكي. الهدف هو القضاء والتخلص من السيبروفليكساسين (CIP) على طبقة ثابتة من الطين الخام في وسط مائي. الطين المستخدم والمنشأ من منطقة قالمة، وتوصيفه من خلال تقنيات التحليل المختلفة (DRX، XRF) أظهر أن السمكتايت هو المعدن الغالب (48%)، والإليت والكلوريت يمثلان 40 و12% على التوالي. تمت دراسة معاملات امتصاص العمود في مناطق محددة جيداً، ارتفاع القاعدة (1، 1.5، 2 سم)، التركيز الأولي (50، 80، 120 ملجم. لتر-1)، ومعدل التدفق (0.8، 1.25، 2.56 مل. دقيقة-1)، تم تصميم منحنيات الاختراق التي تم الحصول عليها بواسطة نماذج توماس ويون-نيلسون، وتم الحصول على توافقات جيدة جداً، مع انحرافات صغيرة عن القيم التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الامتصاص، المضاد الحيوي، الطين الخام، السرير الثابت.

Abstract :

This study aims to evaluate the feasibility and effectiveness of the adsorption process on raw clay in dynamic mode. This work proposes the elimination of ciprofloxacin (CIP) on a fixed bed of raw clay in an aqueous medium. The clay used and originates from the Guelma region, and its characterization by using different analysis techniques (XRF, DRX) revealed smectite to be the is the major mineral (48%), illite and chlorite accounting 40 and 12% respectively. . In-column adsorption parameters were studied in well-defined ranges, bed height (1, 1.5, 2 cm), initial concentration (50, 80, 120 mg. L⁻¹), and feed rate (0.8, 1.25, 2.56 mL.min⁻¹), the breakthrough curves obtained were using by the Thomas and Yoon-Nelson models, with very good corelation obtained, with weak deviations from the experimental values.

Key word: adsorption, antibiotic, raw clay, fixed bed.

Résume :

Cette étude a pour objectif d'évaluer la faisabilité et l'efficacité du procédé d'adsorption sur une argile brute en mode dynamique. Ce travail se propose d'élimination de la ciprofloxacin (CIP) sur un lit fixe d'argile brute en milieu aqueux. L'argile utilisée et originaire de la région de Guelma, sa caractérisation par différentes techniques d'analyse (XRF, DRX) a révélé que la smectite est le minéral majoritaire (48%), l'illite et chlorite représentent respectivement 40 et 12%. Les paramètres d'adsorption en colonne ont été étudiés dans des domaines bien définis, la hauteur du lit (1, 1.5, 2 cm), la concentration initiale (50, 80, 120 mg. L⁻¹), et le débit d'alimentation (0.8 , 1.25, 2.56 mL.min⁻¹), les courbes de percée obtenues sont modélisées par les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson, des très bons ajustements obtenus, avec de faibles écarts aux valeurs expérimentales.

Mot clé : adsorption, antibiotique, argile brute, lit fixe.

Liste des figures

Figure I. 1: Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques.	5
Figure I. 2: Formes chimiques de ciprofloxacine à différentes valeurs de pH.	6
Figure I. 3: Représentation schématique d'une structure en couches de l'argile.	10
Figure I. 4: Représentation des tétraèdres et des octaèdres.	11
Figure I. 5: Représentation schématique de la structure de l'illite.	12
Figure I. 6: Représentation schématique de la structure d'une smectite.	13
Figure I. 7: Structure multi-échelle de la montmorillonite.	14
Figure I. 8: Courbe de percée et le principe de la saturation.	17
Figure II. 1: Structure de l'antibiotique Ciprofloxacine (CIP).	21
Figure II. 2: Dispositif expérimental de l'adsorption sur l'argile en mode dynamique.	25
Figure III. 1: Diffractogramme de l'argile brute.	27
Figure III. 2: Détermination de pH_{PZC} ; (a) Évolution du potentiel zêta en fonction du pH en ions H_3O^+ ou OH^- pour l'argile; (b).	28
Figure III. 3: a) Spectre UV-Visible d'absorption de la solution aqueuse de CIP (10 mg. L^{-1}) au pH libre de la solution ($pH=6,5$). (a) Courbe d'étalonnage de l'antibiotique ciprofloxacine. (b).	29
Figure III. 4: Effet du pH sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur l'argile brute. ($C_0=150 \text{ mg. L}^{-1}$; dose de l'argile= 2 g.L^{-1} ; $T=20\pm 2$; $v=300 \text{ tr.min}^{-1}$).	30
Figure III. 5: Diagramme de spéciation de la ciprofloxacine à différents pH.	31
Figure III. 6: Effet de la température sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur l'argile naturelle ($C_0=150 \text{ mg. L}^{-1}$; dose de l'argile= 2 g.L^{-1} ; $pH=6,5$; $v=300 \text{ tr.min}^{-1}$).	31
Figure III. 7: Effet de la hauteur de lit sur la courbe de percée.	33
Figure III. 8: Effet du débit sur la courbe de percée.	34
Figure III. 9: Effet de la concentration initiale de CIP sur la courbe de percée.	35
Figure III. 10: Courbe de percée par le modèle de thomas.	38
Figure III. 11: Courbe de percée par le modèle de YoonNelson.	41

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Classe de polluants émergents.	4
Tableau I. 2: Exemple d'effets avérés des polluants émergents.	7
Tableau I. 3: Caractéristiques générales de la physisorption et chimisorption	15
Tableau I. 4: Modèles mathématiques des courbes de percée	19
Tableau II. 1: Propriétés physicochimiques de la ciprofloxacine	20
Tableau III. 1: Analyse chimique de l'argile brute (% en poids).	27
Tableau III. 2: Paramètres d'adsorption de CIP sur une argile brute à $25\pm 2^{\circ}\text{C}$	33
Tableau III. 3: Paramètres d'adsorption de CIP sur une argile brute à $25\pm 2^{\circ}\text{C}$	34
Tableau III. 4: Paramètres d'adsorption de CIP sur une argile brute à $25\pm 2^{\circ}\text{C}$	36
Tableau III. 5: Paramètres de Thomas pour l'adsorption du CIP sur l'argile brute à 25°C . 37	
Tableau III. 6: Paramètres de YOON-NELSON pour l'adsorption de CIP sur une argile brute	39

Liste des abréviations

- C₀** : Concentration initiale d'adsorbat (mg.l⁻¹).
- C_t** : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg.l⁻¹).
- C_p** : Concentration de percée.
- C_s** : Concentration de saturation.
- CEC** : capacité d'échange cationique.
- CIP** : Ciprofloxacine.
- DRX** : Diffraction des rayons X.
- ISDND** : Installation de stockage de déchets non dangereux.
- k_{TH}** : Constante de Thomas, _H : Capacité d'adsorption à l'équilibre.
- K_{YN}** : Constante de Yoon-Nelson (min⁻¹).
- MNU** : Les médicaments non utilisés.
- m_{ad}** : Masse d'adsorbat «Ciprofloxacine».
- m_a** : Masse de l'adsorbant « l'argile brute ».
- m_t** : La masse totale.
- PE** : Polluants émergents.
- pH** : Le potentiel d'hydrogène.
- pH_{PZC}** : Le potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.
- pH_{PIE}** : Le potentiel d'hydrogène au point isoélectrique.
- pK_a** : Le constante d'acidité.
- POA** : Les Procédés d'oxydation avancés.
- q_t** : Capacité d'adsorption du lit adsorbant.
- Q** : Débit d'alimentation.
- Q_v** : Débit volumique de la solution.
- R** : Le rendement d'adsorption (en %).
- STEU** : Station d'épuration des eaux usagées
- T** : Le temps (min).
- t_p** : Le temps de percée.
- t_s** : Le temps de saturation.
- UV** : Ultra-violet.
- V_{eff}** : Le volume d'effluent total récupéré à la sortie.
- V** : Le volume de la solution.
- ZTM** : La zone de transfert de masse au point de percée.
- Z** : Hauteur du lit (cm).
- λ_{max}** : La longueur d'onde maximale.
- ζ** : La potentielle électrocinétique zêta.
- ξ** : Le potentiel zêta.
- τ** : Le temps de saturation (min).

Sommaire

Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

Chapitre I :Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Mise en contexte et problématique sur les polluants émergents	3
I.2.1. Ciprofloxacin.....	5
I.2.2. Comportements acido-basiques de l'antibiotique Ciprofloxacin.....	5
I.2.3. Impact environnemental et sanitaire des polluants pharmaceutiques.....	6
I.2.4. Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux	7
I.3. Généralité sur les argiles	8
I.3.1. Minéralogie et cristalochimie des argiles	9
I.3.2. Classification des argiles selon la structure chimique.....	11
I.3.2.1. Kaolinite ou série 1/1 (T.O) : minéraux à 7A°	11
I.3.2.2. Illites ou série 2/1 (T.O.T) : minéraux à 10 A°	11
I.3. 2.3. Smectites ou série 2/1 (T.O.T) : minéraux à 10A°	12
I.3.2.4. Chlorites ou série 2/1/1 (T.O.T.O) : minéraux à 14A°	13
I.3.3. Morphologie du système argile-eau	13
I.4. Procédé d'adsorption.....	14
I.4.1. Description de l'adsorption sur la surface des argiles	15
I.4.2. Adsorption en mode dynamique	16
I.4.3. Courbe de percée.....	16
I. 4.4. Approche d'adsorption sur colonne	17
I.4.5. Modélisation des courbes de percée	19
I.5. Conclusion.....	19

Chapitre II :Matériel et Méthode

II.1. Introduction	20
II.2. Polluant étudié.....	20
II.3. Caractérisation physico-chimique de l'argile brute	21
II.3.1. Composition minéralogique par la Diffraction des rayons X (DRX).....	21
II.3.2. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X	22
II.3.3. Zétamétrie.....	22

Sommaire

II.4. Étude paramétrique préliminaire.....	23
<hr/>	
II.4.1. Étude de l'effet de pH.....	24
II.4.2. Effet de la température	24
II.5. Adsorption en mode dynamique	24
II.6. Conclusion.....	25
Chapitre III :Résultats et discussion	
III.1. Introduction.....	26
III.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile	26
III.3. Détermination de la longueur d'onde maximale.....	29
III.4. Etude préliminaire.....	29
III.4.1. Influence du pH initial sur l'élimination de la ciprofloxacine	29
III.4.2. Influence de la température	31
III.5. Étude des paramètres de l'adsorption en dynamique	32
III.5.1. Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée	32
III.5.2. Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée.....	34
III.5.3. Effet de la concentration initiale du CIP	35
III.3.4. Modélisation de la courbe de percé.....	36
III.3.4.1. Modèle de Thomas	36
III.3.4.2. Modèle de Yoon–Nelson	38
III.4. Conclusion	41
Conclusion générale	42
Références bibliographiques.....	43

Introduction générale

Introduction générale

L'évolution technologique améliore considérablement notre mode de vie, mais malheureusement elle engendre des rejets de toutes sortes, de toutes formes, et qui sont de plus en plus nocifs.

Actuellement, la pollution des eaux de surfaces et des eaux souterraines constitue sans aucun doute un des problèmes les plus graves auxquels le monde est confronté, surtout que les ressources en eau diminuent progressivement.

Très récemment, la présence des produits pharmaceutiques, et plus particulièrement des antibiotiques dans les systèmes aquatiques, suscitent une grande préoccupation des scientifiques, étant donné leur forte toxicité et leur potentiel à favoriser la résistance de souches bactériennes causant une grave menace pour la santé publique malgré leurs très faibles concentrations. L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. Plusieurs procédés de traitement ont été développés afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques.

Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui ont montré une grande efficacité pour l'élimination des contaminants de nature différente notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...).

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. [1]. Par ailleurs, la recherche et le développement de nouveaux adsorbants efficaces, écologiques, rentables et économiques pour le traitement des eaux est un grand challenge [2].

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 [3].

Dans l'objectif d'apporter une contribution dans le domaine de lutte contre la pollution des eaux par les polluants émergents, nous avons choisi d'étudier l'élimination d'un polluant d'origine pharmaceutique l'antibiotique ciprofloxacine (CIP), à partir de solution aqueuse, ce travail a été entrepris en adoptant une approche expérimentale mettant en œuvre d'un traitement efficace des eaux polluées par ce composé, il s'agit d'utiliser un procédé séparatif. Le procédé mise en œuvre est l'adsorption en mode dynamique sur une argile locale.

Introduction générale

Ce travail est présenté sous forme de la manière suivante :

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 ciblé 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 en mode dynamique, seront détaillés dans la troisième partie de ce chapitre.

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'adsorption sur un lit fixe d'un polluant émergent par une argile naturelle.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la problématique des polluants émergents. 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. Pour la plupart des polluants émergents, il existe peu de données relatives à l'évaluation des risques pour la faune et l'Homme. Il est aussi difficile de prédire leur devenir dans l'environnement aquatique. Le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement de ces molécules s'est donc récemment accru. Pour limiter le rejet des polluants émergents, les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tel que l'argile en raison de leur disponibilité et de leurs faibles couts [4]. Ce procédé est étudié dans ce travail de mémoire a pour objectif de développer le procédé d'adsorption dynamique mettant en œuvre de l'argile brute.

I.2. Mise en contexte et problématique sur les polluants émergents

La pollution des cours d'eau et de l'environnement en général est un sujet préoccupant depuis longtemps et qui ne cesse de prendre de plus en plus d'ampleur dans le monde actuel.

Les polluants émergents (PE) ont suscité de plus en plus l'intérêt des chercheurs et des agences publiques par le potentiel de leurs effets éco toxicologiques à faibles concentrations.

Malgré les différentes mesures prises en vue de protéger la qualité de l'environnement aquatique, la plupart de ces substances tendent à persister et peuvent être relarguées pendant longtemps dans l'environnement. Aussi, la plupart de ces substances se retrouvent dans un éventail d'environnement aquatique (exemples : rivières, lacs, océans) dans lequel les processus physiques, chimiques et biologiques régissant leur transport et leur transformation restent encore mal connus.

La nécessité et le besoin de surveiller les polluants émergents, dans les effluents et les boues d'épuration d'eaux usées, dans les lixiviats de sites d'enfouissement et dans les eaux réceptrices situées en aval des stations d'épuration des eaux usées (STEP) [5].

De manière générale, la classification des polluants émergents se fait selon plusieurs catégories : les substances pharmaceutiques, les produits chimiques industriels et domestiques, les produits de dégradations (de produits pharmaceutiques, industriels, domestiques), tel qu'il est présenté dans le tableau (I.1) [4].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I. 1: Classe de polluants émergents [6].

