

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Traitement d'eaux chargées en oxytétracycline par adsorption sur les
coquilles d'œufs modifiées**

Lydia BOUALEM et Feryal GUERROUDJ

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI Professeur
Mme Fairouz KIES Maître de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2018)

Composition du Jury :

| | | | |
|---------------------------|--|-----------|------------|
| Président | M. El Hadi BENYOUSSEF | Pr | ENP |
| Rapporteuses /Promotrices | Mme Faroudja MOHELLEBI Mme Fairouz KIES | Pr MCA | ENP ENP |
| Examineur | M. Rabah BOUARAB | Pr | ENP |
| Examinatrice | Mme Saliha HADDOUM | MCB | ENP |

ENP 2018



LAVALEF

Département : Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Traitement d'eaux chargées en oxytétracycline par adsorption sur les
coquilles d'œufs modifiées**

Lydia BOUALEM et Feryal GUERROUDJ

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI Professeur
Mme Fairouz KIES Maître de conférences A

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2018)

Composition du Jury :

| | | | |
|---------------------------|--|-----------|------------|
| Président | M. El Hadi BENYOUSSEF | Pr | ENP |
| Rapporteuses /Promotrices | Mme Faroudja MOHELLEBI Mme Fairouz KIES | Pr MCA | ENP ENP |
| Examinateur | M. Rabah BOUARAB | Pr | ENP |
| Examinatrice | Mme Saliha HADDOUM | MCB | ENP |

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne. Pour leur soutien, leur patience, leur tendresse, leur affection et tous leurs sacrifices qui m'ont permis d'être ce que je suis aujourd'hui, je leur suis très reconnaissante. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments. Que dieu vous accorde la santé et une longue vie et que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Je le dédie aussi :

A mon frère, ma sœur et ma nièce Fairouz

Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Que dieu vous préserve et vous procure la santé et une longue vie.

A celle qui a accompli avec moi ce modeste travail dans la bonne ambiance, ma binôme et chère amie Feryal

A tous mes Enseignants

A tous mes amis et toute personne que je chérie, Mélissa et Zineddine.

Lydia

Dédicaces

A ma très chère mère qui est pour moi le symbole de la bonté, la source de tendresse et l'exemple de dévouement, elle qui n'a jamais cessé de m'encourager, de me soutenir et de prier pour moi. Aucune dédicace ne saurait être éloquente pour exprimer ma gratitude pour tous les sacrifices faits pour moi. Puisse Dieu te préserver et t'accorder santé, longue vie et sérénité.

A mes chères sœurs, Lilia, Samia et Nawal, modèles de rigueur, de force et de combativité, qui ont toujours répondu présentes et qui ont toujours veillé sur moi.

A mes beaux-frères, Mohamed, Madjid et Amar qui m'ont toujours encouragée et guidée avec leur sagesse et leurs précieux conseils.

A mes adorables nièces, Lyna, Manel, Maria, Aya, Meriem, Malak et la petite Imène, qui ont apporté joie et gaieté à ma vie.

A la mémoire de la grande dame, affable, honorable et aimable qu'était ma très chère grand-mère. Que Dieu ait son âme dans sa sainte miséricorde.

A ma binôme et chère amie, Lydia qui a accompli avec moi ce travail dans une ambiance très agréable et mémorable.

A tous mes enseignants de l'ENP pour qui j'atteste ma reconnaissance et mon profond respect.

A tous mes amis et toutes personnes qui me sont chers.

Je dédie ce modeste travail.

Feryal

Remerciements

Nous remercions Dieu tout puissant et miséricordieux de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour accomplir et réaliser ce travail.

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction du Pre F. Mohellebi et du Dre F. Kies.

Nos plus vifs remerciements vont tout d'abord à nos encadreurs : Pre F. Mohellebi et Dre F. Kies pour leur aide précieuse, la confiance qu'elles nous ont accordée, leurs encouragements et leurs conseils tout au long de ce projet sans lesquels ce travail n'aurait pas pu aboutir. Nous les remercions également pour leur écoute, leur patience et leur permanente disponibilité. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre profond respect et de notre sincère gratitude.

Nos remerciements s'adressent également au Pr E.H. Benyoussef qui nous a fait l'honneur de présider le jury, au Pr R. Bouarab et au Dre S. Haddoum pour avoir accepté d'examiner et juger notre travail.

Nous tenons à remercier très chaleureusement Mr M. Ould-Hamou, chef de Département Génie Minier, Melle A. Merchichi, responsable du laboratoire du Génie Minier et Melle H. Benagroubala technicienne de ce département pour nous avoir bien reçues et nous avoir permis de réaliser nos analyses par spectrophotométrie UV-visible.

Nous remercions aussi notre ingénieure du département Génie Chimique Melle R. Benghoulis pour toutes les facilitations qu'elle nous a accordées.

Nos sincères remerciements s'adressent à tous les enseignants du département de Génie Chimique qui se sont armés de patience et de pédagogie et surtout de beaucoup de compétences et de dévouement pour notre formation d'ingénieur. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Un grand merci à nos chers parents qui sans eux nous n'aurions pas pu atteindre cette réussite, à nos proches, nos amis qui nous ont encouragées, aidées et soutenues.

Enfin, nous adressons notre profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

ملخص: معالجة المياه الملوثة بالأوكسيتتراسيكلين عن طريق الامتزاز على قشور البيض المغيرة

هذه الدراسة أجريت في سياق إستعادة النفايات وحماية البيئة الهدف منها القضاء على ملوث دوائي، الأوكسيتتراسيكلين المتواجد في البيئة المائية، عن طريق الامتزاز على نفايات غذائية متوفرة في الجزائر، قشور البيض. استعملت هذه القشور في حالتين طبيعيتين والفحمية. تمت دراسة تأثير العديد من العوامل (مدة الاتصال، كتلة قشور البيض، التركيز الأولي للأوكسيتتراسيكلين ودرجة الحرارة) على قدرة الامتصاص. تم الحصول على أفضل إزالة (ما يقرب من 55 %) مع قشور البيض المنشطة وذلك بتركيز أولي للملوث يعادل 10mg/L، نسبة الصلب/السائل تساوي 8g/L ودرجة حموضة حرة. توضح نمذجة النتائج أن حركية الامتزاز تتبع نموذج شبه الدرجة الأولى وأن الأيسوترم يمكن وصفه من قبل نموذج لونجموير. بالإضافة الى ذلك، أثبتت الدراسة الحرارية أن هذه الظاهرة طاردة للحرارة وليست عفوية في ظل الظروف المعتبرة.

الكلمات الدالة : الامتزاز، قشور البيض، الأوكسيتتراسيكلين، معالجة المياه.

Abstract: Treatment of water polluted with oxytetracycline by adsorption onto modified eggshells

This study, undertaken in a context of waste valorisation and environment protection, consisted in the elimination of a pharmaceutical micro-pollutant present in the aquatic ecosystem, oxytetracycline, by adsorption on a very abundant agro-food waste in Algeria, eggshells. These were used in two different states: natural and calcined. The influence of several parameters (the contact time, the adsorbent mass, the initial pollutant concentration and the temperature) on the sorption capacity of the two types of eggshells was investigated. The best removal rate (nearly 55%) is obtained with activated eggshells for an initial pollutant concentration of 10 mg/L, a solid/liquid ratio of 8 g/L and a free pH. The modeling of the experimental results shows that the adsorption kinetics follows the pseudo-first order model and the adsorption isotherms are well described by the Langmuir model. Moreover, the thermodynamic study suggests that the phenomenon is exothermic and not spontaneous under the considered conditions.

Key words: adsorption, oxytetracycline, eggshells, water treatment.

Résumé : Traitement d'eaux chargées en oxytétracycline par adsorption sur les coquilles d'œufs modifiées

Cette étude, entreprise dans un contexte de valorisation des déchets et de protection de l'environnement, a consisté en l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique présent dans l'écosystème aquatique, l'oxytétracycline, par adsorption sur un déchet agroalimentaire très abondant en Algérie, les coquilles d'œufs. Ces dernières ont été utilisées sous deux états différents naturel et calciné. L'influence de plusieurs paramètres (le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration initiale en polluant et la température) sur la capacité sorptionnelle des deux natures de coquilles d'œufs a été étudiée. Le meilleur taux d'élimination (près de 55%) est obtenu avec les coquilles d'œufs activées pour une concentration initiale en polluant de 10mg/L, un rapport solide/liquide de 8g/L et un pH libre. La modélisation des résultats montre que les cinétiques d'adsorption suivent le modèle de pseudo premier ordre et que les isothermes peuvent être décrites par le modèle de Langmuir. Par ailleurs, l'étude thermodynamique établie que le phénomène est exothermique et non spontané dans les conditions considérées.