Groupe	Composés
Produits pharmaceutiques	
Antibiotiques	Triméthopri­me, érythromycine, lincomycine, Sulfaméthoxazole
Analgésiques, Anti-inflammatoires	Codéine, ibuprofène, acétaminophène, aspirine, diclofénac, fénoprofène
Médicaments psychotiques	Diazépam
Régulateurs de lipide	Béza­fibrate, acide clorifibri­que, acide fénofibri­que
β- bloquants	Métoprolo­l, propano­lol, timo­lol
Stéroïdes et hormones	Œstradiol, œstrone, œstriol, diéthylstilbestrol
Produits à usage ménager	
Parfums Produits solaires Insecticides Antiseptiques	Polycyclique, macrocyclique Benzophénone, méthylbenzylidène N, N-diéthyltoluamide Triclosan, chlorophène
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkylphénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol, Carboxylates d'alkylphénol
Produits à retard de flamme	Ethersdiphényliquespolybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique
Additifs d'essence	Dialkyl d'éther, méthyl-ter-butyl éther (MTBE)

Les substances pharmaceutiques font partie du groupe des contaminants émergents. Elles correspondent aux principes actifs des médicaments et, à ce titre, sont responsables des propriétés pharmacologiques des médicaments. L'origine des substances pharmaceutiques dans l'environnement est variable mais les principales sources sont liées à leur utilisation en médecine humaine ou vétérinaire. Une fois consommées, les substances pharmaceutiques sont excrétées dans les urines ou les fèces et se retrouvent dans les eaux usées (consommation humaine) ou dans les déchets d'élevage (consommation vétérinaire). Dans le premier cas, elles peuvent être rejetées directement dans le milieu, ou indirectement, avec les eaux usées traitées ou les boues résiduaires, après traitement dans les stations d'épuration (STEP). Dans le deuxième cas, elles atteignent directement le milieu lorsque les animaux sont élevés en prairie ou indirectement lorsque les déchets d'élevage sont épandus sur les sols agricoles pour les fertiliser.

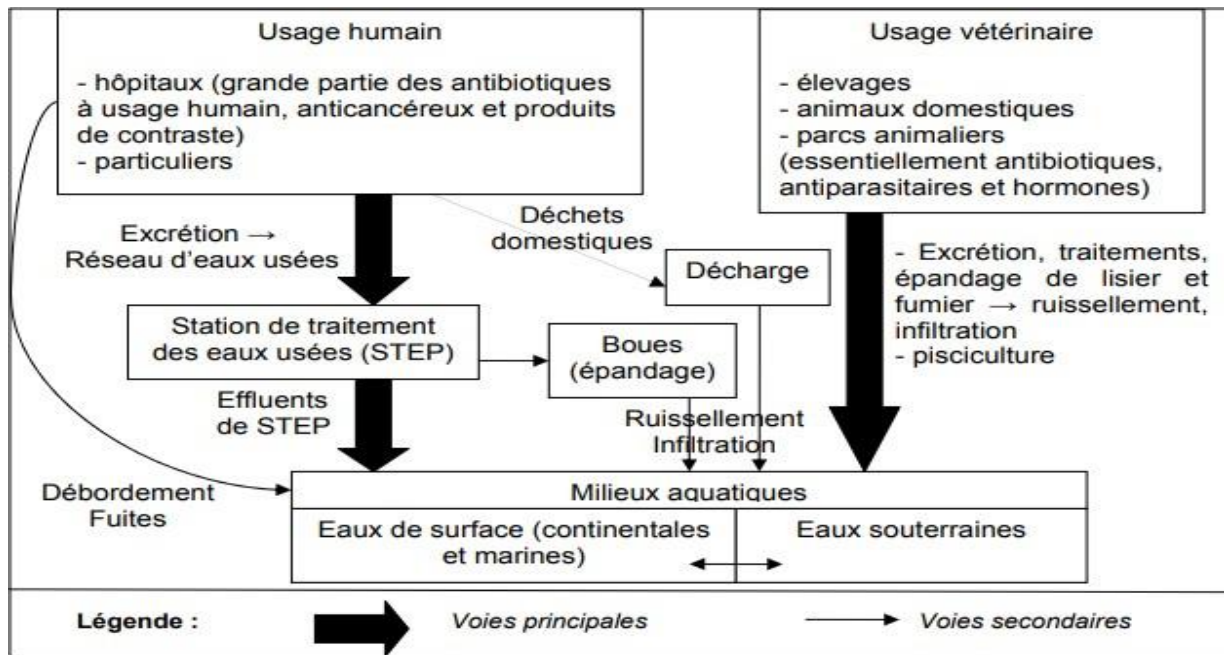


Figure I. 1. Voies de contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques.

I.2.1. Ciprofloxacine

D'après les données bibliographiques préexistantes, les médicaments ayant une présence avérée dans les écosystèmes présentent un problème croissant de résistance bactérienne en particulier avec les fluoroquinolones.

La ciprofloxacine, qui appartient à la famille des fluoroquinolones, représente une classe importante d'antibiotique utilisée largement pour de nombreuses affections bactériennes chez l'animal. En effet, la ciprofloxacine est par exemple utilisée pour lutter contre les infections urinaires et broncho-pulmonaires, les dysenteries sinusites et les otites.

I.2.2. Comportements acido-basiques de l'antibiotique Ciprofloxacine

L'étude de l'effet de pH sur la ciprofloxacine montre que ce médicament peut se présenter sous quatre formes distinctes : cationique, neutre, anionique et zwitterionique. La figure I.2 nous renseigne sur les différentes formes prédominantes de cet antibiotique en fonction du pH de la solution aqueuse [7].

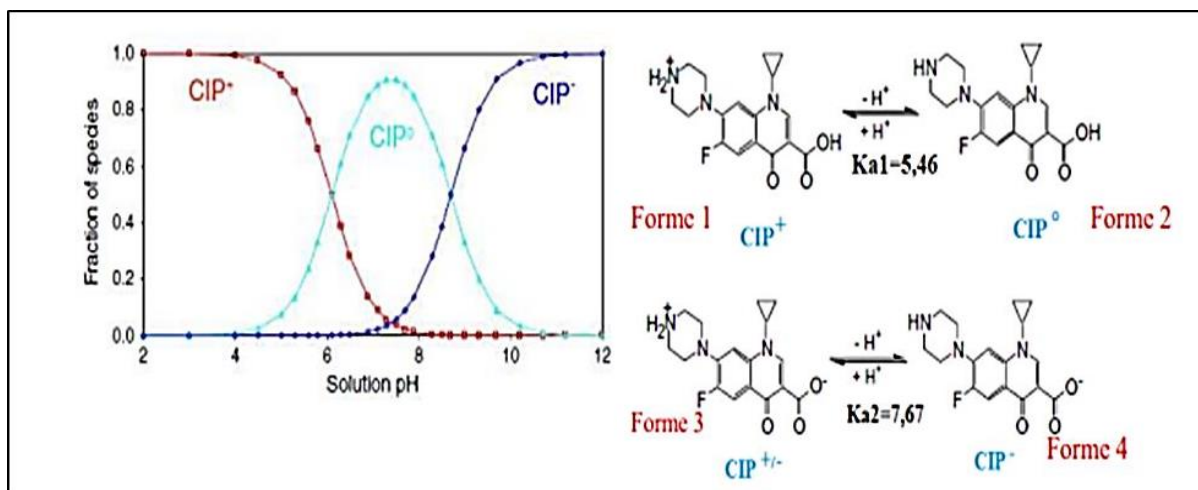


Figure I. 2. Formes chimiques de ciprofloxacin à différentes valeurs de pH [7].

Cette figure nous permet de constater qu'à des valeurs de pH $< pK_{a1}$, la forme cationique de la ciprofloxacin (Forme 1) est prédominante, tandis que celles comprises entre pK_{a1} et pK_{a2} ($pK_{a1} < pH < pK_{a2}$), les formes neutre et zwitterionique sont prédominantes (Formes 2 et 3). En fin pour des valeurs de pH supérieures à pK_{a2} , la forme anionique est prédominante (Forme 4).

I.2.3. Impact environnemental et sanitaire des polluants pharmaceutiques

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.

La présence des contaminants pharmaceutiques dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. En conséquence, il en résulte des rejets dans les eaux de surface (effluents urbains, d'activité de soins, élevages industriels au travers des stations de traitement pour les rejets ponctuels, d'assainissements non collectifs pour les rejets diffus) et dans les sols (médicaments non utilisés [MNU], non collectés, ou résultant des installations de stockage de déchets non dangereux [ISDND], des déjections et épandage des boues d'épuration, des fumiers et lisiers). Les résidus de médicaments rejoignent ainsi les eaux de surface et souterraines, susceptibles d'être utilisées dans les usines de potabilisation et de devenir une eau destinée à la consommation humaine.

Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les études de toxicité les plus rencontrées, citées par la littérature [8] sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Elles sont réalisées in vivo, chez l'animal à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires. Le tableau I.2 représente quelques exemples d'effets avérés des polluants émergents.

Tableau I. 2. Exemple d'effets avérés des polluants émergents.

Produits	Effets	Organismes	Références
Anti-inflammatoires (ibuprofène, diclofenac)	Cytotoxicité inhibition de la bioluminescence	Truite arc en ciel Vibrio Fischeri	[8] [9]
Antibiotique (tétracycline)	Inhibition de la croissance	Algues	[10]
Produits industriels (BspHénol A)	Perturbateur endocrinien : baisse de la qualité du sperme, développement du cancer de sein et de la prostate etc.	Rat, souris, cellules	[11,12]
Hormone stéroïde (17 β -œstradiol)	Perturbateur endocrinien : Baisse de fécondité, effet sur la différenciation sexuelle.	Poissons	[13]

I.2.4. Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux

La présence des médicaments et de leurs résidus dans l'environnement provient de leur fabrication (rejet industriel), de leurs usages humains et vétérinaires (rejet du métabolisme) et les excréments liés à leur métabolisation incomplète.

Malgré l'amélioration des techniques de quantification des résidus de médicaments, l'efficacité réelle de leur élimination par les STEU reste complexe à quantifier de manière rigoureuse.

Cette efficacité est, d'une part, fonction des molécules, de la taille de la STEU et des procédés mis en œuvre, mais également des mécanismes (physiques, métaboliques) mis en jeu : oxydation, biodégradation, biotransformation, réduction, sorption, transformation de la molécule mère en molécules-filles (métabolites) ou de phénomène de déconjugaison des molécules au sein de la chaîne de traitement [14].

Les STEU sont en effet conçues pour abattre la matière organique principalement carbonée, puis azotée et phosphorée, à des concentrations de l'ordre de la dizaine à centaine de mg/L.

Tandis que les résidus de médicaments, représentent un large spectre de molécules dont les concentrations varient de 10^{-3} à 10^{-6} mg. L⁻¹ et revêtent des propriétés de solubilité, volatilité, sorption, biotransformation, polarité et stabilité très différentes [15].

Les efficacités des STEU ne sont pas systématiquement définies car régies par différents phénomènes (sorption, dégradation, volatilisation, etc.) dont les potentialités rapportées à un composé sont décrites par différents paramètres : la rétention de certaines molécules est donnée par certains auteurs comme importante (diclofénac, énalapril), ou variable (fluoroquinone, tétracycline, bêta-bloquants, antidiabétiques, hydrochlorothiazide, sulphonamide, analgésique, etc.).

Pour certaines, apparaît même une augmentation des concentrations de la molécule par déconjugaison (carbamazépine, benzodiazépine, thriméthoprine) [16].

La grande majorité des stations d'épuration sont constituées d'une suite d'opération unitaire dont le cœur est un procédé biologique fondé sur la transformation de la pollution soluble en pollution solide (les boues), séparée par décantation, déshydratée et évacuée, soit en valorisation agricole (retour au sol), soit en valorisation thermique (incinération).

Une chaîne de traitement classique de traitement des eaux usées est composée de prétraitements (dégrilleur, dessableur, dégraisseur), d'un traitement primaire (généralement décanteur), d'un traitement biologique à boue activée à l'oxygène, d'un traitement de séparation par clarification secondaire et plus spécifiquement rarement, de traitements tertiaires ou de finition qui peuvent être globalement classées dans les trois sous-catégories, à savoir : les traitements biologiques, les procédés d'oxydation avancés (POA) et les technologies à changement de phase.

I.3. Généralité 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 μ m.

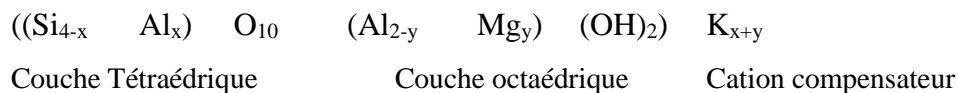
Les argiles peuvent être gonflantes, notamment celles de la famille des Montmorillonites, lorsqu'elles absorbent de l'eau. Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches sous l'effet des variations de la température ou au contact de l'eau.

Les argiles peuvent jouer un rôle important dans certains domaines d'activité, telle que la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées [17].

I.3.1. Minéralogie et cristalochimie 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) [18]. 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+} [19].

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).

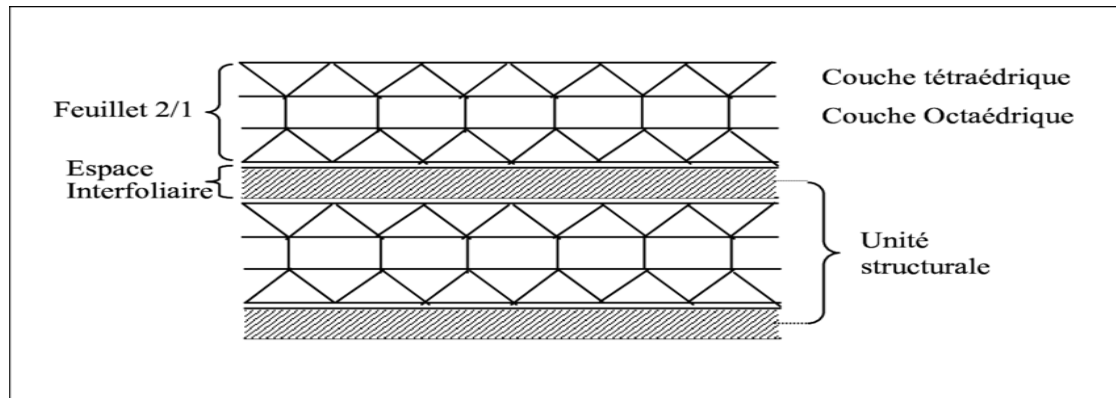


Figure I. 3: Représentation schématique d'une structure en couches de l'argile [18].

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+} [20], géométriquement, encadré par quatre atomes d'oxygène ; les tétraèdres, assemblés par leurs sommets, forment un réseau hexagonal (figure I-4). 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 [21].
- Une couche octaédrique (figure II.2), formée d'octaèdres, occupés par des atomes d'aluminium Al^{3+} [20] 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.

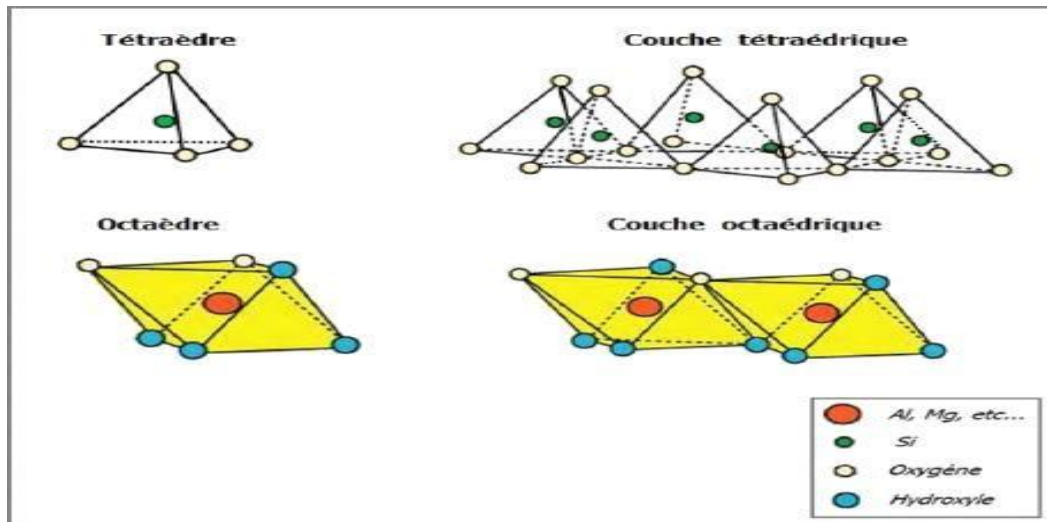


Figure I. 4: Représentation des tétraèdres et des octaèdres [22].

I.3.2. Classification des argiles selon la structure chimique

I.3.2.1. Kaolinite ou série 1/1 (T.O) : minéraux à 7A°

C'est la plus simple des argiles ; feuillet de type 1/ 1 dioctaédrique. Le feuillet est neutre. La distance entre les feuillets est de 0,7 nm, sa formule est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. [23].

Une combinaison de quelques cents feuillets est requise à la constitution d'une particule d'argile pouvant alors atteindre 0,1 μm . La famille des kaolinites se distingue ainsi selon sa faible surface spécifique, comprise entre 5 et 20 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sa faible plasticité et son caractère non gonflant.

I.3.2.2. Illites ou série 2/1 (T.O.T) : minéraux à 10 A°

Ce sont des argiles dites 2 : 1. Le feuillet primaire est constitué d'un feuillet octaédrique entouré de deux feuillets tétraédriques, avec des substitutions foliaires, compensées électriquement par des ions K^+ en position interfoliaire. L'équidistance moléculaire est de 1 nm. La formule générale est $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al},\text{M1},\text{M2})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}$. L'illite a une capacité d'échange cationique faible (de 20 à 40 meq /100g). Les nombreuses substitutions parmi le minéral argileux entraînent toutefois de grandes capacités d'échange cationique et une importante surface spécifique de 200 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [24].

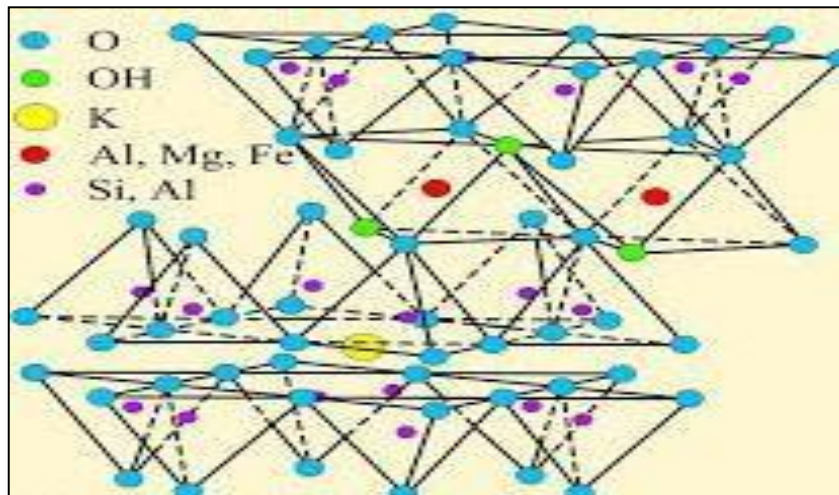


Figure I. 5: Représentation schématique de la structure de l'illite.

I.3. 2.3. Smectites ou série 2/1 (T.O.T) : minéraux à 10Å°

Le mot "smectite" dérive du mot grec "Smectos" qui signifiait le savon dans l'antiquité grecque. Les smectites sont également des argiles de type 2 : 1.

Les substitutions octaédriques dominantes dans ces argiles dioctaédriques laissent aux feuillets un grand pouvoir d'écartement, et ne permettent qu'une fixation temporaire d'ions K^+ .

Plusieurs couches d'eau peuvent s'insérer entre les feuillets, dont l'espacement dépasse souvent 20 Å en milieu humide. La figure (I.6) représente la structure d'une smectite. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel (principalement Na^+ , Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+}) sont généralement échangeables et plus ou moins hydratés.

Cette famille d'argile regroupe les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les nontronites, les beidelites [25].

Ces différentes argiles sont connues pour leur capacité à piéger les molécules d'eau (figure I.6). Elles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [25].

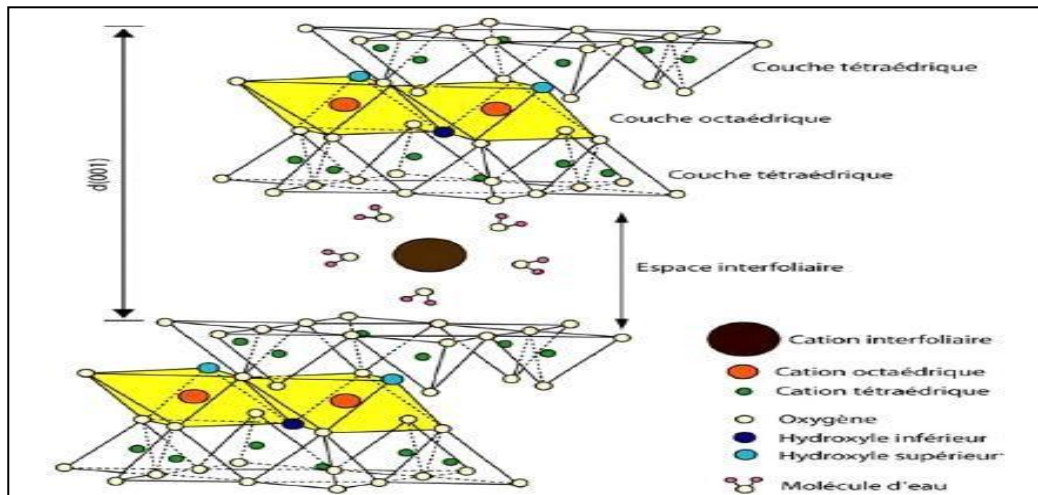


Figure I. 6. Représentation schématique de la structure d'une smectite [22]

Les smectites tri-octaédriques sont appelées saponite avec Mg^{2+} en couche octaédrique, les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques : Si^{4+} remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} . Les smectites di-octaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites (Si^{4+} substitués par Al^{3+}), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique (Al^{3+} substitué par Mg^{2+} essentiellement).

En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est leur tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites [25].

I.3.2.4. Chlorites ou série 2/1/1 (T.O.T.O) : minéraux à 14 Å°

Ce nom leur a été attribué pour leur couleur verdâtre, du grec « chloros » signifiant vert. Des chlorites de couleur jaune, rouge ou blanche sont également retrouvés. L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédents, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 714 Å, la surface spécifique, généralement inférieures à $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les chlorites sont stables à haute température [25].

I.3.3. 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.7) [26].

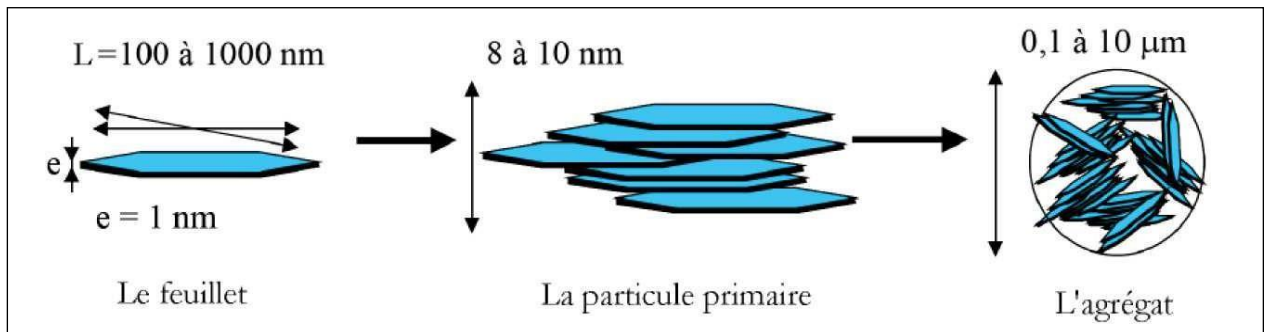


Figure I. 7. Structure multi-échelle de la montmorillonite [26].

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.

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 [26].

I.4. Procédé d'adsorption

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 [27]. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface adsorbant 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) :

Chapitre I : Synthèse bibliographique

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 [28]. Le tableau (I.3) résume les différentes caractéristiques de ces deux types d'adsorption.

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

Physisorption	Chimisorption
Faible interaction : liaison électrostatique, liaison Van der Waals, liaison hydrogène	Forte interaction : liaison covalente, liaison de complexation, échange d'ions
Réaction rapide	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.4.1. Description de l'adsorption sur la surface des argiles

L'adsorption est fortement privilégiée par rapport aux autres techniques d'élimination des produit émergents dans les effluents des eaux usées en raison de sa simplicité, de sa rentabilité, de sa facilité d'utilisation et de sa bonne efficacité [29].

De plus, une bonne adsorption a l'avantage de produire un effluent traité de haute qualité. Cependant, le choix des adsorbants dépend de nombreux facteurs (concentration et type de polluant, rapport efficacité/coût, capacité d'adsorption, sélectivité).

Les argiles naturelles sont bien connues depuis les premiers jours de la civilisation, et se sont révélés efficaces pour éliminer les polluants des eaux usées [30].

La charge électrique que possèdent les particules argileuses se manifeste essentiellement lorsque ces dernières sont en suspension dans l'eau, en présence d'ions, le phénomène d'adsorption pourra avoir lieu [30]. On admet que l'adsorption des ions est liée à l'existence de différents types de sites réactionnels, chargés à la surface et en bordure des feuillets d'argile. En raison de leur structure feuilletée (phyllosilicates), les argiles ont un potentiel important de rétention des micropolluants, y compris les colorants cationiques et anioniques. Selon Elmoubarki et al. [30], la capacité d'adsorption de l'argile dépend généralement de la charge négative localisée sur leurs surfaces. La charge négative contribue à la capacité de l'argile à adsorber des ions chargés positivement.

Généralement, le mécanisme d'adsorption implique un certain nombre d'étapes, à savoir, la diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite, suivie de la diffusion intraparticulaire et finalement l'adsorption sur la surface de l'argile, qui peut être en partie attribuée à un échange d'ions, ou un remplissage de pores.

I.4.2. Adsorption en mode dynamique

En présence de volumes plus importants de solution polluée ou d'eaux usées, le mode discontinu ou batch atteint rapidement ses limites, donc, il a fallu changer le mode de contact entre les deux phases, le plus communément utilisé dans ce domaine est le mode dynamique.

Pour l'adsorption en colonne, la détermination de la courbe de percée est une étape très importante, car elle fournit des informations permettant le dimensionnement des colonnes d'adsorption en vue d'une application à une échelle plus importante [31].

I.4.3. Courbe de percée

La méthode expérimentale peut décrire le comportement dynamique de manière directe et concise des colonnes, en termes de profil concentration-temps, appelée courbe de percée. Une courbe de percée typique est illustrée dans la figure (I.8).

Il a été remarqué que durant le processus d'adsorption, ce n'est pas tout le lit qui participe au phénomène de transfert, mais seulement une portion, dont la profondeur est variable, et où se produit la majeure partie de l'adsorption.

Cette portion du lit est nommée « zone de transfert de matière » [32]. Au fur et à mesure que la solution d'adsorbat traverse la colonne, la zone commence à se déplacer dans le sens d'écoulement vers la sortie de la colonne.

Généralement, lorsque la concentration de l'effluent commence à augmenter, on définit un temps qui correspond à ($C/C_0 = 5\%$), c'est la rupture du lit, et c'est le temps de percée (t_p), de même on définit le temps de saturation, t_s , atteint lorsque la concentration dans l'effluent est supérieure à 95% de la concentration d'entrée [33].

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical. La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente.

Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit.

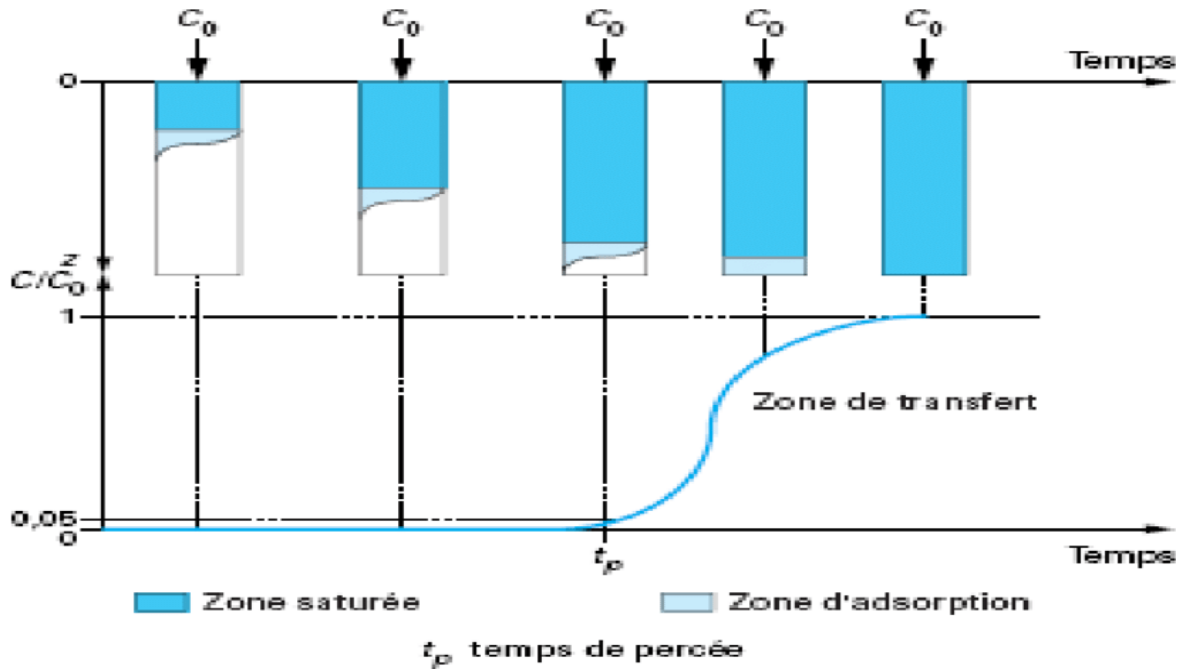


Figure I. 8. Courbe de percée et le principe de la saturation.