Mots clés : Adsorption, coquilles d'œufs, oxytétracycline, traitement des eaux.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Liste des tableaux | |
| Liste des figures | |
| Nomenclature | |
| Abréviations | |
| Introduction générale | 17 |
| Partie 1 : Revue bibliographique | 21 |
| Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques | 22 |
| 1.1. Les médicaments | 23 |
| 1.1.1. Présence des médicaments dans l'environnement | 23 |
| 1.1.2. Impacts des médicaments sur l'environnement | 25 |
| 1.1.3. Toxicité sur l'homme, la faune et la flore | 27 |
| 1.2. Les antibiotiques | 29 |
| 1.2.1. Définition | 29 |
| 1.2.2. Origine | 29 |
| 1.2.3. Classification | 30 |
| 1.2.4. Toxicité des antibiotiques | 30 |
| 1.3. Les cyclines | 32 |
| 1.4. L'oxytétracycline | 33 |
| 1.4.1. Définition | 33 |
| 1.4.2. Structure et propriétés physiques et chimiques | 34 |
| 1.4.3. Présence et stabilité de l'oxytétracycline dans l'environnement | 38 |
| 1.4.4. Effets indésirables et toxicité de l'oxytétracycline | 39 |
| 1.4.5. Techniques de dépollution | 40 |
| Chapitre 2 : L'adsorption | 45 |
| 2.1. Définition | 46 |
| 2.1.1. Adsorption physique | 46 |
| 2.1.2. Adsorption chimique | 47 |
| 2.2. Mécanismes d'adsorption | 48 |
| 2.3. Isothermes d'adsorption | 49 |
| 2.3.1. Types d'isotherme d'adsorption selon l'IUPAC | 49 |
| 2.3.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles | 51 |
| 2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption | 52 |
| 2.4.1. Modèle de Langmuir | 52 |

Table des matières

| | | |
|---|---|----|
| 2.4.2. | Modèle de Freundlich | 53 |
| 2.4.3. | Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) | 53 |
| 2.5. | Cinétique d'adsorption | 54 |
| 2.5.1. | Modèle du pseudo-premier ordre | 54 |
| 2.5.2. | Modèle du pseudo-second ordre | 55 |
| 2.5.3. | Modèles de diffusion | 55 |
| a. | Modèle de diffusion externe | 55 |
| b. | Modèle de diffusion interne | 57 |
| 2.6. | Paramètres influençant l'adsorption | 57 |
| 2.6.1. | Propriétés de l'adsorbant | 58 |
| 2.6.2. | Propriétés de l'adsorbat | 58 |
| 2.6.3. | Caractéristiques du milieu | 58 |
| Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs | | 60 |
| 3.1. | Introduction | 61 |
| 3.2. | La coquille d'œuf | 62 |
| 3.2.1. | Structure | 62 |
| 3.2.2. | Composition | 64 |
| 3.2.3. | Propriétés physiques et chimiques | 65 |
| 3.3. | Différents travaux sur les coquilles d'œufs | 66 |
| 3.4. | Conclusion | 71 |
| Partie 2 : Les résultats expérimentaux | | 72 |
| Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs | | 73 |
| 4.1. | Préparation des coquilles d'œufs | 74 |
| 4.1.1. | Traitements préliminaires | 74 |
| a. | Lavage | 74 |
| b. | Séchage | 74 |
| c. | Broyage | 74 |
| d. | Tamissage | 75 |
| 4.1.2. | Activation des coquilles d'œufs par calcination | 75 |
| 4.2. | Caractérisation physico-chimique des coquilles d'œufs | 76 |
| 4.2.1. | Détermination du taux d'humidité | 76 |
| 4.2.2. | Détermination du pH | 77 |
| 4.2.3. | Détermination de la porosité | 77 |

Table des matières

| | |
|---|-----|
| 4.2.4. Détermination de la masse volumique apparente | 78 |
| 4.2.5. Détermination de la masse volumique réelle | 78 |
| 4.2.6. Détermination du pH au point de charge nulle pH_{zpc} | 79 |
| 4.2.7. Détermination de la surface spécifique | 81 |
| a. Description de la méthode d'analyse | 81 |
| b. Mode opératoire | 82 |
| 4.3. Principales caractéristiques des coquilles d'œufs | 86 |
| Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs | 87 |
| 5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage | 88 |
| 5.2. Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs | 89 |
| 5.2.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs | 90 |
| a. Détermination de la quantité adsorbée | 90 |
| b. Modélisation de la cinétique d'adsorption | 95 |
| c. Modélisation de la diffusion | 100 |
| 5.2.2. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs | 105 |
| 5.3. Etude de l'influence de la température | 109 |
| Conclusion générale | 115 |
| Références bibliographiques | 118 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1.1 : Estimation des quantités annuelles maximales de quelques médicaments rejetés dans l'environnement de certains pays (Pépin, 2006) | 25 |
| Tableau 1.2 : Exemples d'effets avérés des polluants émergents | 28 |
| Tableau 1.3 : Classification des antibiotiques (Vidal, 2017) | 30 |
| Tableau 1.4 : Toxicité de certaines classes de médicaments sur les groupes taxonomiques les plus sensibles de l'environnement aquatique (Derksen, 2000) | 31 |
| Tableau 1.5 : Concentrations environnementales mesurées dans des milieux aquatiques, les sols et les sédiments (Jean-Michel Pépin, 2006) | 33 |
| Tableau 1.6 : Solubilité de l'oxytétracycline dans différents solvants (Ali, 1984) | 35 |
| Tableau 1.7 : Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement (Doi et Stoskopf, 2000) | 38 |
| Tableau 1.8 : Influence de certains paramètres sur la dégradation de l'oxytétracycline | 39 |
| Tableau 2.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption (Chitour, 1992 ; Creanga, 2007) | 47 |
| Tableau 2.2 : Influence des propriétés de l'adsorbant sur l'adsorption | 58 |
| Tableau 2.3 : Influence des propriétés de l'adsorbat sur l'adsorption | 58 |
| Tableau 3.1 : Caractéristiques physicochimiques des coquilles d'œufs | 65 |
| Tableau 3.2 : Exemples de compositions chimiques des coquilles d'œufs | 66 |
| Tableau 3.3 : Adsorption des métaux lourds sur coquilles d'œufs | 67 |
| Tableau 3.4 : Adsorption de colorants sur coquilles d'œufs | 69 |
| Tableau 3.5 : Adsorption d'autres polluants sur coquilles d'œufs | 70 |
| Tableau 4.1 : Taux d'humidité des coquilles d'œufs | 76 |
| Tableau 4.2 : pH des deux natures de coquilles d'œufs | 70 |
| Tableau 4.3 : Porosité des deux natures de coquilles d'œufs | 78 |
| Tableau 4.4 : Masse volumique apparente des deux natures de coquilles d'œufs | 78 |
| Tableau 4.5 : Masse volumique réelle des deux natures de coquilles d'œufs | 79 |
| Tableau 4.6 : pH de point de charge nulle des deux natures de coquilles d'œufs | 80 |
| Tableau 4.7 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs | 85 |
| Tableau 4.8 : Surface spécifique des deux natures de coquilles d'œufs | 85 |
| Tableau 4.9 : Caractéristiques des deux natures de coquilles d'œufs | 86 |
| Tableau 5.1 : Conditions opératoires d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs | 90 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=0,2g de coquilles d'œufs naturelles) | 91 |
| Tableau 5.3 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=0,8g de coquilles d'œufs naturelles) | 92 |
| Tableau 5.4 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=0,2g de coquilles d'œufs calcinées) | 93 |
| Tableau 5.5 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=0,8g de coquilles d'œufs calcinées) | 94 |
| Tableau 5.6 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués (m=0,2g) | 99 |
| Tableau 5.7 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués (m=0,8g) | 100 |
| Tableau 5.8 : Coefficients de diffusion externe et interne pour les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 30$ mg/L) | 104 |
| Tableau 5.9 : Coefficients de diffusion externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 30$ mg/L) | 105 |
| Tableau 5.10 : Coefficients de diffusion externe et interne pour les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 10$ mg/L) | 105 |
| Tableau 5.11 : Coefficients de diffusion externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 10$ mg/L) | 105 |
| Tableau 5.12 : Conditions opératoires appliquées pour les coquilles d'œufs naturelles et calcinées | 106 |
| Tableau 5.13 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les coquilles d'œufs naturelles | 108 |
| Tableau 5.14 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les coquilles d'œufs calcinées | 108 |
| Tableau 5.15 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la température | 109 |
| Tableau 5.16 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité des coquilles d'œufs naturelles | 109 |
| Tableau 5.17 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité des coquilles d'œufs calcinées | 110 |
| Tableau 5.18 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs naturelles | 113 |
| Tableau 5.19 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées | 113 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline (Ndong-Ekorezock, 2006) | 34 |
| Figure 1.2 : pK_a de l'oxytétracycline (Delépée ,2003) | 35 |
| Figure 1.3 : Conséquences des propriétés chimiques de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992) | 37 |
| Figure 1.4 : Modes d'action des antibiotiques chez les bactéries (Chopra et Roberts,2001) | 37 |
| Figure 2.1 : Phénomène de physisorption (Lemaire, 2004) | 47 |
| Figure 2.2 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption (Knappe et Snoeyink,1995) | 49 |
| Figure 2.3 : Classification des isothermes selon l'IUPAC (1985) | 49 |
| Figure 2.4 : Classification des isothermes selon Giles (Giles et al., 1960) | 51 |
| Figure 3.1 : Vue au microscope à balayage électronique, (a) d'une coquille entière, (b) de la cuticule, (c) de la couche de cônes, (d) des membranes coquillières (Nys et al., 2001) | 63 |
| Figure 3.2 : Représentation schématique de la structure de la coquille d'œuf (Dennis et al., 1996) | 63 |
| Figure 4.1 : Coquilles d'œufs lavées à l'eau distillée et séchées à l'air libre | 74 |
| Figure 4.2 : Coquilles d'œufs broyées | 75 |
| Figure 4.3 : Poudre de coquilles d'œufs naturelles 100 μ m | 75 |
| Figure 4.4 : Poudre de coquilles d'œufs calcinées à 800°C | 76 |
| Figure 4.5 : pH de point de charge nulle des coquilles d'œufs naturelles | 80 |
| Figure 4.6 : pH de point de charge nulle des coquilles d'œufs calcinées | 80 |
| Figure 4.7 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau | 81 |
| Figure 4.8 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène | 82 |
| Figure 4.9 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs (m=0,8 g ; $C_0=50\text{mg/L}$; V=100mL ; T=19°C ; w=500tr/min) | 83 |
| Figure 4.10 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs naturelles (m=0,8g ; temps=30min ; V=100mL ; T=19 °C ; w=500 tr/min). | 84 |
| Figure 4.11 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs calcinées (m=0,8g ; temps=30min ; V=100mL ; T=19 °C ; w=500 tr/min). | 84 |
| Figure 5.1 : Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline à 50 mg/L. | 88 |
| Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline. | 89 |
| Figure 5.3 : Dispositif expérimental utilisé. | 90 |
| Figure 5.4 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles (m=0,2g ; V=100mL ; T=17°C ; w=500tr/min). | 91 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure 5.5 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles (m=0,8g ; V=100mL ; T=17°C ; w=500tr/min). | 92 |
| Figure 5.6 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées (m=0,2g ; V=100mL ; T=17°C ; w=500tr/min). | 93 |
| Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées (m=0,8g ; V=100mL ; T=17°C ; w=500tr/min). | 94 |
| Figure 5.8 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles (C ₀ =10 mg/L ; m=0,2g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 95 |
| Figure 5.9 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles (C ₀ =30 mg/L ; m=0,2g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 96 |
| Figure 5.10 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles (C ₀ =10 mg/L ; m=0,8g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 96 |
| Figure 5.11 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles (C ₀ =30 mg/L ; m=0,8g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 97 |
| Figure 5.12 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées (C ₀ =10 mg/L ; m=0,2g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 97 |
| Figure 5.13 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées (C ₀ =30 mg/L ; m=0,2g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 98 |
| Figure 5.14 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées (C ₀ =10 mg/L ; m=0,8g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 98 |
| Figure 5.15 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées (C ₀ =30 mg/L ; m=0,8g ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min). | 99 |
| Figure 5.16 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs naturelles (C ₀ = 30 mg/L). | 101 |
| Figure 5.17 : Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs naturelles (C ₀ = 30 mg/L). | 101 |
| Figure 5.18 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées (C ₀ = 30 mg/L). | 102 |
| Figure 5.19 : Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées (C ₀ = 30 mg/L). | 102 |
| Figure 5.21 : Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs naturelles (C ₀ = 10 mg/L). | 103 |