I. 4.4. Approche d'adsorption sur colonne

Le dimensionnement des unités d'adsorption sur colonne est basé sur des considérations hydrodynamiques et physico-chimiques, tels que, le débit du fluide, le temps de séjour, la concentration, l'affinité adsorbant, la granulométrie, etc.

Pour décrire l'adsorption du soluté dans le cas d'une phase liquide circulant à travers le lit d'adsorbant, on utilise des relations de transfert entre la phase mobile (liquide) et la phase fixe (solide). Pour cela, le profil de la concentration dans les deux phases doit être connu, en fonction du temps et de l'espace. Nombreux paramètres caractérisant l'adsorption en lit fixe sont à déterminer.

A. Temps de percée et de saturation

Le point de percée est défini comme étant le temps (t_p) nécessaire pour que le rapport C/C_0 atteigne la valeur de 0,05, le point de saturation est le temps (t_s) nécessaire pour que le rapport C/C_0 atteigne la valeur de 0,95.

B. Zone de transfert de matière (ZTM)

C'est la zone du lit où s'effectue l'adsorption et la concentration de l'effluent passe de la concentration de percée C_p à celle de saturation C_s . Elle peut être déterminée par la relation (eq.I.1) [32] :

$$H_Z = Z * \left(\frac{t_s - t_p}{t_s} \right) \quad (\text{eq.I.1})$$

Z (cm) : Hauteur du lit

t_s (min): Temps de saturation

t_p (min) : Temps au point de percée

C. Vitesse de la ZTM (U_z)

La vitesse de déplacement de la zone de transfert de masse peut être calculée par l'équation (eq.I.2) :

$$U_z = \frac{H_z}{(t_s - t_p)} \quad (\text{eq.I.2})$$

D. Volume total traité à la saturation

C'est le volume d'effluent total récupéré à la sortie de la colonne quand la saturation est atteinte, il est calculé par l'équation (eq.I.3) :

$$V_{\text{eff}} = Q_v t_s \quad (\text{eq.I.3})$$

Q_v ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) : débit volumique de la solution

E. Quantité totale adsorbée

$$m_{\text{tot}} = \frac{C_0 Q_v t_{\text{tot}}}{1000} \quad (\text{eq.I.4})$$

t_{tot} (min) : temps totale d'adsorption

F. Masse d'adsorbat adsorbée

C'est la quantité de l'adsorbat adsorbé à la saturation, elle s'exprime en (mg), elle peut être calculée par l'équation (eq.I.5) :

$$m_{ad} = \frac{F C_0}{1000} \int_0^{t_{\text{tot}}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (\text{eq.I.5})$$

G. Capacité d'adsorption du lit adsorbant

$$q_t = \frac{m_{ad}}{m_a} \quad (\text{eq.I.6})$$

Ou :

m_a (g): masse d'adsorbant

H. Rendement d'adsorption

$$R\% = \frac{m_{ad}}{m_{\text{tot}}} * 100 \quad (\text{eq.I.7})$$

I.4.5. Modélisation des courbes de percée

Divers modèles mathématiques simples, tels que le modèle de Thomas, Yoon et Nelson, et BDST sont développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques. Dans le tableau (I.4), nous présentons la description de ces modèles.

Tableau I. 4: Modèles mathématiques des courbes de percée.

<p>Modèle de Thomas</p> $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} q_0}{Q} - k_{Th} C_0 t\right)} \quad (\text{eq. I. 8})$	<p>k_{Th} q_0 C_0 C_t W Q</p>	<p>Constante de Thomas (mL. (min mg)⁻¹); Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g⁻¹); Concentration initiale à l'entrée de la colonne (mg. L⁻¹) ; Concentration en adsorbant à la sortie La colonne à l'instant 't' (mg. L⁻¹) Masse d'adsorbant (g) ; Débit d'alimentation (mL.min⁻¹) ;</p>	<p>[34]</p>
<p>Modèle de Yoon–Nelson</p> $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}(r - t))} \quad (\text{eq. I. 9})$	<p>k_{YN} τ</p>	<p>Constante de Yoon–Nelson (min⁻¹); Temps à 50% de saturation (min) ;</p>	<p>[35]</p>

I.5. Conclusion

Les polluants émergents représentant un danger pour la faune et la flore. La présence de ces substances dans les cours d'eau est un problème environnemental qui nécessite une surveillance et un contrôle permanent. L'antibiotique ciprofloxacine CIP très utilisée dans leur domaine est choisie dans cette étude. En se basant sur les caractéristiques physico-chimiques de cette molécule (solubilité, stabilité, etc.) ainsi que sur leur impact sur le milieu aquatique, il nous semble judicieux de le sélectionner comme molécule modèle pour cette étude. L'adsorption sur l'argile est un procédé séparatif très important dans le domaine de traitement des eaux, son utilisation dans l'élimination de différents polluants a été déjà démontrée à travers plusieurs étude et applications. A travers ce qui a été présenté dans ce chapitre, les tests en mode batch et dynamique sont nécessaires pour juger de la faisabilité d'un tel procédé.

Chapitre II
Matériels et Méthodes

II.1. Introduction

Contrairement au procédé batch, l'adsorption en colonne, au cours du temps, donne naissance à un profil de concentration appelée courbe de percée ce profil est obtenu en effectuant des prélèvements à la sortie de la colonne au cours des expériences.

L'argile, qui fait l'objet de notre mémoire, 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 illite smectite, et chlorite, elle est utilisée dans ce travail à l'état brut sans aucun traitement.

II.2. Polluant étudié

Diverses substances organiques nocives sont rejetées au cours des activités humaines. Le choix du polluant organique étudié dans ce travail s'est basé sur leur abondance, leur structure chimique et leur toxicité. En effet, la présence avérée de l'antibiotique ciprofloxacine (CIP) depuis ces dernières années dans les rejets liquides et dans les eaux de surfaces doit susciter notre intérêt car les stations d'épuration n'ont pas été conçues à l'origine pour traiter ce type de polluants.

Le polluant étudié dans ce travail 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	$pK_{a1} = 5,9$ $pK_{a2} = 8,9$

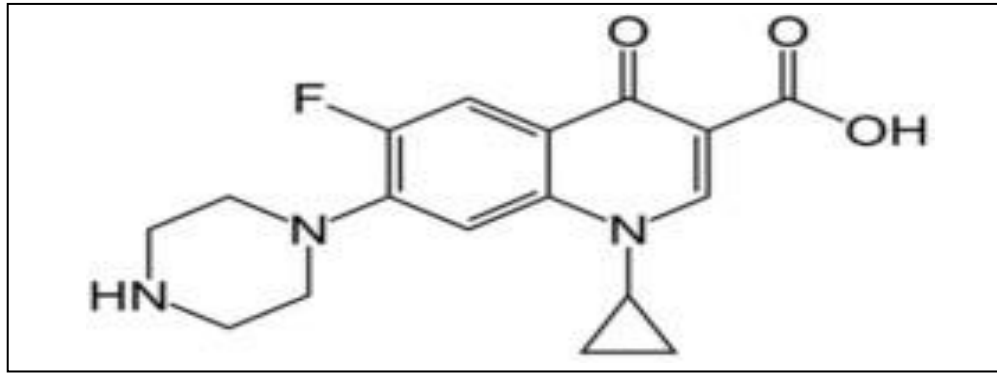


Figure II. 1. Structure du l'antibiotique Ciprofloxacin (CIP).

II.3. Caractérisation physico-chimique de l'argile brute

La caractérisation de l'argile nécessite une fraction relativement pure 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 diffraction des rayons X pour les différentes phases cristallines présentes ;
- La fluorescence X pour la composition chimique ;
- Le pH à charge nulle pour identifier la nature ionique de la surface.

II.3.1. 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 $63 \mu\text{m}$ [36].

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.

Pour un même échantillon trois spectres dans des conditions expérimentales différentes sont réalisés, le premier spectre à l'état naturel (spectre N), le second après solvatisation dans éthylène-glycol pour 24h (spectre EG) et le troisième après chauffage à 500°C pendant 4 h (spectre H) :

L'enregistrement et le traitement des spectres sont effectués à l'aide du logiciel de traitement « DIFFRAC plus XRD Commander », sous deux formats : « RAW » avant le traitement et format « EVA » après le traitement. L'identification qualitative des phases minéralogiques est effectuée à l'aide du logiciel, à partir de la comparaison entre les spectres de l'échantillon traité et des fiches connues des bases de données existantes.

II.3.2. 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.3.3. Zétamétrie

La potentielle 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 (ζ) 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 produits émergents . 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.4. Étude paramétrique préliminaire

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

Les résultats de cette partie serviront à cribler les paramètres étudiés dans l'adsorption en mode dynamique.

Les expériences sont réalisées, 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 (SHIMADZU) 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.1)

$$\%R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (\text{eq.II.1})$$

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 l'antibiotique par gramme d'adsorbant est déterminée par la relation (eq.II.2) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (\text{eq.II.1})$$

q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$): Quantité adsorbée de l'antibiotique sur l'adsorbant.

C_0 et C_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): Concentrations initiale et instantanée de l'antibiotique.

V (L) : Volume de la solution.

m (g) : Masse de l'adsorbant utilisé.

II.4.1. Étude de l'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). Les expériences sont réalisées dans une cuve agitée, fonctionnant en batch. Il s'agit d'un réacteur à double enveloppe, de volume de 250 mL 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 autres paramètres sont fixés à des valeurs optimales obtenues lors de l'étude d'optimisation.

II.4.2. Etude de l'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 $m = 0,2$ g, un volume 100 mL de la solution du ciprofloxacine de concentration $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.5. Adsorption en mode dynamique

L'étude est réalisée à l'échelle du laboratoire, en phase liquide, sur une colonne, fonctionnant en dynamique. Cette étude elle a pour but de mettre en œuvre un procédé d'adsorption sur une argile brute appliquée pour l'élimination de l'antibiotique (CIP).

Le dispositif utilisé consiste en une colonne de section cylindrique, d'une hauteur de 35 cm et d'un diamètre intérieur de 3 cm. remplie de l'argile brute d'une granulométrie inférieure à 45 μm . La colonne est immergée grâce au flux ascendant de l'alimentation (Figure II.2). La colonne d'adsorption est alimentée par une pompe péristaltique reliée à un réservoir rempli de la solution à traiter.

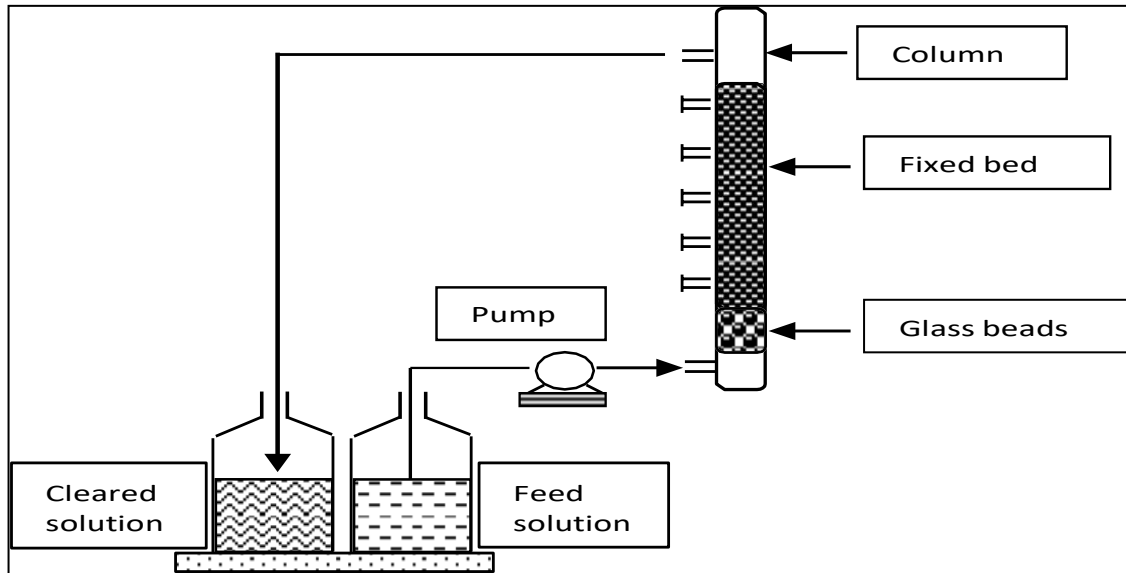


Figure II. 2: Dispositif expérimental de l'adsorption sur l'argile en mode dynamique

II.6. Conclusion

Le contenu de ce chapitre a permis de présenter les différentes techniques dédiées aux caractérisations de l'argile, plusieurs objectifs ont été fixés, ce qui a généré une grande variété en termes de méthodologie expérimentale utilisées, ainsi qu'en terme d'analyse quantitative.

L'élimination de polluant étudié (CIP) est suivie avec la méthode analytique spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1. Introduction

On appelle percée le phénomène d'apparition du soluté dans l'éluât, indiquant que la colonne ne le retient pas ou plus complètement. La percée est repérée soit par l'instant où elle se produit, soit par le volume correspondant. La courbe de percée donne la concentration en soluté dans l'éluât en fonction du temps.

Le principe de fonctionnement consiste à percoler verticalement la solution contaminée dans une colonne remplie d'argile et de suivre l'évolution de la concentration de soluté à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps. La variation de la concentration de l'antibiotique, la hauteur du lit adsorbant et du débit du liquide sont étudiées afin de déterminer leur influence sur l'élimination de l'antibiotique (CIP) par l'argile. Une modélisation des courbes de percée est réalisée grâce aux modèles de Thomas et Yoon–Nelson.

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

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.

L'identification qualitative des minéraux argileux est réalisée à partir de la superposition des trois spectres (Figure III.1) 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.

Chapitre III : Résultats et discussion

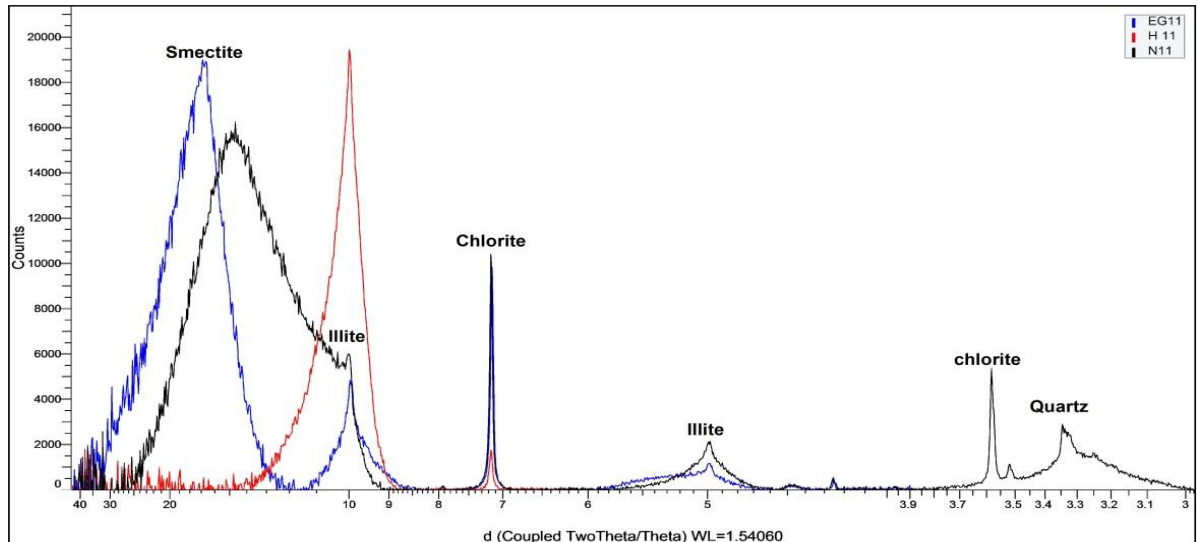


Figure III. 1: Diffractogramme de l'argile brute.

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 (SiO₂/ Al₂O₃) est égal à **2,9**. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre (supérieure à 30%).

Les teneurs en CaO et CO₂ 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 CaCO₃, et de dolomite, Mg Ca (CO₃)₂. L'analyse chimique de l'échantillon de l'argile brute montre aussi une teneur en trioxyde de soufre SO₃ 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 (FeOOαH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe₂O₃α) et la maghémite (Fe₂O₃γ) [37].

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats trouvés par l'analyse de potentiel zêta (ξ) des particules d'argiles (Figure III.2-b) 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 [38].

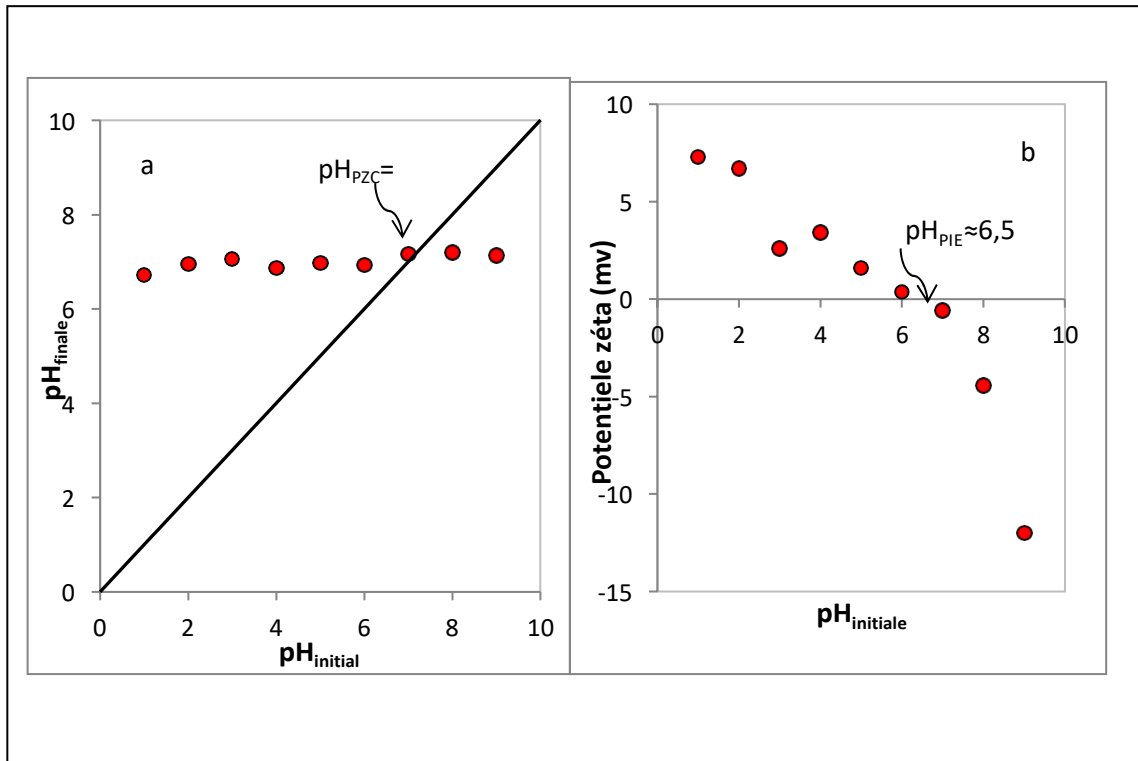


Figure III. 2: a) Détermination de pH_{PZC} ; b) Évolution du potentiel zêta en fonction du pH en ions H_3O^+ ou OH^- pour l'argile.

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 [39]. L'excès de charges négatives est lié aux substitutions isomorphiques dans les couches des argiles et aux groupements hydroxyles de faces latérales. 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.2-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 de 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.3) 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.

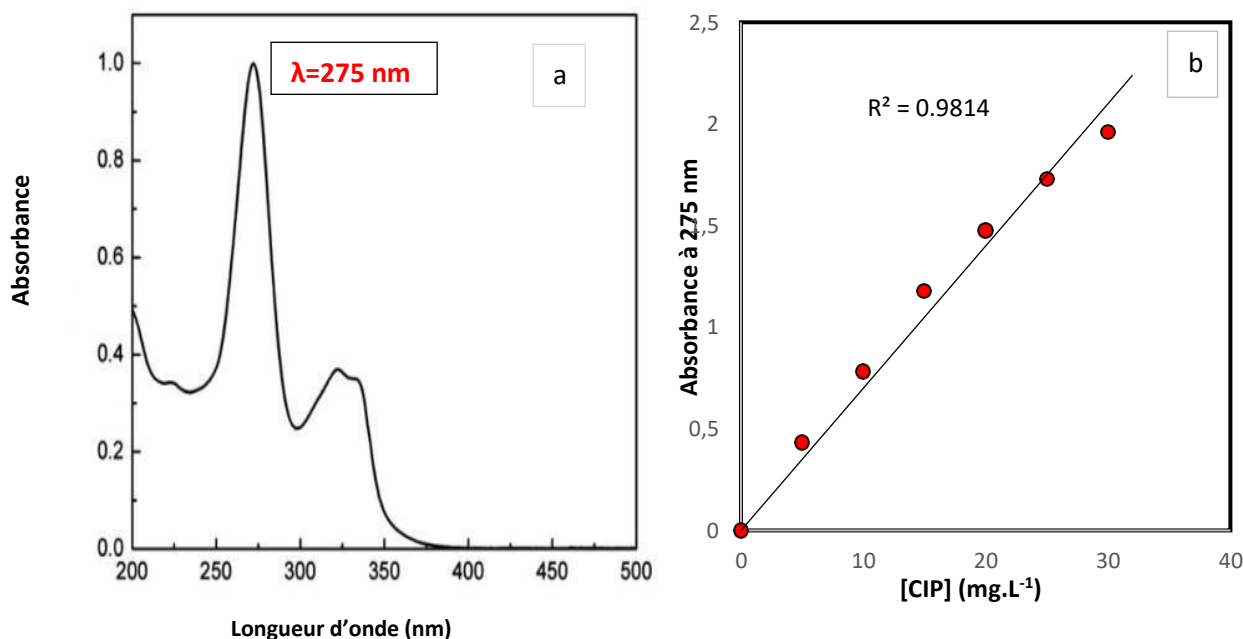


Figure III. 3: a) Spectre UV-Visible d'absorption de la solution aqueuse de CIP (10 mg. L^{-1}) au pH libre de la solution (pH=6,5). b) Courbe d'étalonnage de l'antibiotique ciprofloxacine.

III.4. Etude préliminaire

III.4.1. 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.4).

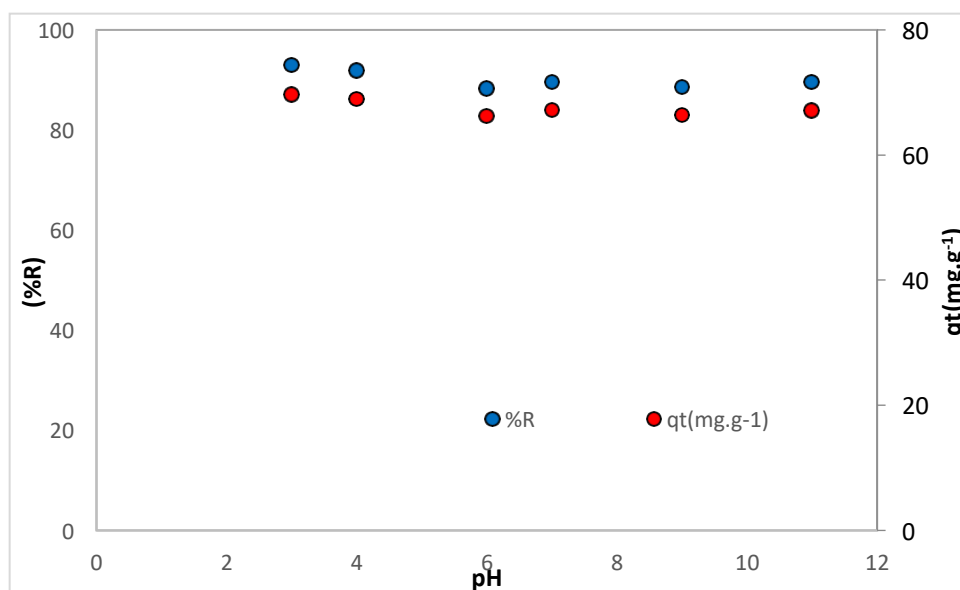


Figure III. 4: Effet du pH sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur l'argile brute.

($C_0=150 \text{ mg. L}^{-1}$; dose de l'argile= 2 g.L^{-1} ; $T=20\pm 2$; $v=300 \text{ tr.min}^{-1}$).

Comme le montre la figure (III.5) 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 5,9 et 8,9 [40].

La CIP se trouve en milieu aqueux sous sa forme cationique à $\text{pH} < 5,9$, tandis que sa forme est anionique à $\text{pH} > 8,9$. 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 la surfaces d'argile à $\text{pH} < 5,9$ et $\text{pH} > 8,9$, 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 7. Les mêmes conclusions ont été rapportées par d'autres auteurs pour l'adsorption du même polluant sur différents adsorbants [41].

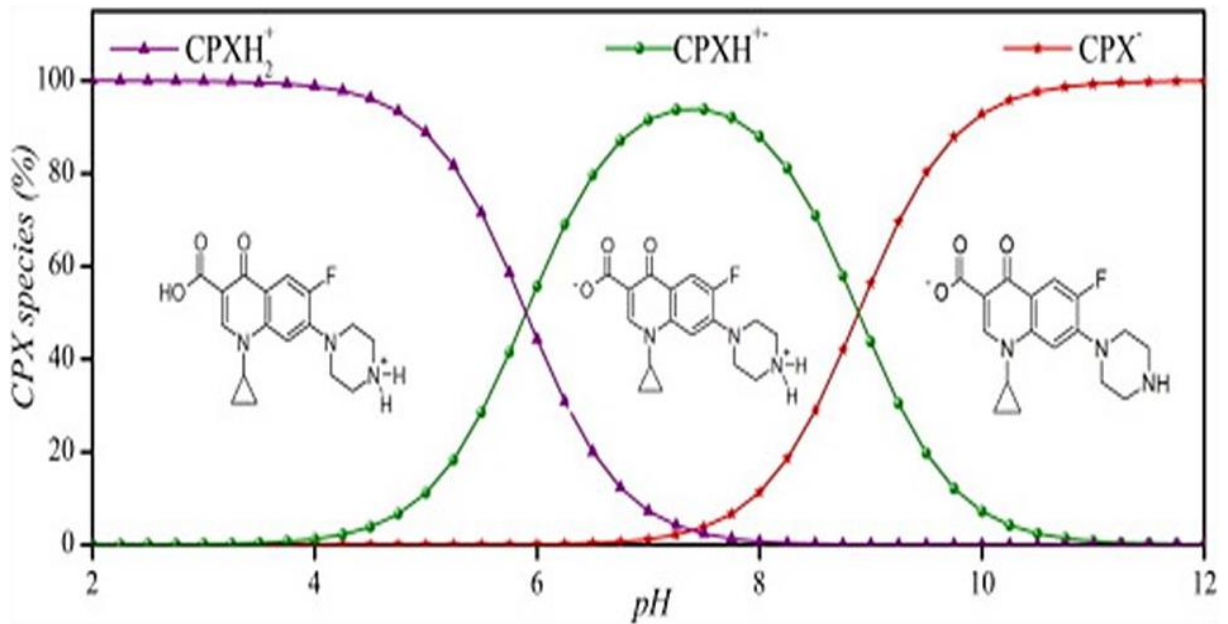


Figure III. 5. Diagramme de spéciation de la ciprofloxacine à différents pH [40].

III.4.2. 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.