Liste des figures

- Figure 5.22 :** Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$). 104
- Figure 5.23 :** Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$). 104
- Figure 5.24 :** Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs ($m = 0,8\text{g}$; temps de contact = 120min ; $V=100 \text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500 \text{ tr/min}$). 106
- Figure 5.25 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,8\text{g}$; temps de contact = 120min ; $V=100 \text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$). 107
- Figure 5.26 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,8\text{g}$; temps de contact = 120min ; $V=100 \text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$). 107
- Figure 5.27 :** Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,2\text{g}$; $C_0=30\text{mg/L}$; $w = 500 \text{ tr/min}$; $V=100 \text{ mL}$). 111
- Figure 5.28 :** Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,8\text{g}$; $C_0=30\text{mg/L}$; $V=100 \text{ mL}$; $w = 500 \text{ tr/min}$). 111
- Figure 5.29 :** Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,2\text{g}$; $C_0=30\text{mg/L}$; $V=100 \text{ mL}$; $w = 500 \text{ tr/min}$). 112
- Figure 5.30 :** Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,8\text{g}$; $C_0=30\text{mg/L}$; $V=100 \text{ mL}$; $w = 500 \text{ tr/min}$). 112

Symboles et abréviations

| Symbole | Signification | Unité |
|------------------|--|-----------------------------|
| A | Absorbance | — |
| C_e | Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre | mg/L |
| C_t | Concentration du soluté en solution au temps t | mg/L |
| C_{St} | Concentration du soluté à l'interface liquide solide | mg/L |
| C_0 | Concentration initiale du soluté | mg/L |
| K_e | Coefficient de transfert de matière externe | m/s |
| K_i | Coefficient de transfert de matière interne | m ² /s |
| d_p | Diamètre de la particule | µm |
| E | Efficacité | % |
| I_0 | Intensité du faisceau incident | cd |
| I | Intensité du faisceau transmis | cd |
| H | Taux d'humidité | % |
| k_1 | Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre | min ⁻¹ |
| k_2 | Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second-ordre | g/mg min |
| k_d | Constante de distribution d'adsorption | — |
| k_L | Constante de Langmuir | L/mg |
| k_F | Constante de Freundlich | (mg/g)(L/mg) ^{1/n} |
| n | Constante caractéristique de l'adsorbant | — |
| C | Constante due à la résistance dans le film liquide | — |
| m | Masse de l'adsorbant | mg |
| m_i | Masse initiale d'adsorbant | mg |
| m_f | Masse d'adsorbant après séchage | mg |
| m_M | Masse du méthanol versé | mg |
| N_A | Nombre d'Avogadro | mole ⁻¹ |
| Q_e | Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre | mg/g |
| $Q_{e,cal}$ | Quantité adsorbée calculée à l'équilibre | mg/g |
| $Q_{e,exp}$ | Quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre | mg/g |
| Q_m | Quantité d'adsorption maximale en monocouche | mg/g |
| b | Constante de BET | — |
| Q_t | Quantité de soluté adsorbée au temps t | mg/g |
| R | Constante des gaz parfaits | J/mol/K |
| S_{BM} | Surface spécifique déterminée en utilisant l'adsorption du bleu de méthylène | m ² /g |
| S | Aire occupée par une molécule de bleu de méthylène | (Å) ² |
| T | Température | K |
| t | Temps | min |
| V | Volume de la solution | mL |
| V_M | Volume de méthanol versé | mL |
| w | Vitesse d'agitation | tr/min |
| ΔG° | Variation de l'énergie libre | J/mole |
| ΔH° | Variation de l'enthalpie standard | J/mole |
| ΔS° | Variation de l'entropie standard | J/mole/K |
| ρ_{app} | Masse volumique apparente | g/cm ³ |
| ρ_r | Masse volumique réelle | g/cm ³ |
| ρ_M | Masse volumique du méthanol | g/cm ³ |

Symboles et abréviations

| | | |
|-----------------------|--------------------------------------|----------|
| ε | Porosité | — |
| β_i | Coefficient de vitesse de diffusion | mg/g.min |
| r_p | Rayon de la particule de l'adsorbant | m |
| V_0 | Volume du pycnomètre | mL |
| λ_{\max} | Longueur d'onde maximale | nm |
| ε_λ | Coefficient d'extinction massique | L/mg/cm |
| l | Longueur du trajet optique | cm |

Abréviations

| Abréviation | Signification |
|--------------------|--|
| BET | Brunauer, Emmett et Teller |
| Cal | Calculé |
| Exp | Expérimental |
| IUPAC | Union internationale de chimie pure et appliquée |
| pHzpc | pH au point de charge nulle |
| STEP | Stations d'épuration |
| UV | Ultraviolet |
| PAF | Perte au feu |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| AFSSET | Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail |
| CIRSEE | Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement |
| MNU | Médicaments Non Utilisés |
| PPCP | Pharmaceutical and Personal Care Products |
| ACIA | Agence Canadienne d'Inspection des Aliments |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| AHI | Animal Health Institute |
| BIAM | Banque d'Information Automatisée sur les Médicaments |
| MEEDEM | Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer |

Introduction générale

Introduction générale

Etant l'une des ressources naturelles les plus présentes sur notre planète (environ 74%), l'eau fournit la vie à presque toutes les créatures vivant sur terre. Cependant, cette ligne de vie est soumise à une sévère manipulation par l'homme ce qui engendre sa pollution. De nos jours, ce type de pollution représente l'un des plus grands problèmes environnementaux pressants auxquels est confrontée la planète.

Qu'elle soit douce, salée, de pluie, souterraine ou superficielle, l'eau peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Polluée, elle est à l'origine de différentes maladies et peut altérer gravement la santé et le bien-être des êtres vivants.

De nombreuses études, parues ces dernières années (Halling-Sorensen et al., 1998; Daughton et Ternes, 1999; Halling-Sorensen, 2000; Heberer, 2002) ont mis en lumière l'existence d'une nouvelle source de pollution des eaux : les substances pharmaceutiques. Ces scientifiques et écologistes ont attiré l'attention du public sur la présence de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques, dans l'eau.

L'U.S. Geological Survey et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) ont détecté sur 139 cours d'eau et dans 30 états différents la présence de traces médicamenteuses dans 80 % des échantillons prélevés à des concentrations chimiques variant du nanogramme (ng) au microgramme (μg). Ont ainsi été retrouvées des traces de somnifères, d'antidépresseurs, de contraceptifs, d'aspirine et de paracétamol, d'anti-inflammatoires, d'anti-épileptiques, d'anticancéreux, d'hypotenseurs et autres substances dont une grande partie est délivrée sous contrôle médical (USEPA, 1999).

L'origine de cette pollution alarmante provient, d'une part, des urines et des selles humaines ainsi que de celles des animaux de compagnie évacuées dans les eaux domestiques, où se retrouvent aussi des médicaments non utilisés qui sont directement jetés dans les toilettes ou les égouts. Elle résulte, d'autre part, des rejets des industries chimiques et pharmaceutiques, des élevages industriels d'animaux et des piscicultures, gros consommateurs d'antibiotiques et d'hormones de croissance, mais aussi, des hôpitaux. Ces derniers, qui utilisent en grande quantité non seulement des médicaments, mais aussi des molécules de diagnostic et des réactifs de laboratoire, sont les principaux responsables de la dissémination de produits anticancéreux et radiopharmaceutiques, qui se retrouvent, avec les excréments des malades, dans leurs effluents (Revue française des laboratoires, 1992).

Introduction générale

Une étude, conduite par l'Agence française de sécurité sanitaire, de l'environnement et du travail (AFSSET, 2008), a montré que des molécules anticancéreuses très actives, présentant un danger potentiel pour la santé humaine et l'environnement, sont présentes à des quantités non négligeables dans les effluents hospitaliers, mais aussi en aval des stations d'épuration qui recueillent ceux-ci.