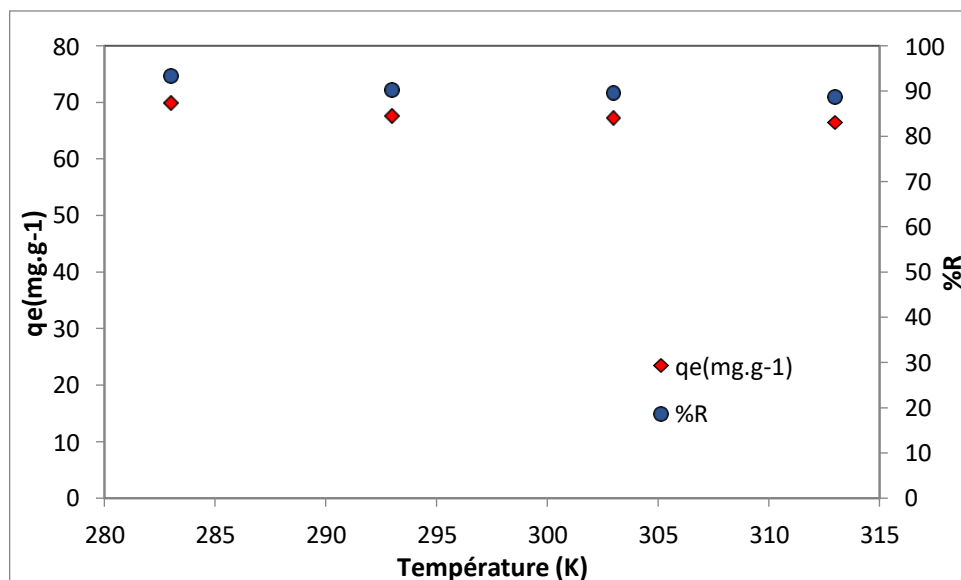


Figure III. 6. Effet de la température sur le taux d'élimination de la ciprofloxacine sur l'argile naturelle

($C_0=150 \text{ mg. L}^{-1}$; dose de l'argile= 2 g.L^{-1} ; $\text{pH}=6,5$; $v=300 \text{ tr.min}^{-1}$).

La figure (III.6) 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 [42] lors de l'étude de l'adsorption du CIP sur l'argile.

Dans la suite de ce travail, toutes les cinétiques d'adsorption en mode dynamique sont réalisées à pH libre de la solution (pH=6,5) et à la température ambiante de laboratoire.

III.5. Étude des paramètres de l'adsorption en dynamique

Une conception parfaite d'une colonne d'adsorption pour l'épuration des eaux usées dans le monde réel doit être guidée de manière adéquate par des informations détaillées sur le fonctionnement de la colonne. Dans le présent travail, l'adsorption du CIP sur l'argile est étudiée en faisant varier la hauteur du lit (la quantité d'argile), le débit d'alimentation en solution polluée et la concentration initiale de l'antibiotique.

III.5.1. Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée

L'effet de la hauteur du lit ou de la masse de l'argile est étudié. Les hauteurs choisies sont 1 ; 1,5 et 2 cm qui correspondent respectivement aux masses de 1 ; 1,5 et 2g.

Les autres paramètres sont maintenus constants, une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ et un débit de 1,25mL. min⁻¹.

Les courbes de percée sont présentées dans la figure (III.7). Dans le tableau (III.2), les différents paramètres caractéristiques du lit sont calculés et présentés.

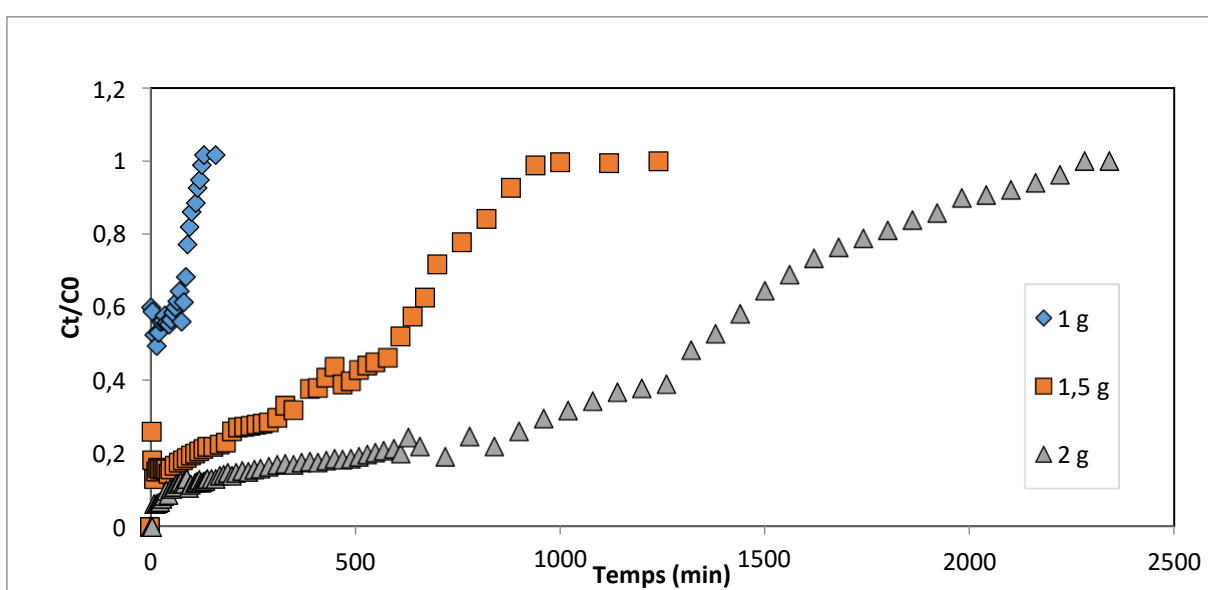


Figure III. 7. Effet de la hauteur de lit sur la courbe de percée.

($C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$; $Q = 1,25 \text{ mL. min}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,30$; $T = 25 \pm 0,2^\circ \text{C}$).

Tableau III. 2. Paramètres d'adsorption de CIP sur une argile brute à $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Paramètres		t_p (min)	t_s (min)	m_{ad} (mg)	m_t (mg)	q_e (mg.g^{-1})	R (%)	MTZ (cm)	V_{eff} (mL)
Z (cm)	1	0	120	2,63	7,50	2,63	35,00	1	150
	1,5	0	880	28,00	55,00	18,66	50,96	1,5	1100
	2	0	2160	69,37	138,75	34,68	49,99	2	2700

La hauteur du lit peut influencer l'élimination de CIP qui est proportionnelle à la masse d'argile dans la colonne. En ressort du graphique (III.7) et du tableau (III.2) que l'augmentation de la hauteur du lit semble avoir une grande influence sur les temps de saturation (t_s) et du volume total traité (V_{eff}). Étant donné que la quantité d'argile a augmenté, l'antibiotique a besoin, d'une part, plus de temps pour diffuser dans l'argile, et donc il réside plus dans la colonne, et d'autre part, la disponibilité de grande quantité d'argile implique une augmentation du volume d'effluent à traiter, ce qui conduit à une augmentation du temps de saturation.

Les zones du lit les plus profonds contiennent plus de sites d'adsorption non encore occupés ; par conséquent, la surface disponible pour l'adsorption de CIP augmente [43], induisant une augmentation du CIP adsorbée (m_{ad}). Ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre (q_{eq}) augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit. Ce qui peut aussi expliquer l'augmentation des valeurs de la MTZ [44].

III.5.2. Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée

Le débit est l'une des caractéristiques importantes pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant dans un procédé de traitement en dynamique. Afin d'étudier l'effet du débit sur la performance de la colonne à lit fixe, nous avons testé les débits de 0,8, 1,25 et 2,5 mL.min⁻¹, en fixant la concentration initial de 50 mg.L⁻¹, la hauteur du lit à 1 cm. Les résultats sont présentés sur la figure (III.8) et dans le tableau (III.3).

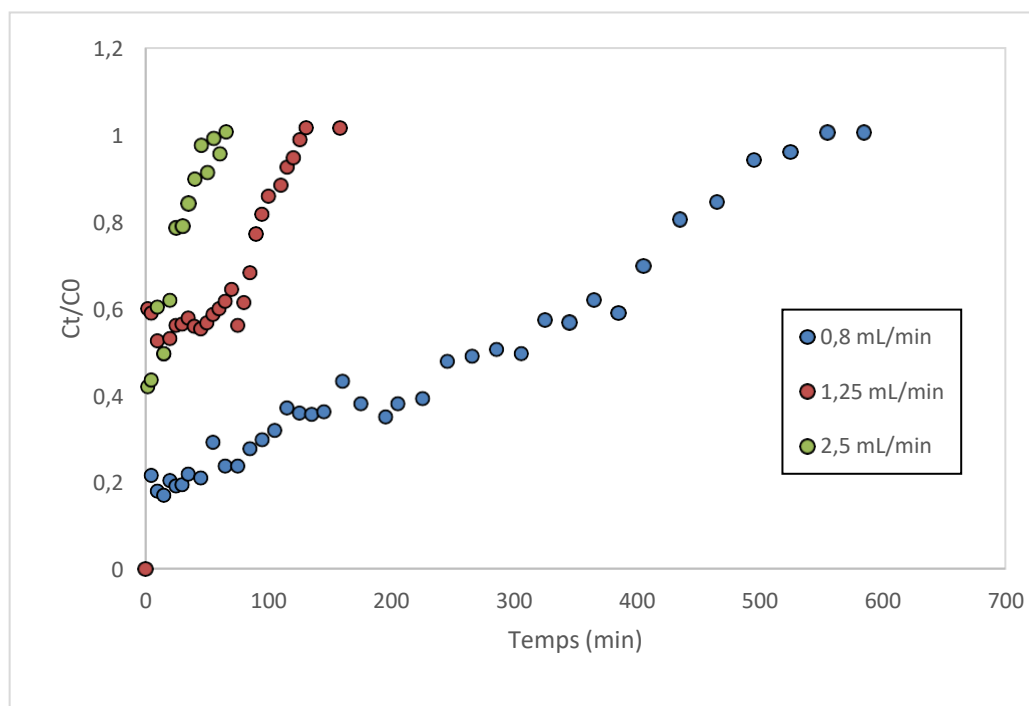


Figure III. 8. Effet du débit sur la courbe de percée.

($C_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,30$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ et la hauteur=1cm).

Tableau III. 3: Paramètres d'adsorption de CIP sur une argile brute à $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Paramètres	t_p (min)	t_s (min)	m_{ad} (mg)	m_t (mg)	q_e (mg.g^{-1})	R (%)	MTZ (cm)	V_{eff} (mL)	
Q (mL.min^{-1})	0,8	0	500	8,88	22,00	8,88	40,00	1	400
	1,25	0	120	2,63	7,50	2,63	35,00	1	150
	2,56	0	50	1,25	7,17	1,25	17,43	1	62,5

Le débit d'alimentation est inversement proportionnel au temps de résidence. Quand le débit augmente, les molécules de l'antibiotique ont moins de temps pour atteindre plus de sites actifs dans l'adsorbant [45]. Les courbes de percée se décalent vers la gauche avec l'augmentation du débit. Par conséquent, les temps d'épuisement diminuent de 500 à 50 min,.

D'après ces résultats, l'adsorption est plus favorable au faible débit ($0,8 \text{ ml. min}^{-1}$) avec un rendement d'élimination acceptable (40%).

Notons que ce rendement et la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de débit d'alimentation ; cette tendance a été obtenue par certains chercheurs [46].

Il est probable qu'à fort débit, il se produit un phénomène de turbulence pouvant entraîner une diminution de la résistance au transfert de masse par diffusion dans le film externe, le CIP est transféré plus facilement dans l'argile et une saturation rapide se produira [46].

III.5.3. Effet de la concentration initiale du CIP

La concentration initiale du ciprofloxacine joue un rôle très important sur la vitesse du processus.

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du CIP sur la courbe de percée, nous avons fait varier les concentrations du CIP de 50, 80 et 120 mg.L^{-1} . En maintenant le débit et la hauteur du lit à $1,25 \text{ mL.min}^{-1}$ et 1.5 cm , respectivement. L'influence de la concentration initiale (C_0) est illustrée par la figure (III.9). Il est clair que l'augmentation de la concentration initiale est proportionnelle à la capacité d'adsorption (tableau III.3).

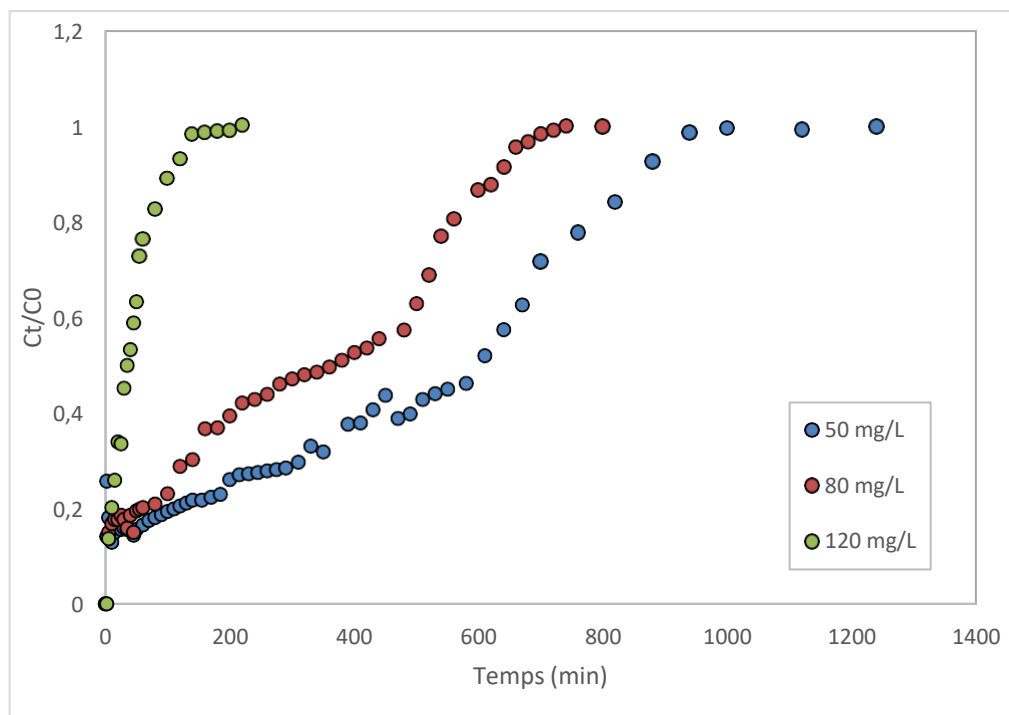


Figure III. 9. Effet de la concentration initiale de CIP sur la courbe de percée ($Q=1,25 \text{ mL. min}^{-1}$ $\text{pH} = 6,30$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ et la hauteur = $1,5 \text{ cm}$).

Tableau III. 4. Paramètres d'adsorption de CIP sur une argile brute à 25 ± 2 ° C.

Paramètres	t_p (min)	t_s (min)	m_{ad} (mg)	m_t (mg)	q_e (mg.g ⁻¹)	R (%)	MTZ (cm)	V_{eff} (mL)	
C_0 (mg.L ⁻¹)	50	0	880	28,00	55,00	18,66	50,9	1,5	1100
	80	0	640	30,40	74,00	20,26	40,0	1,5	800
	120	0	120	16,50	33,00	11,00	50,0	1,5	150

La forme des courbes de percée change avec l'augmentation de la concentration initiale, il est à noter que plus la concentration est élevée, plus les courbes de percée ont des allures moins prolongées, donc une pente plus importante des résultats similaires sont obtenus par certains chercheurs [47].

Lorsque la concentration augmente, les sites deviennent rapidement saturés ; le lit ne peut plus retenir le polluant, ce qui implique une diminution du temps de pénétration. Les d'épuisements sont moins importants ce même résultat est déjà obtenu par d'autres chercheurs [48].

Probablement, cela peut être attribué à l'augmentation de la force motrice (gradient de concentration ou transfert de masse) au cours du processus d'adsorption [49]. Notons aussi que le rendement et la quantité adsorbée à l'équilibre ne varie pas de manière significative. Les fortes concentrations accélèrent la percée et nécessitent des temps de saturation moins importants.

III.3.4. Modélisation de la courbe de percé

Les courbes de percée obtenues expérimentalement en faisant varier les paramètres opératoires sont modélisées à l'aide de deux modèles cinétiques, à savoir celui de Thomas et de Yoon–Nelson.

L'ajustement des données expérimentales d'adsorption aux deux modèles est réalisé par l'application de la méthodologie de régression non linéaire, en utilisant le logiciel Origin Pro 2018.

III.3.4.1. Modèle de Thomas

Une méthode de régression non linéaire est appliquée pour évaluer les données d'ajustement par le modèle de Thomas. Les paramètres du modèle calculés dans différentes conditions, ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation ajustés (R^2_{adj}) sont donnés dans le tableau (III.5). Sur la base de R^2_{adj} , il existe un bon accord entre les données expérimentales et les données simulées générées par le modèle de Thomas.

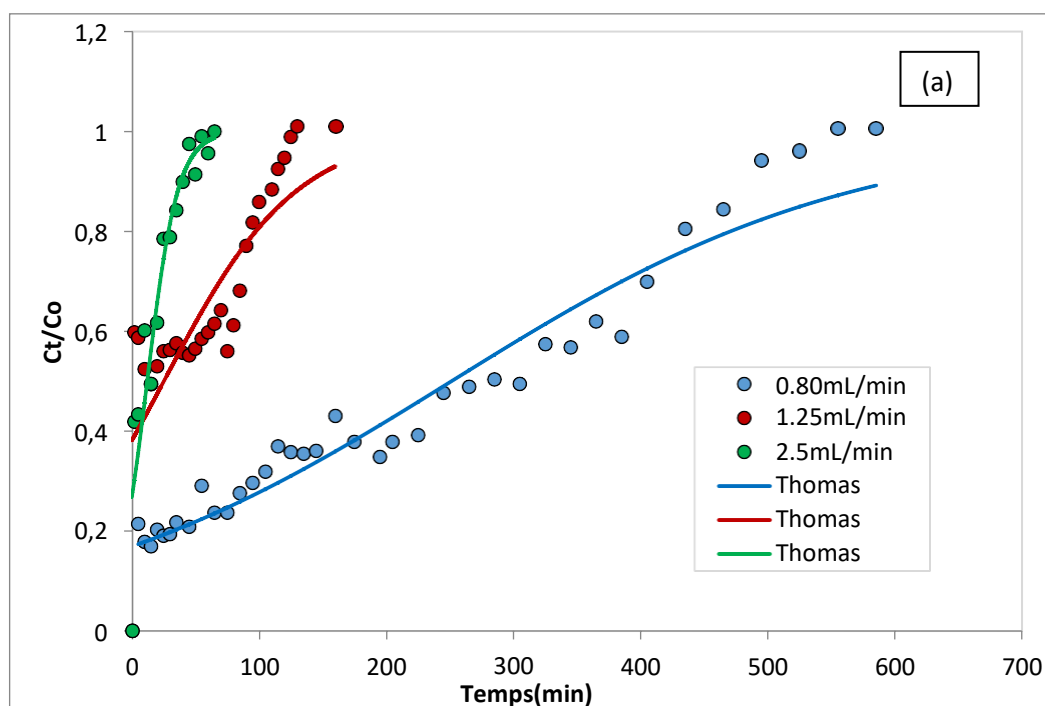
Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III. 5: Paramètres de Thomas pour l'adsorption du CIP sur l'argile brute à 25 ° C

Paramètres	Concentration initiale [CIP] ₀ (mg. L ⁻¹)			Hauteur du lit (cm)			Débit (mL.min ⁻¹)		
	50	80	120	1	1,5	2	0,8	1,25	2,56
k_{Th} (ml.min ⁻¹)	0,07	0,109	1,059	0,397	0,08	0,04	0,17	0,38	1,66
q_{Th} (mg.g ⁻¹)	32,0	20,210	2,364	1,58	31,99	38,23	15,68	1,57	0,76
R²	0,951	0,96	0,98	0,72	0,82	0,96	0,94	0,70	0,89
R_{adj}	0,950	0,957	0,975	0,705	0,816	0,955	0,941	0,688	0,879

Lorsque la concentration initiale de CIP augmente, la capacité d'adsorption diminue. La cause principale est la différence de concentration en CIP entre le milieu aqueux et la surface solide [50].

Lorsque la hauteur du lit augmente, la constante de vitesse de Thomas diminue et la capacité d'adsorption augmente. Plus le débit augmente, le **k_{Th}** augmente et la capacité d'adsorption **q_{Th}** diminue. De nombreux chercheurs ont admis que le modèle de Thomas était approprié lorsque les diffusions externes et internes ne constitueraient pas l'étape limitante [44]. Les valeurs d'environ de 32 mg de CIP adsorbée par gramme d'argile sont obtenues pour une concentration initiale de 50 mg. L⁻¹ et une hauteur du lit de 1,5cm.



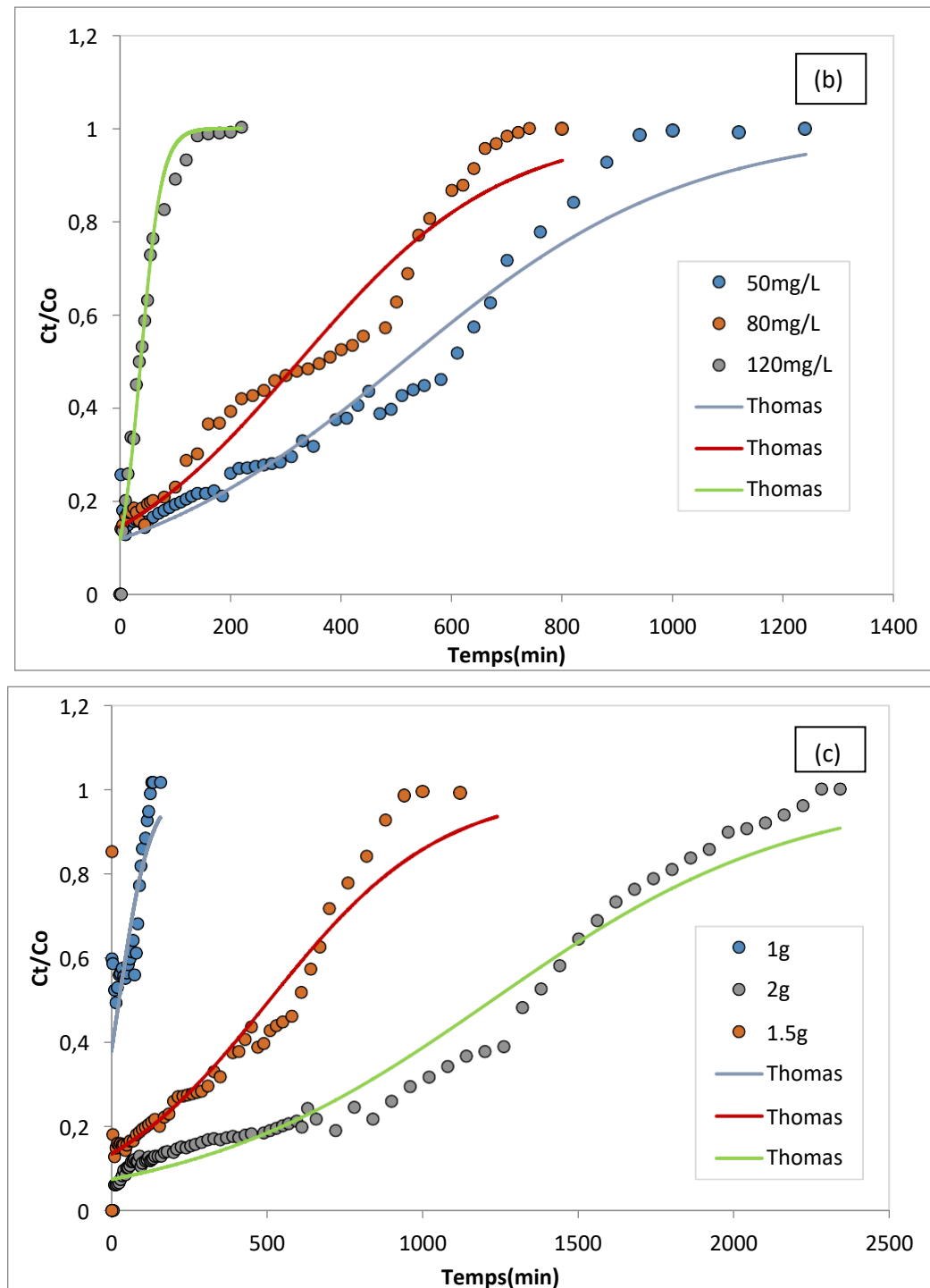


Figure III. 10: Courbe de percée par le modèle de thomas

(a) variation de débit (b) variation de concentration(c)variation de la hauteur

III.3.4.2. Modèle de Yoon–Nelson

Yoon – Nelson en 1984 [50] a proposé un modèle basé sur des considérations probabilistes, simple et ne nécessitant pas de connaissances préalables du système d'adsorption, tel que les caractéristiques de l'adsorbat, le type d'adsorbant et les propriétés physiques du lit d'adsorption.

Chapitre III : Résultats et discussion

Une analyse par la régression non linéaire est utilisée pour évaluer les paramètres du modèle de Yoon – Nelson, à savoir la constante de vitesse (k_{YN}) et le temps requis (τ) sous les différentes conditions précitées. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau (III.6).

Tableau III. 6. Paramètres de YOON-NELSON pour l'adsorption de CIP sur une argile brute

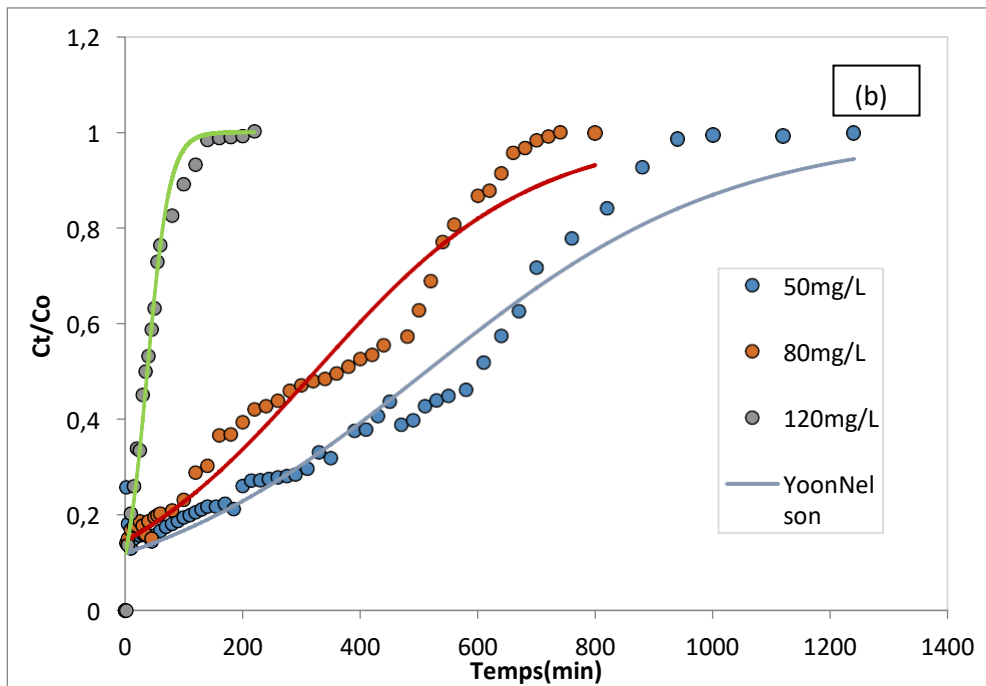
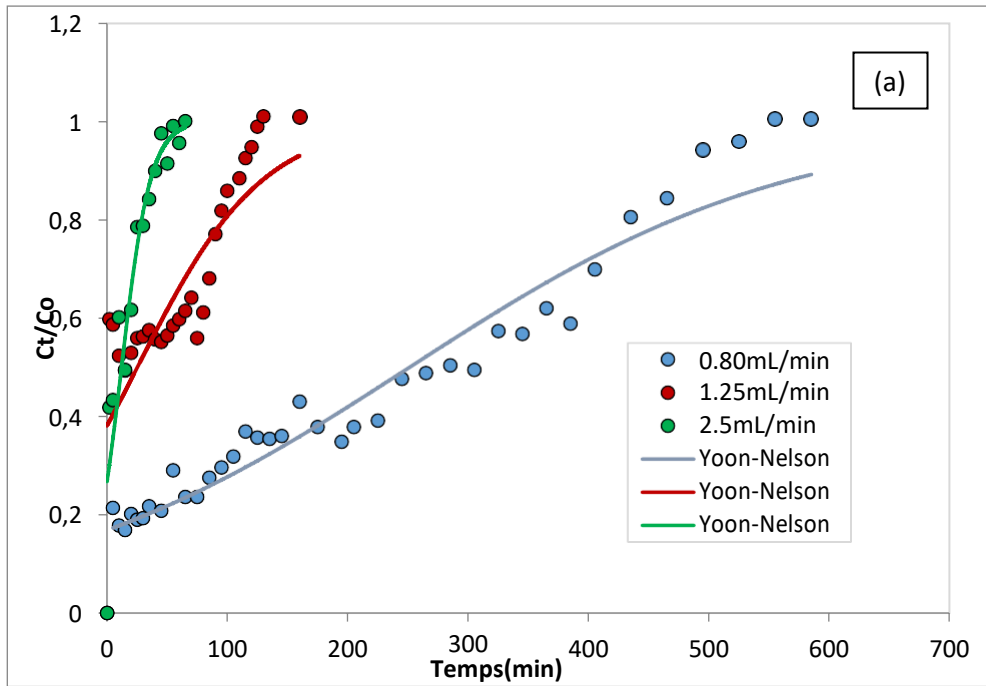
Paramètres	Concentration Initiale CIP (mg.L ⁻¹)			Hauteur du lit (cm)			Débit (mL.min ⁻¹)		
	50	80	120	1	1,5	2	0,80	1,25	2,5
$k_{YN}(\text{min}^{-1})$	0,003	0,005	0,052	0,019	0,003	0,002	0,006	0,019	0,082
τ (min)	512,1	323,3	37,826	25,328	508	1223,4	250,9	25,10	12,08
R^2	0,951	0,958	0,977	0,715	0,820	0,956	0,943	0,700	0,888
R_{adj}	0,950	0,957	0,975	0,705	0,816	0,955	0,941	0,688	0,879

Lorsque la concentration initiale en CIP et le débit de la solution augmentent, la constante de Yoon – Nelson (k_{YN}) augmente, mais diminue avec l'augmentation de la hauteur du lit.