Toutes les eaux d'évacuation, d'origines domestique, industrielle ou hospitalière, sont pourtant traitées, du moins dans les pays développés, par des stations d'épuration. Mais ces installations, qui éliminent les pollutions azotées, carbonées ou phosphorées, ne font que détruire partiellement les résidus médicamenteux (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer, MEEDEM, 2010).

Ce sont donc des eaux chargées en polluants pharmaceutiques qui retournent dans les ruisseaux, les rivières et les eaux souterraines, où ces molécules se diluent, sans toutefois disparaître. Si bien qu'elles se retrouvent ensuite dans les réseaux d'eau potable et à la sortie du robinet. Les traitements de potabilisation, qui prennent en compte une soixantaine de paramètres, notamment microbiologiques, laissent eux aussi de côté les substances pharmaceutiques.

L'utilisation croissante, l'ingestion régulière de faibles doses sur une longue période, ainsi que le mélange des molécules dans un cocktail thérapeutique incontrôlé et la disposition inadéquate de ces dernières engendrent des apports continuels qui sont à l'origine de leur présence et de leur « persistance dans les milieux écologiques.

Parmi ces médicaments, nous citerons les antibiotiques, qui depuis leur découverte vers la fin du XX^{ème} siècle, ont révolutionné à la fois la médecine humaine et vétérinaire. Ceux-ci ont la spécificité d'être absorbables, hydrosolubles et liposolubles afin de pouvoir pénétrer dans le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes (Halling-Sorensen et al., 1998). De plus, ils sont assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés (Halling-Sorensen et al., 1998). Après avoir cheminé et provoqué leurs effets sur l'homme ou l'animal, les antibiotiques sont éliminés des organismes en étant plus ou moins transformés. Ils ont en principe une toxicité sélective, c'est-à-dire qu'ils sont toxiques pour les bactéries mais non pour l'organisme ; ce qui n'est cependant pas toujours vrai car ils possèdent plusieurs propriétés leur permettant d'occasionner des impacts et des effets néfastes en étant rejetés dans la nature pendant une longue durée.

Introduction générale

L'effet cumulatif de cette pollution sur la santé humaine reste encore difficile à évaluer. Au vu des phénomènes observés sur les populations animales qui dépendent de cette eau, des liens ont en effet été établis entre certaines substances pharmaceutiques et des mutations sexuelles ou comportementales observées chez certaines espèces de poissons, d'amphibiens et d'oiseaux. Il serait donc opportun de prendre des mesures de prévention et précaution face à ce problème environnemental préoccupant.

Pour cela, la plupart des pays industrialisés comme les États-Unis et l'Union Européenne ont élaboré des exigences réglementaires pour le contrôle des rejets et l'évacuation des médicaments (Olivier, 2003 ; Jones et al., 2005). De plus, plusieurs techniques de traitement des eaux ont été mises en place (oxydation, ozonation, procédés membranaires, photocatalyse...). Le procédé d'adsorption reste le plus attractif et le plus utilisé en raison de son efficacité, de son faible coût de traitement tout en respectant l'environnement. Par ailleurs, de nouveaux matériaux naturels d'origine végétale ou animale font guise d'adsorbants, connus sous le nom de biosorbants. Leur efficacité sur plusieurs types de micropolluants a encouragé le développement et l'exploitation très avancée de ces biomatériaux (Lim et al., 2013; Feng et Guo, 2012).

Notre travail s'inscrit dans une optique de valorisation d'un déchet agroalimentaire, les coquilles d'œufs, par son utilisation dans le traitement d'eaux chargées en polluant pharmaceutique de la famille des antibiotiques : l'oxytétracycline

Le choix des coquilles d'œufs comme adsorbant pris sous deux états (naturel et activé) revient au fait qu'elles font parties des aliments les plus produits en Algérie (6 milliards d'œufs) selon le Ministère de l'Agriculture, du Développement Rural et de la Pêche (2015) et les plus consommés (en moyenne 162 œufs annuellement) selon la Direction du développement de la production avicole au ministère de l'Agriculture (2015).

Ce travail est structuré comme suit :

- Une première partie qui consiste en une revue bibliographique qui traite les points suivants :
 - les généralités sur les produits pharmaceutiques notamment les antibiotiques de la famille des tétracyclines, leur toxicité ainsi que les techniques appliquées pour la dépollution de ces polluants émergents.
 - les aspects théoriques de l'adsorption.
 - les généralités sur les coquilles d'œufs, leurs traitements et utilisations

Introduction générale

- Une deuxième partie essentiellement expérimentale qui traite de :
 - la préparation des coquilles d'œufs et leur activation,
 - la caractérisation des coquilles d'œufs activées et non activées.
 - l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (temps de contact, concentration initiale de l'adsorbat, la masse de l'adsorbant et la température) sur la capacité sorptionnelle des coquilles d'œufs activées et non activées.

Partie 1 :

**Revue
Bibliographique**

Chapitre 1 :

Les polluants pharmaceutiques

1. Les polluants pharmaceutiques

1.1. Les médicaments

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles.

Des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux usées de plusieurs municipalités américaines et européennes. Plusieurs effluents municipaux présentaient des concentrations de produits pharmaceutiques variant du nanogramme (ng) au microgramme (μg) par litre. L'utilisation croissante et sans préoccupation des médicaments et la disposition inadéquate de ces derniers sont sans aucun doute à l'origine de leur présence dans des écosystèmes.

La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'ils ont généralement été développés pour occasionner des effets biologiques. Ces effets, généralement bénéfiques pour l'humain, sont susceptibles d'avoir des impacts nocifs chez les organismes terrestres et aquatiques. Malgré les connaissances limitées à ce sujet, la prise en compte du principe de précaution est nécessaire afin de gérer adéquatement cette problématique récente (Pepin, 2006).

1.1.1. Présence des médicaments dans l'environnement

Au cours de ces dernières années, l'utilisation de produits pharmaceutiques pour la préservation de la santé humaine et animale a entraîné leur accumulation indésirable dans l'environnement.

Un nombre important de ces composés ont été fréquemment détectés dans différents milieux (eaux usées, eaux de surface, eau potable, eaux souterraines, boues, sols et sédiments), Christian et al.(2003), Gobel et al.(2005), Kim et Carlson (2007) et Kummerer (2009).

Quatre sources principales d'émission dans l'environnement des médicaments à usage humain ont été identifiées (Defarges et al., 2011) :

- L'excrétion par les patients (urines ou fèces), soit sous forme originelle active, ou sous forme de métabolite actif ou inactif.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

- Les rejets industriels involontaires ou volontaires, accidentels ou non par les sites de synthèses chimiques ou de production.
- Les rejets de médicaments non utilisés (MNU) par les patients qui, au lieu de rapporter ceux-ci en officine, les jettent soit dans leur poubelle soit dans leur toilettes ou les dissolvent avec de l'eau du robinet.
- Les rejets par les laboratoires universitaires, de recherche ou de biologie ou même par les établissements de soins (hôpitaux, cliniques) ou par le personnel soignant ambulatoire.

Par ailleurs, les effluents des stations d'épuration ont été identifiés comme une des voies majeures d'entrée des polluants émergents (Farré et al., 2008, Mompelat et al., 2009). En effet, les traitements conventionnels des stations d'épuration ne permettent pas une élimination complète des polluants émergents. Ces derniers se retrouvent donc dans les effluents et sont rejetés dans l'environnement. Andreozzi et al., (2003) ont fait des analyses sur les effluents de stations d'épuration de différents pays en Europe (France, Grèce, Italie, Suisse) et ont détecté plusieurs composés avec des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ dont les régulateurs des lipides, les antiphlogistiques, les β -Bloquants, les antibiotiques et les antiépileptiques.

En raison de leurs occurrences excessives et de leurs caractères persistants dans l'environnement, un intérêt considérable s'est manifesté ces dernières années pour les résidus pharmaceutiques. Les expositions à long terme et à faible dose aux produits pharmaceutiques dans l'environnement entraînent des effets nocifs sur les organismes, notamment la perturbation endocrinienne, la toxicité chronique et la résistance aux antibiotiques (Andreozzi et al., 2004 ; Fent et al., 2006).

Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du nano-gramme par litre dans les eaux superficielles douces ou marines, les eaux souterraines et les eaux destinées à la consommation humaine, jusqu'au microgramme, voire à plusieurs centaines de microgrammes par litre dans les effluents et les eaux résiduaires, avec des variations spatio-temporelles dépendantes des activités humaines.

Les quantités rejetées dans l'environnement peuvent être estimées en tenant compte des quantités consommées et des taux d'excrétion, tableau 1.1.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

Tableau 1.1 : Estimation des quantités annuelles maximales de quelques médicaments rejetés dans l'environnement de certains pays (Pépin, 2006).

| Médicaments | Pays | Quantités consommées, excrétées et rejetées annuellement dans l'environnement (tonnes) | | | |
|---|--------------------|--|----------------|---------------------|---|
| | | Consommations | Excrétions max | Quantités excrétées | Quantités max rejetées dans l'environnement |
| Ibuprofène | Allemagne | 344,90 | 15% | 51,73 | 5,17- 51,73 |
| | Australie | 14,20 | | 2,13 | 0,21- 2,13 |
| | Autriche | 6,70 | | 1,01 | 0,10-1,01 |
| | Canada | 250,00 | | 37,50 | 3,75- 37,50 |
| | Danemark | 33,80 | | 5,07 | 0,51- 5,07 |
| | Etats unis | 2300,00 | | 345,00 | 34,50-345,00 |
| | France | 166,00 | | 24,90 | 2,49- 24,90 |
| | Italie | 1,90 | | 0,29 | 0,03- 0,29 |
| | Royaume-Uni | 162,20 | | 24,33 | 2,43- 24,33 |
| | Suisse | 25,00 | | 3,80 | 0,38- 3,80 |
| Tétracyclines | Europe | 2500,00 | 90 % | 2065,00 | 2065 |
| 17β Oestradiol | Danemark | 0,12 | 90% | 0,11 | 0,03- 0,11 |
| 17α Ethynil Oestradiol | Allemagne | 0,05 | 85% | 0,04 | 0,01-0,04 |
| | Canada | 0,08 | | 0,07 | 0,01-0,07 |
| | Royaume-Uni | 0,03 | | 0,03 | 0,00- 0,03 |

1.1.2. Impacts des médicaments sur l'environnement

Le devenir et la persistance de ces substances dans les milieux aquatiques et terrestres sont intrinsèquement liés aux propriétés physico-chimiques des médicaments et aux conditions du milieu (Pépin, 2006), d'où l'impact écotoxicologique de certains médicaments dans l'environnement. Cependant il peut y avoir la contamination de l'atmosphère, des sols et des milieux aquatiques :

➤ La contamination de l'atmosphère

Les rejets atmosphériques de médicaments concernent un nombre limité de molécules, essentiellement des anesthésiques volatils de type fluothane mais aussi des médicaments comme l'eucalyptol qui sont éliminés par voie pulmonaire. Les hydrofluoroalcanes sont connus pour s'oxyder dans l'atmosphère et donner l'acide trifluoroacétique qui est un produit fortement

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

persistant, toxique et susceptible d'intervenir dans les mécanismes d'effet de serre, même si cette source est relativement faible (Jordan et Frank, 1999).

Compte tenu du fait que les médicaments non utilisés et les déchets médicamenteux hospitaliers sont incinérés dans des installations répondant aux normes environnementales les plus strictes, avec notamment des traitements de fumées, ces rejets sont à priori insignifiants (Haguenoer, 2010). Cependant, il n'existe que quelques études partielles sur les émissions d'effluents gazeux de médicaments cytostatiques (médicaments avant reconstitution, ou périmés) après incinération ou co-incinération en milieu hospitalier, ces études montrent que ces médicaments ne sont pas complètement détruits (Bisson et al., 2007).

➤ La contamination des sols

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, les déjections des animaux traités, les médicaments vétérinaires mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers et purins produits dans les étables.

Comme les urines et fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, de fortes concentrations locales peuvent y être observées. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des substances éliminées par les animaux, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux de surface. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur les composants écologiques des sols, notamment sur la microflore. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques (Haguenoer, 2010).

La mobilité des substances médicamenteuses dans les sols est influencée par une combinaison de plusieurs facteurs incluant la structure chimique, la solubilité dans l'eau, le pH des sols, leur capacité d'échange de cations, leur teneur en matière organique ou encore la température (Thiele-Bruhn et Aust, 2004).

La contamination des sols dépend par ailleurs de la mobilité de ces substances médicamenteuses mais aussi de la nature calcaire ou sableuse des sols : par exemple pour la sulfachloropyridazine, le transport sur des sols calcaires a pour conséquence des concentrations allant jusqu'à 590 µg/L dans les eaux de drainage, alors que dans les sols sableux, la migration ne se produit pas (Boxall et al., 2002).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

➤ Contamination des milieux aquatiques et des ressources en eau

Le rejet continu des médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique confère à ces molécules un caractère de pseudo-persistance (Fenet et al., 2006).

Leur présence dans les milieux aquatiques dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules et de leur demi-vie estimée à quelques jours ou quelques heures pour le diclofénac, le sulfaméthoxazole, l'ofloxacine ou l'ibuprofène voire quelques mois pour l'acide clofibrique et la carbamazépine et ce, dans les conditions naturelles ou en laboratoire (Andreozzi et al., 2003).

Les molécules médicamenteuses sont très nombreuses dans les eaux de surface mais elles ne sont pas seules. Des campagnes de prélèvements et d'analyses aux USA (Kolpin et al., 2002) ont montré la présence simultanée de médicaments avec d'autres catégories de polluants : plastifiants, muscs, insecticides, herbicides, produits de désinfection, hydrocarbures aromatiques polycycliques, désinfectants, répulsifs, détergents, retardateurs de flammes, toutes sortes de composés qui peuvent agir sur les mêmes cibles que les médicaments (Pedersen et al., 2005 ; Schwarzenbach et al., 2006 ; Lishman et al., 2006) avec des effets additifs, synergiques ou antagonistes.

Face à cette multitude de composés médicamenteux rejetés dans l'environnement ; les êtres vivants se retrouvent exposés à de nombreux problèmes et effets indésirables. Il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces composés peuvent avoir sur l'Homme, la faune et la flore.

1.1.3. Toxicité sur l'homme, la faune et la flore

➤ Effets potentiels sur l'homme

Les effets des contaminants sur les hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimé en fonction des tests sur les animaux et les cellules. Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrine qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains (Viguera-Villaseñor et al., 2006).

Les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17 β -oestradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein et de la prostate (Damgaard et al., 2002 ; Mendes et al., 2002). Des études réalisées sur des cultures de MCF-10F (cellule responsable du cancer

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

du sein) montrent qu'en présence de concentrations diverses en 17β -oestradiol, ces cellules se multiplient et prolifèrent (Russo et al., 2002).

➤ Effets potentiels sur la faune et la flore

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations des effets de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée *in vivo*, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou *in vitro*, avec des tests sur des cultures cellulaires. Des exemples d'effets mis en évidence dans les études au laboratoire sont présentés dans le tableau 1.2.

Tableau1.2 : Exemples d'effets avérés des polluants émergents.

| Produit | Effet | Organisme | Référence |
|---|--|---------------------------------------|--|
| Anti-inflammatoires (ibuprofène, Diclofenac,...) | Cytotoxicité Inhibition de la bioluminescence | Truite arc en ciel Vibrio Fischeri | Schnell et al. (2009) Farré et al. (2001) |
| Antibiotique (tétracycline) | Inhibition de la croissance | Algues | Ferreira et al.(2007) |
| Produit industriel (Bisphénol A) | Perturbateur endocrinien : baisse de la qualité du sperme, développement du cancer de sein et de la prostate etc. | Rat, souris, cellules | Staples et al. (2000) Birkett et Lester (2003) Richter et al.(2007) |
| Hormone stéroïde (17β-oestradiol) | Perturbateur endocrinien : Baisse de fécondité, effet sur la différenciation sexuelle | Poissons | Russo et al. (2002) Bjerselius et al. (2002) Birkett et Lester(2003) |

En plus des effets mis en évidence dans les études en laboratoires, il existe des observations d'effet dans le milieu naturel. Il a été observé dans de nombreux cours d'eau des phénomènes de féminisation des mâles chez certaines espèces de poissons (truite, arc-en-ciel, gardon, ...), de gastéropodes, de grenouilles, ...etc., ainsi que des phénomènes d'immunotoxicité qui se

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

traduisent par une diminution de l'efficacité du système immunitaire entraînant une sensibilité accrue aux agents infectieux.

A titre d'exemple, dans la rivière Potomac (principale source de l'eau potable de Washington D.C.), des chercheurs et des environmentalistes craignent que la pollution par des substances pharmaceutiques agissant comme disrupteurs endocriniens (perturbateurs de la production d'hormones) soient la cause non seulement de mutations sexuelles chez les poissons, mais aussi de cancers et de maladies neurologiques chez les humains.

1.2. Les antibiotiques

1.2.1. Définition

Les antibiotiques sont des molécules naturelles ou synthétiques qui détruisent ou bloquent la croissance des bactéries. Ils sont sans doute la famille la plus réussie de médicaments développés à nos jours pour améliorer la santé humaine.

Outre cette action fondamentale, les antibiotiques (antimicrobiens en général) ont également été utilisés pour prévenir et traiter les animaux et les infections de plantes ainsi que pour promouvoir la croissance dans l'élevage (Martinez, 2009 ; Cabello, 2006).

Toutes ces applications font que les antibiotiques peuvent être libérés en grandes quantités dans les écosystèmes naturels.

Selon l'activité de l'antibiotique, il est qualifié de :

- bactéricide s'il détruit les bactéries.
- bactériostatique s'il arrête la croissance des bactéries.

1.2.2. Origine

Le premier antibiotique, la pénicilline, fut découvert par Fleming en 1928 (Fleming, 1929). Son nom provient du fait qu'il fut découvert à partir d'un champignon, le *Penicilliumnotatum*. Cette substance sauva de très nombreuses vies. D'autres antibiotiques furent découverts par la suite et furent utilisés avec succès contre la quasi-totalité des bactéries.

Deux problèmes subsistent malgré tout : d'une part, la toxicité de certains antibiotiques, responsables entre autres de réactions allergiques éventuelles et d'atteinte du foie, des reins, des nerfs et d'autre part, le phénomène de résistance progressive des bactéries contre les antibiotiques. Cela oblige à prendre des antibiotiques à dose plus forte ou à les associer entre eux, d'où la nécessité de la recherche médicale à trouver sans cesse de nouveaux antibiotiques,

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

soit naturels, soit de synthèse et à utiliser les antibiotiques à bon escient dans des pathologies où l'origine bactérienne est avérée (Chaine, 2015).