Avec l'augmentation de la concentration, les valeurs de (τ) diminuent, mais ces valeurs augmentent de manière significative avec l'augmentation de la hauteur du lit, des résultats similaires sont obtenus par certains chercheurs [45].

La saturation du lit [51] et la compétition entre les molécules d'adsorbat sur les sites d'adsorption [48] peuvent être le principal phénomène qui se produit lorsque la concentration initiale augmente.

Les coefficients de corrélation entre les valeurs expérimentales et prévues à l'aide du modèle de Yoon-Nelson pour tous les cas étudiés sont compris entre 0,7 et 0,97.



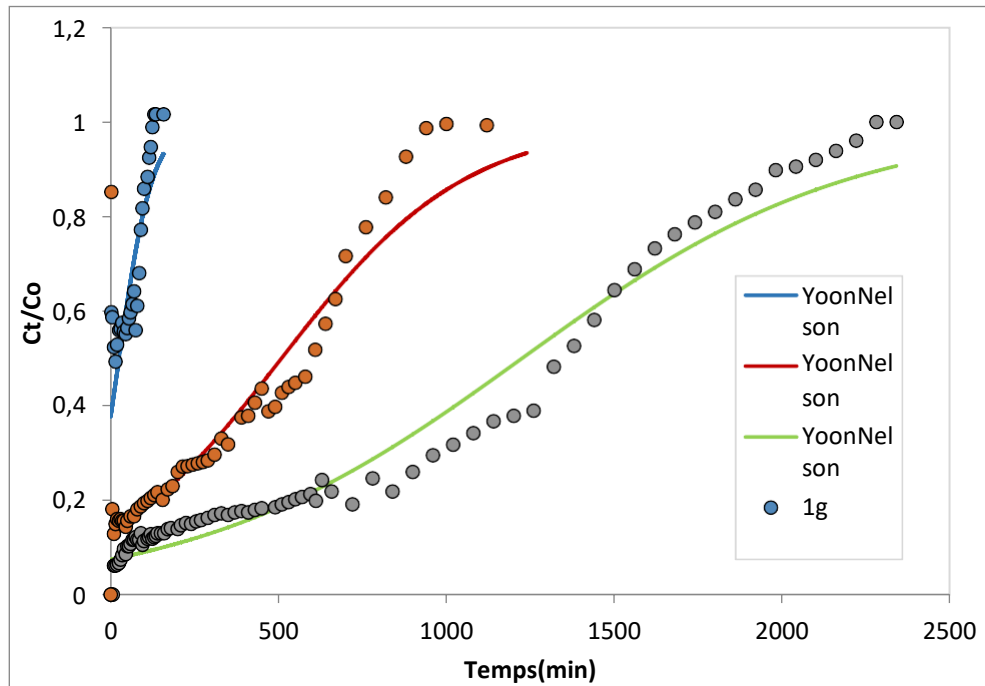


Figure III. 11: Courbe de percée par le modèle de Yoon-Nelson

(a) variation de débit ; (b) variation de concentration ; (c) variation de la hauteur

III.4. Conclusion

L'utilisation d'un matériau argileux comme adsorbant exige la maîtrise de ses propriétés physiques, chimiques, minéralogiques. C'est pour cela que l'argile utilisée est soumise à une série d'analyse en vue de sa caractérisation. 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 les 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 minéral majoritaire (48%), l'illite et chlorite représentent respectivement 40 et 12%.

La faisabilité de l'adsorption de processus dans la colonne à lit fixe est établie. La hauteur du lit fixe est le paramètre le plus important par rapport au débit et à la concentration initiale du ciprofloxacine, elle provoque une augmentation significative du temps de saturation.

Une excellente adaptation est obtenue lorsque les modèles de Thomas et Yoon – Nelson est appliqués. Selon le modèle de Thomas, la capacité d'adsorption obtenue est acceptable pour l'argile utilisée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants émergents. L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination de l'antibiotique ciprofloxacine en appliquant le procédé d'adsorption en mode dynamique. 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 pharmaceutique, 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%.

L'étude paramétrique préliminaire a montré que 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 7. La mobilité des molécules augmente généralement avec l'élévation de la température, ce qui facilite la formation de monocouches superficielles. La quantité adsorbée du CIP est presque constant avec l'augmentation de la température ce qui reflète la nature endothermique de l'adsorption.

Bien que l'usage de l'argile en lit fixe soit une opération très délicate, la faisabilité de cette opération a été démontrée. Parmi les différents paramètres étudiés dans ce mode de circulation de la solution à traiter, la quantité de l'argile constituant le lit est le paramètre le plus influant par rapport au débit et à la concentration initiale de l'antibiotique. Une nette amélioration du temps de rupture est obtenue. Parmi les modèles applicables aux courbes de percée, ceux de Thomas et Yoon – Nelson donnent de très bon ajustement.

Selon le modèle de Thomas, la capacité d'adsorption obtenue est acceptable pour l'argile utilisée, ce qui signifie que plus de masse d'argile dans la colonne est susceptible d'augmenter sa capacité.

Enfin cette partie de l'étude a permis de démontrer que l'argile utilisée dans cette étude est un matériau adsorbant, présentant des qualités intéressantes, et qui peut être rajouté dans la liste des matériaux adsorbants Algériens d'origine naturelle, abondants et concurrentiels.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A.T. Tiruneh et al., Combined Clay Adsorption-Coagulation Process for the Removal of Some Heavy Metals from Water and Wastewater. *American Journal of Environmental Engineering*, 8 (2): 25-35, 2018.
DOI: 10.5923/j.ajee.20180802.02.
- [2] S. Khan, Mu. Naushad, M. Govarathanan, J. Iqbal, S.M. Alfadul, Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research* Volume 207, 2022, 112609.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>
- [3] A. F. Albuquerque, J. S. Ribeiro, a F. Kummrow, ab A. J. A. Nogueira, C. C. Montagnerd and G. A. Umbuzeiro, Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science Processes & Impacts*. 2016. DOI: 10.1039/c6em00268d.
- [4] A.T. Tiruneh et al., Combined Clay Adsorption-Coagulation Process for the Removal of Some Heavy Metals from Water and Wastewater”. *American Journal of Environmental Engineering*, 8(2): 25-35, 2018. DOI: 10.5923/j.ajee.20180802.02.
- [5] M. Patel,; R. Kumar,; K. Kishor,; T. Mlsna,; C.U. Pittman, D. Mohan, . Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chem. Rev.* 119(6):3510-3673. 2019.
- [6] T. Salthammer, . Emerging indoor pollutants, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 224, 113423. 2020.
- [7] D. Vasudevan,; G.L. Bruland,; B.S. Torrance,; V.G. Upchurch,; A.A. MacKay,; pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption, *Geoderma*, 151, (3-4), 68-76. 2009.
- [8] J.A. Rogers; L. Metz; VW .Yong. Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: a focus on Bisphenol-A and its potential mechanisms. *Molecular Immunology* Volume 53, Issue 4, Pages 421-430. April 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.molimm.2012.09.013>.

Références bibliographiques

- [9] M L.Farré; I.Ferrer ; A. Ginebreda; M. Figueras; L. ; Olivella, L. Tirapu M.; Vilanova ; D.Barceló. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*, *Journal of Chromatography A*,938, 187-197. 2001.
- [10] C.S.G.Ferreira; B.A. Nunes; J.M.d.M.Henriques-Almeida; L.Guilhermino. Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67(3):452-8. 2007. doi: 10.1016/j.ecoenv.2006.10.006.
- [11] C. A. Staples; P.B Dorn; G . M. Klecka; S.T. O'Block; D.R Branson; L.R.Harris; Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities, *Chemosphere*, 40 (5):521-5. 2000.
- [12] J.W.Birkett; J.N Lester. Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. IWA Publishing, edited by J.W. Birkett and J.N. Lester., London, 295p. 2003.
- [13] R.Bjerselius; K.Lundstedt-Enkel; H. Olsén,; I. Mayer; K. Dimberg. Male goldfish reproductive behaviour and physiology are severely affected by exogenous exposure to 17 β -estradiol, *Aquatic Toxicology*, 139-52. 2001.
- [14] N. Lindqvist; T.Tuhkanen; L.Kronberg; Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Res*, 39(11):2219-28. 2005.
- [15] P.Verlicchi , A. Galletti, , M. Petrovic, and D.Barcelo. Hospital Effluents as a Source of Emerging Pollutants: An Overview of Micropollutants and Sustainable Treatment Options. *Journal of Hydrology*, 389, 416-428. 2010.
- [16] M.Gros; M. Petrovic; O.Barcel. Development of a multi residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry [LC-MS/MSI for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70, 78-90. 2006.
- [17] I. Chaari, E. Fakhfakh, M. Medhioub, F. Jamoussi, "Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays ". *Journal of Molecular Structure*. 2018, 10.1016/j.molstruc.2018.11.039

Références bibliographiques

- [18] F.Bergaya, L.Gerhard. "Handbook of Clay Science (developments in clay science) part A- Fundamentals ". Elsevier, 1752. 2013.
- [19] M.J. Wilson. "Rock-forming Minerals: Clay Minerals ". Sheet silicates. Geological Society of London, Volume 3C - 724. 2013.
- [20] A. Decarreau, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, Edition Masson, Paris, 1990.
- [21] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science (developments in clay science). Elsevier, 1224.2006.
- [22] 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.
- [23] D. Merabet, H. Belkacemi, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie) , Annales de Chimie Science des Matériaux. Vol. 28, No. 5, pp. 61-83. Elsevier, 2003.
- [24] G. Sposito, D. Grasso, "Surfactant Science Series ", 85, 207-249. 1999.
- [25] D. M. Moore, R. C. Reynolds, "X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals ". Vol. 378. Oxford : Oxford universitypress, 1989.
- [26] O. Touret, C.-H.Pons, D.Tessier and Y.Tardy, Étude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals, 25, 217-233. 1990.
- [27] G.Pedro. " Les minéraux argileux : pedologie, constituant et propriétés du sol ", Tome II paris France, 2émeédition Masson. 1994.
- [28] S. Chitour, "Chimie des surfaces ", Volume 2, édition OPU. 1992.
- [29] E. Forgacs, T. Cserhati and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: Environment International.30,953–971.2004. DOI: 10.1016/j.envint.2004.02.001
- [30] R. Elmoubarki, F. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. El Albani and N. Barka, "Adsorption of textile dyes on raw and

Références bibliographiques

- decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics “, *Water Resources and Industry*, 9, 16–29. 2015.
- [31] Z. Xu, J.G. Cai, B.C. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *J Zhejiang Univ-Sci A* 14.155-176. 2013.
- [32] M. A. Martín-Lara, G. Blázquez, A. Ronda, I. L. Rodríguez, and M. Calero, “Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 1006–1012, 2012.
- [33] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V. K. Garg, “Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies“, *Journal of Hazard Mater*, 125, 211–220. 2005.
- [34] H.C. Thomas, “Heterogeneous ion exchange in a flowing system “. *Journal Of The American Chemical Society*. V. 66, 1664-1666. 1944.
- [35] Y. H. Yoon, J. H. Nelson, “Application of Gas Adsorption Kinetics: II. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life and Its Practical Applications “. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 45, 517-524. 1984.
- [36] D.M. Moore, R.C. Reynolds, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford. 332 pp. 1989.
- [37] N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.M. Jumas, et J. P. Bonnet. *Journal of American Ceramic Society*, 86, 129, 2003.
- [38] Yukselen Y, Kaya A: Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water, Air, and Soil Pollution* 2003;145:155-168.
- [39] Gücek A, Şener S, Bilgen S, Mazmancı MA: Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 286:53-60.
- [40] Jie Ma, Mingxuan Yang, Fei Yu, and JieZheng. Water-enhanced Removal of Ciprofloxacin from Water by Porous Graphene Hydrogel. *Scientific Reports*. 5: 13578 . 2015 doi: 10.1038/srep13578.

Références bibliographiques

- [41] M.Wua, S.Zhao, R. Jing, Y. Shao, X. Liu, V. FengzhuL, Xinxin Hu, Qian. Zhang, Z.Meng, Aiju Liu,. Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science* 180 105175. 2019
- [42] 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*; 185. 29–37. 2011.<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.087>
- [43] Z.Wang, X.Yu, B.Pan, B.Xing, Norfloxacin sorption and its thermodynamics on surface-modified carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*.44, 978-984. 2009.
- [44] J. Lo´pez-Cervantes, D. I Sa´nchez-Machado, R. G Sa´nchez-Duarte and M. A Correa-Murrieta. Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. *Adsorption Science & Technology* 0(0) 1–18 . 2017. DOI: 10.1177/0263617416688021
- [45] A.Abdolali, H.H. Ngo, W.Guo, J..L.Zhou, J.Zhang, S.Liang, S.W.Chang, D.D. Nguyen, Y. Liu, Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab–scale continuous fixed–bed column. *Bioresour. Technol.* 229, 78-87. 2017.
- [46] S. Afroze, TusharKanti Sen, H. M. Ang, Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using *Eucalyptus sheathiana* bark biomass. *Research on Chemical Intermediates*. vol 42, 2343–2364.2016.DOI 10.1007/s11164-015-2153-8.
- [47] R.P.Han, Y.Wang, X.Zhao, Y.F.Wang, F.L.Xie, J.M.Cheng, M.S. Tang, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*. 245, 284–297. 2009.
- [48] S.Sadaf, H.N.Bhatti , Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute*. 45, 541–553. 2014.

Références bibliographiques

- [49] S.S.Baral, N.Das, T.S.Ramulu, S.K.Sahoo, S.N.Das, G. Roy Chaudhury, Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salviniacucullata* in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 161, 1427-1435. 2009.
- [50] S.Chen, Q.Yue, B.Gao, Q.Li, X.Xu, K.Fu, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresour. Technology*. 113, 114–120. 2012.
- [51] Y.S.Ho, G.McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* .70. 115-124. 1998.