1.2.3. Classification

Il existe plusieurs familles d'antibiotiques qui se différencient par leur mode d'emploi, leur fréquence d'utilisation, leurs contre-indications et leurs effets indésirables (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Classification des antibiotiques (Vidal, 2017).

| Classification | Quelques principes actifs |
|------------------------|---|
| Bêta-lactamines | Les pénicillines type G et de type A (amoxicilline) ; les céphalosporines, les carbapénèmes |
| Aminosides | Spectinomycine |
| Macrolides | Erythromycine, tilmicosine phosphate, tylosine phosphate |
| Quinolones | Enrofloxacin, Acide Oxolinique, fluméquine |
| Lincosamides | Clindamycine, Lincomycine, Pirlimycine |
| Acide fucidique | Fucidine |
| Sulfamides | Sulfachloropyridazine, Sulfadiméthoxine, Sulfathiazole |
| Cyclines | Tétracyclines, Chlorotétracycline, Doxycycline, Oxytétracycline, |

1.2.4. Toxicité des antibiotiques

Parmi les composés pharmaceutiques présents dans l'environnement, un intérêt particulier a été accordé aux antibiotiques (Homem et Santos, 2011 ; Gao et al., 2012 ; Hu et al., 2010; Pan et al., 2011; Onal, 2011).

L'utilisation d'antibiotiques, dans les aliments destinés à augmenter l'efficacité alimentaire et améliorer le taux de croissance dans les industries du bétail et de la volaille, est interdite dans l'Union européenne (Commission des Communautés européennes, 1998). Tandis que dans certains pays comme le Canada, les États-Unis et l'Algérie, leurs utilisations sont encore courantes (Sarmah et al., 2006).

Il a été estimé en 2003, qu'environ 9200 tonnes d'antibiotiques ont été produites pour l'agriculture aux États-Unis (AHI, 2005), et une capacité de production annuelle d'antibiotiques en Chine d'environ 210.10³ tonnes (85% sont utilisés pour l'élevage et la médecine), alors que la production annuelle d'antibiotiques au Japon est d'environ 2200 tonnes (30% sont utilisés pour l'homme et 60% pour le bétail), Luo et al. (2011) et Miyata et al. (2011).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

Bien que les antibiotiques permettent de traiter et de lutter contre les infections, leur grande consommation dans les différents secteurs génère des rejets nocifs à l'environnement. Ils sont, de ce fait, classés comme polluants émergents et entrent dans la catégorie PPCP (Pharmaceutical and Personal Care Products) qui regroupe les produits pharmaceutiques, cosmétiques et d'entretien.

Selon les études de Karthikeyan et Meyer (2006) et Xu et al. (2007), un antibiotique peut pénétrer dans l'environnement aquatique par le rejet direct d'eaux usées animales ou par l'évacuation d'effluents d'usines de traitement des eaux usées. De plus, l'épandage de fumier de ferme d'élevage sur des terres agricoles (Shelver et al., 2010 ; Chen et al., 2011) contribue à introduire des antibiotiques dans l'environnement.

L'introduction de ces composés résiduels dans l'environnement par le biais de différentes sources entraînera de graves problèmes environnementaux, notamment des risques écologiques et des dommages pour les organismes vivants.

Divers tests d'écotoxicité aiguë ont été effectués sur des organismes aquatiques pour certaines catégories de médicaments à des concentrations de l'ordre du mg/L soit très au-delà des concentrations observées habituellement dans les eaux (tableau 1.4).

Tableau 1.4 : Toxicité de certaines classes de médicaments sur les groupes taxonomiques les plus sensibles de l'environnement aquatique (Derksen, 2000).

| Classe de médicaments | Extrêmement toxique | Très toxique | Toxique | Nocif | Non toxique |
|-------------------------------|---------------------|-----------------|-------------|---------------------|---------------------|
| CE₅₀ (mg/L) | < 0,1 | 0,1-1 | 1-10 | 10-100 | > 100 |
| Analgésiques | | | Crustacés | Crustacés, poissons | |
| Antibiotiques | Microorganismes | Algues | | | |
| Antidépresseurs | | Crustacés | | | |
| Anticonvulsivants | | | Cnidaires | | Crustacés, poissons |
| Cardio-vasculaires | | Crustacés | | | |
| Cytostatiques | | Microorganismes | | Crustacés, poissons | |

CE₅₀ = Concentration Efficace pour 50 % des individus de l'espèce testée.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

1.3. Les Cyclines

L'une des familles d'antibiotiques à usage courant sont les cyclines qui englobent la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline (Halling-Sorensen et al., 2002).

Les cyclines sont utilisées :

✓ En médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires (BIAM, 2001). L'action antibactérienne des cyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication (BIAM, 2001).

✓ En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de chlorotétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails (ACIA, 2006). L'oxytétracycline est aussi utilisée comme pesticide pour le contrôle des parasites et des maladies bactériennes.

Les cyclines peuvent être de :

- Première génération car obtenues par des procédés fermentaires : chlorotétracycline, oxytétracycline, tétracycline, déméclocycline.
- Deuxième génération car obtenues par héli synthèse à partir des premières : doxycycline, minocycline.

En raison de leur utilisation intensive et de leur plus grande capacité d'absorption, les antibiotiques tétracyclines ont été détectés dans les milieux terrestres et aquatiques (tableau 1.5).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

Tableau 1.5 : Concentrations environnementales mesurées dans des milieux aquatiques, les sols et les sédiments (Jean-Michel Pépin, 2006).

| Matrice | Concentration des Tétracyclines | | | Pays | Références |
|--------------------------------|---------------------------------|------------|------------|------------------------|------------------------|
| | minimale | moyenne | maximale | | |
| Eaux de surface | 16 ng/L | | | Canada | Metcalfe et al. (2004) |
| | <0,10 µg/L | ---- | 0,11 µg/L | États-Unis | Kolpin et al. (2002) |
| Eaux souterraines | | 10 ng/L | | Milieu marin en France | Deblonde et al. (2011) |
| Eaux des stations d'épurations | 2,375 µg/L | | | France | Deblonde et al. (2011) |
| Les eaux usées municipales | ---- | 0,151 µg/L | 0,977 µg/L | Canada | Metcalfe et al. (2004) |
| | 0,14 µg/L | | 0,56 µg/L | Pays Bas | Batt et al. (2005) |
| Les sols et les sédiments | 198,7 µg/kg | | | Allemagne | Alexy et al. (2004) |
| | 50µg/kg | --- | 300 µg/kg | | Thiele-Bruhn (2003) |
| | --- | --- | 20 mg/kg | | Kummerer (2001) |

Les usines de traitement des eaux usées classiques semblent incapables d'éradiquer complètement ces micropolluants. Dans les usines de traitement des eaux usées, l'efficacité d'élimination de la tétracycline varierait de 12% (Spongberg et Witter, 2008) à 80% (Karthikeyan et Meyer, 2006). En considérant les risques que présentent les cyclines pour les différents écosystèmes, la recherche de nouvelles alternatives pour prévenir la contamination de l'environnement est devenue nécessaire.

1.4. L'oxytétracycline

1.4.1. Définition

L'oxytétracycline est un antibiotique naturel produit par un champignon *Streptomyces rimosus*. Il possède une activité anti-infectieuse très étendue avec une action contre un grand nombre d'organismes à gram positif et négatif. Ce très large spectre d'activité, associé à une excellente diffusion tissulaire, fait de l'oxytétracycline un anti-infectieux de choix dans de nombreuses infections rencontrées en médecines humaine et vétérinaire, notamment les infections microbiennes des appareils pulmonaire, digestif et génito-urinaire (Ndong-Ekorezock, 2006).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

- ✓ Sa formule moléculaire brute est $C_{22}H_{24}N_2O_9$
- ✓ Sa nomenclature
(4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octanhydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacène-2 carboxamide.
- ✓ L'oxytétracycline est commercialisé sous deux formes :
 - Sous forme de chlorhydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9, HCl$.
 - Sous forme de dihydrate, de formule : $C_{22}H_{24}N_2O_9, H_2O$.

1.4.2. Structure et propriétés physiques et chimiques

a) Structure

L'oxytétracycline (figure 1.1) se caractérise par (Ndong-Ekorezock, 2006):

- Un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- Une structure très oxygénée comportant notamment :
 - ✓ Un noyau phénol,
 - ✓ Un enchainement bêta-dicétophénolique, structure à double liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétone, un hydroxyle énolique,
 - ✓ Une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
 - ✓ Une fonction carboxamide.

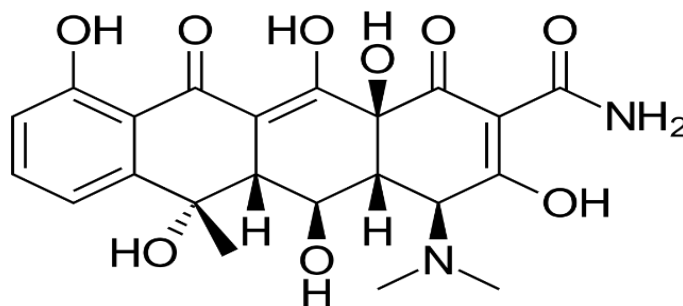


Figure 1.1 : Structure de la molécule d'oxytétracycline (Ndong-Ekorezock, 2006).

b) Propriétés physiques

L'oxytétracycline se présente comme une poudre cristalline jaune, de masse molaire 460,4g/mole, de densité de 1,634 (à 20 °C) et de point de fusion de 182°C. La présence de

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

plusieurs systèmes à double liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule dans l'ultraviolet ($\lambda_{\max} = 359 \text{ nm}$ dans l'eau).

La présence de plusieurs carbones asymétriques lui procure une action sur la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196° dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol/L}$.

Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools mais insoluble dans les solvants organiques (Delépée, 2003).

Le tableau 1.6 donne la solubilité de l'oxytétracycline sous sa forme chlorhydrate dans différents solvants.

Tableau 1.6 : Solubilité de l'oxytétracycline dans différents solvants (Ali, 1984).

| Solvant | Solubilité en (g/L) à 28°C |
|-------------|----------------------------|
| Eau | 10,9 |
| Méthanol | >20,0 |
| Ethanol | 7,9 |
| Benzène | 0,3 |
| Acétone | 0,8 |
| Ether | 0,6 |
| Chloroforme | 2,9 |
| Pyridine | > 20,0 |

c) Propriétés chimiques

- **Caractère acido-basique**

La présence d'un groupement diméthylamine est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétone et alcool induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois pK_a à 3,3 (fonction phénolique, carboxamide et cétone du cycle A), 7,46 (enchaînement dicetophénolique) et 9,1 (groupement diméthylamine), figure 1.2.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

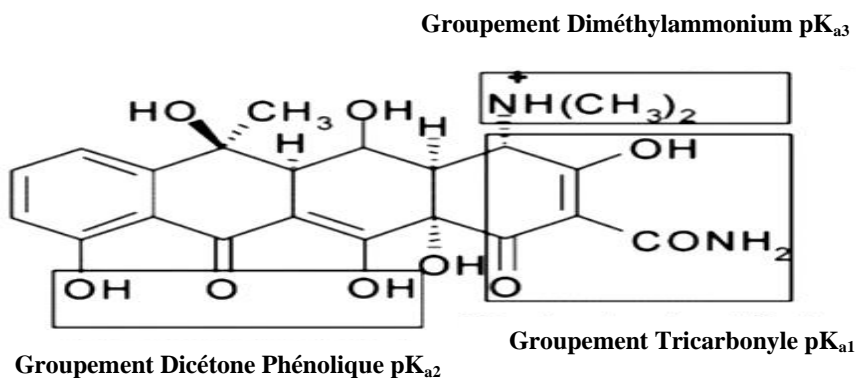


Figure 1.2 : pK_a de l'oxytétracycline (Delépée, 2003).

En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Son point isoélectrique se situe à un pH de 5,0. La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorhydrates.

Ces sels sont facilement dissociables donc hydrosolubles. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables (Delépée, 2003).

- **Caractère chiral**

L'enchaînement béta-dicétophéolique en positions 10, 11 et 12 ainsi que le groupe enolcarboxamide en positions 1, 2 et 3 du cycle A expliquent les propriétés chélatrices de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992).

Cette molécule est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent de calcium, magnésium, fer, aluminium, cuivre, cobalt ou zinc par molécule (Albert et Rees, 1956; Andrejak et al., 1988).

Par ailleurs, ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines (Kohn, 1961). Ils expliquent également son affinité pour le calcium osseux et dentaire et certains aspects de sa toxicité chez les mammifères.

Les principales propriétés chimiques de l'oxytétracycline et leurs conséquences pratiques sont résumées sur la figure 1.3.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

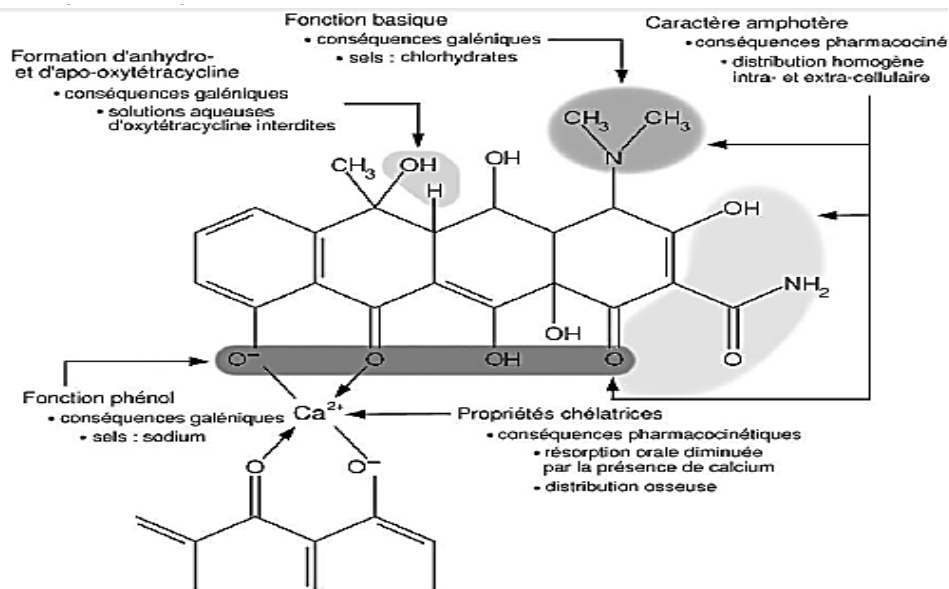


Figure 1.3 : Conséquences des propriétés chimiques de l'oxytétracycline (Chopra et al., 1992).

d) Activité bactérienne

L'oxytétracycline a une action bactériostatique. Son mode d'action principal réside dans l'inhibition de la synthèse protéique en empêchant la liaison de l'aminocyl-ARNt à la sous unité 30S du ribosome bactérien. L'oxytétracycline a également pour action l'inhibition de nombreux systèmes enzymatiques microbiens par chélation des cations des métaux bivalents (figure 1.4).

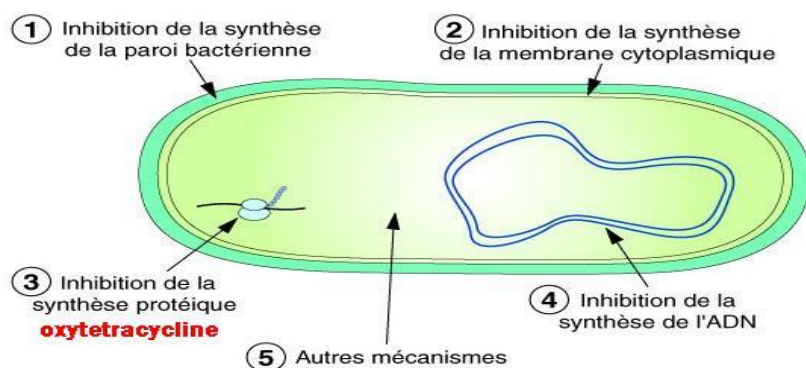


Figure 1.4 : Modes d'action des antibiotiques chez les bactéries (Chopra et Roberts, 2001).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

1.4.3. Présence et stabilité de l'oxytétracycline dans l'environnement

Les résidus d'oxytétracycline sont des produits facilement solubles dans l'eau et ont de faibles coefficients de partage octanol-eau (logk entre -0,62 et -1,22), USEPA(2000) d'où leur présence dans les eaux naturelles sous forme dissoute tant en milieu aérobie que qu'anaérobie (Halling-Sorensen et al, 2003).

Tolls (2001) a montré que l'oxytétracycline est peu mobile dans les sols et les sédiments. Cet antibiotique a tendance à être adsorbé par les particules argileuses et organiques. Cette adsorption s'explique par la particularité de ces produits à former des complexes avec les cations de type : calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), zinc (Zn^{2+}), fer (Fe^{3+}) et aluminium (Al^{3+}) présents dans les sols (Halling-Sorensen et al., 2002 ; Diaz-Cruz et al., 2003 et Beausse, 2004). Plusieurs études ont été réalisées sur la présence de l'oxytétracycline dans l'environnement en raison de sa vaste utilisation (tableau 1.7).

Tableau 1.7 : Présence de l'oxytétracycline dans l'environnement.

| Matrice | Concentration de l'oxytétracycline | Pays | Références |
|-------------------------------|------------------------------------|-------------|--|
| Eaux de surface | 100 ng/L | Australie | Fatta-Kassinou et al. (2011) |
| | 5,1 ng/L | Italie | |
| | 80 -130 ng/L | Etats-Unis | |
| | 110 – 680 ng/L | France | |
| | 2 – 7 ng/L | Luxembourg | |
| | 68000 ng/L | Japon | |
| Eaux souterraines | 1 µg/L | Etats-Unis | Mojica et Aga (2011) |
| Eaux des stations d'épuration | 3,8 – 72,5 ng/L | Chine | Jia et al. (2009) |
| | 0,5 µg/L | Royaume-Uni | Boxall et al. (2003) |
| Sol | 305 µg/kg | Royaume-Uni | Boxall et al. (2006) Hu et al. (2010) |

Certains auteurs ont mentionné que le temps de demi-vie pour la dégradation des tétracyclines dans les sols se situe entre 25 et 34 jours, tandis que d'autres ont rapporté que l'oxytétracycline se dégrade après 6 mois dans les sédiments marins (Daghrir et Drogué, 2013). Il a aussi été souligné que l'oxytétracycline en solution est moins stable, et se dégrade en fonction du pH, de la température et de la lumière (tableau 1.8).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

Les deux mécanismes de dégradation sont essentiellement la photolyse et l'hydrolyse.

Tableau 1.8 : Influence de certains paramètres sur la dégradation de l'oxytétracycline (Doi et Stoskopf, 2000).

| Facteur | Variation | Influence |
|------------------|-------------------------------|---------------------------|
| pH | Milieu acide (pH = 3 et pH=7) | Plus de stabilité |
| | Milieu basique (pH = 10) | Dégradation par hydrolyse |
| Température (°C) | Basse température (4 et 25°C) | Favorise la stabilité |
| | Haute température (43°C) | Accélère la dégradation |
| Lumière | Obscurité | Favorise la stabilité |
| | Sous lumière | Dégradation par photolyse |

1.4.4. Effets indésirables et toxicité de l'oxytétracycline

Les résidus d'oxytétracycline favorisent l'évolution ou le développement des micro-organismes pouvant induire des effets néfastes sur la santé humaine lorsqu'ils sont présents dans l'eau potable ou dans l'eau d'irrigation utilisée pour les fruits et légumes (Lopez-Penalver et al., 2012).

L'étude des effets indésirables et toxiques de l'oxytétracycline est bien décrite chez les mammifères terrestres et de mieux en mieux chez les poissons.

Certaines publications présentent l'étude des effets toxiques des antibiotiques en élevage larvaire de crevettes. En considérant la Concentration Létale à cinquante pourcents (CL₅₀) comme principal descripteur de la toxicité aiguë, certains scientifiques placent l'oxytétracycline au 3^{ème} rang des molécules les plus sûres d'emploi parmi les douze testées chez les larves (*Litopenaeus stylirostris*), François(2003),

Hanson et al. (2006) ont évalué l'impact de l'oxytétracycline dans l'eau à une concentration de 250 µg/L sur les plantes aquatiques. Au bout de 6 semaines, ils ont remarqué une diminution significative de la croissance de ces plantes. Schmidt et al. (2007) ont montré que la présence de l'oxytétracycline dans l'eau a un effet toxique sur les algues, les poissons, quelques organismes aquatiques et sur les bactéries.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

D'autres auteurs (Kolar et al, 2014 ; Oliveira et al., 2013 ; Ji et al., 2012) ont confirmé ces résultats pour certaines espèces aquatiques (algue et cyanobactérie) et pour les poissons.

Les études d'impact (Xie et al., 2010 ; Halling-Sorensen, 2000 et Hui-Zhu et al., 2008) ont aussi enregistré des anomalies dans les activités physiologiques des organismes aquatiques pour de faibles concentrations en oxytétracycline, ce qui suscite des interrogations sur l'impact à long terme sur l'écosystème et sur les conséquences induites par une augmentation des concentrations résiduelles d'oxytétracycline dans l'environnement.

1.4.5. Techniques de dépollution

Compte tenu de la toxicité avérée de l'oxytétracycline sur l'être humain, la faune et la flore, les scientifiques à l'échelle mondiale se sont penchés sur le traitement des rejets de ce polluant émergent afin de limiter sa présence dans l'environnement (Daghrir et Drogui, 2013). De ce fait, plusieurs procédés pratiques et économiques ont été développés : filtration sur membrane, adsorption sur charbon actif et oxydation avancée, etc. (Daghrir et al., 2012 a,b ; Palominos et al., 2009 ; Jeong et al., 2010 ; Bautitz et Nogueira, 2007).

Les différents procédés pour l'élimination des antibiotiques notamment la famille des tétracyclines sont résumés comme suit :

a) Processus membranaires

Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration (Li et al., 2004 ; Radjenovic et al., 2008 ; Koyuncu et al., 2008).

Radjenovic et al. (2008) ont noté une performance remarquable du processus de la nanofiltration dans la détérioration de nombreuses substances pharmaceutiques. Un taux d'élimination compris entre 44,8% et 73% a été noté pour l'acétaminophène, entre 50% et 70% pour le gemfibrozil et entre 30% et 50% pour l'acide méfénamique.

Le processus de nanofiltration (ou ultrafiltration) est utilisé en combinaison avec l'osmose inverse pour éliminer les antibiotiques de la famille des tétracyclines notamment l'oxytétracycline (Li et al., 2004 ; Kosutic et al., 2007). Li et al.(2004) ont révélé que la technique d'osmose inverse couplée à l'ultrafiltration peut éliminer jusqu'à 87,5% d'oxytétracycline des eaux usées de l'industrie pharmaceutique.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

Néanmoins, ces techniques sont très sensibles aux quantités de matière organique présentes naturellement dans les matrices d'eau et à la concentration des sels dissous (Homem et Santos, 2011).

b) Processus d'adsorption

Dans ce processus, le polluant est transféré de la phase liquide à la surface solide.

Le charbon actif granulaire est l'adsorbant le plus utilisé mais son coût et les difficultés de régénération représentent des inconvénients majeurs (Crisafully et al., 2008).

Choi et al. (2008) ont appliqué l'adsorption en utilisant du charbon actif granulaire en combinaison avec un procédé de coagulation pour éliminer les antibiotiques tétracyclines (10-100 µg/L) de l'eau de synthèse et de l'eau de rivière et ont noté un taux d'élimination de 94% et 67%, respectivement.

De plus, Chen et Huang (2010) ont étudié l'adsorption de trois antibiotiques de la famille des tétracyclines (chlorotétracycline, oxytétracycline et tétracycline) sur l'oxyde d'aluminium.

Ils ont conclu que des transformations structurelles ont été produites le long du processus d'adsorption.

Les propriétés physico-chimiques et la composition chimique de l'eau ou des eaux usées sont les principaux critères de sélection des adsorbants.

Choisir le meilleur adsorbant pour l'élimination des antibiotiques devrait prendre en compte non seulement l'efficacité mais aussi le coût.

Cependant, le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle ne détruit pas le polluant. L'adsorption est un processus de concentration des contaminants.

c) Processus photochimiques

Ces dernières années, l'utilisation d'irradiations UV pour la dégradation des antibiotiques tétracyclines est l'une des approches qui ont été largement étudiées étant donné que ces derniers sont très sensibles à l'irradiation lumineuse.

Les procédés de photolyse utilisant les rayonnements UV sont simples, propres et moins coûteux.

En photolyse directe, les rayonnements UV absorbés par la molécule H₂O permettent la génération d'espèces oxydantes puissantes telles que les radicaux hydroxyles (*OH*·) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (Heit et al., 1998 ; Kim et Tanaka, 2009).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

L'efficacité d'oxydation du rayonnement UV (365 nm) favorise des taux de dégradation de 50, 90 et 75% de la chlorotétracycline, de l'oxytétracycline et de la tétracycline, respectivement (Chen et al., 2012 ; Jiao et al., 2008 ; Shajoun et al., 2008).

La maintenance et les coûts de l'énergie électrique sont également des facteurs limitants pour l'application du système UV dans le traitement des eaux usées. De ce fait, les recherches se concentrent maintenant sur les combinaisons de rayonnements UV avec des espèces oxydantes telles que H_2O_2 et O_3 .

La technique d'ozonation a été appliquée pour éliminer l'oxytétracycline et la chlorotétracycline de l'eau et des eaux usées issues de l'élevage de bétail, respectivement (Lee et al., 2011 ; Li et al., 2008). Une élimination de 100% d'oxytétracycline a été atteinte après 20 minutes de traitement en utilisant 11mg d' O_3 /L.

Lee et al. (2011) ont montré que le H_2O_2 (0-200 mg/L) combiné à l' O_3 (processus de péronation) augmente l'efficacité d'élimination de la chlorotétracycline jusqu'à 65% en 40 minutes de traitement.

Il convient de noter que la présence de matières organiques, de solides en suspension, de carbonate/bicarbonate et de chlore et d'espèces ioniques pourraient également affecter les performances du processus d'ozonation (Gunten, 2003 ; Andreozzi et al., 1999).

De plus, le coût élevé de l'équipement et de la maintenance, ainsi que l'énergie nécessaire pour ce procédé constituent l'un des inconvénients majeurs de la technique d'ozonation.

Le procédé Photo-Fenton ($UV/Fe_2/H_2O_2$) est un processus d'oxydation, à l'échelle laboratoire, très répandu car utilisant des réactifs à faible coût, faciles à manipuler. Bautitz et Nogueira (2007) ont noté une dégradation de 100% de la tétracycline avec une irradiation de $0,14 J/cm^2$ (irradiation de 1,5 min) en utilisant 3,0 mmole/L de H_2O_2 et 0,20 mmole/L de ferrioxalate.

Le procédé Photo-Fenton est généralement inapplicable aux eaux usées à forte teneur en matières organiques telles que les eaux usées des hôpitaux et des usines de fabrication d'antibiotiques car la turbidité empêche la pénétration des rayonnements UV (Homem et Santos, 2011).

La forte consommation de produits chimiques qui produit parfois une pollution secondaire et un volume important de boues ainsi que le coût de traitement relativement élevé représentent un inconvénient majeur pour l'application à grande échelle de ces procédés (Martínez-Huitle et Ferro 2006 ; Panizza et Cerisola, 2004).

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

d) Procédés électrochimiques

De nos jours, les technologies électrochimiques appliquées au traitement des antibiotiques tétracyclines ont fait l'objet d'une attention considérable dans le domaine de la protection de l'environnement (Miyata et al., 2011; Rossi et al., 2009).

La méthode électrochimique combinant la chimie et la science électronique (transfert d'électrons) s'est révélée être une technique propre, flexible et puissante pour le traitement de l'eau et des eaux usées (Grimm et al., 1998).

Le traitement électrochimique est caractérisé par un équipement simple, un fonctionnement facile, une sécurité, une sélectivité, une compatibilité environnementale et un bref temps de rétention (Rajeshwar et Ibanez, 1997).

Un taux de plus de 90% de dégradation de la tétracycline a été enregistré par Zhang et al. (2009) en utilisant Ti/RuO₂-IrO₂ comme électrode anodique à 47,6 mA/cm² de densité de courant. Le temps d'électrolyse, le pH et la concentration en Na₂SO₄ ont été fixés respectivement à 60 min, 3,9 et 0,1 mole/L.

Le même processus électrochimique appliqué par Miyata et al. (2011) a réduit la concentration en oxytétracycline dans les eaux usées issues de l'élevage de bétail de 100 à 0,7mg/L après 6h de traitement.

Malgré cette dégradation importante des antibiotiques enregistrés à l'aide de la technologie électrochimique, l'application de ce procédé à grande échelle reste limitée. Le coût d'exploitation élevé dû à une forte consommation d'énergie reste le principal inconvénient qui limite l'application de ce procédé électrochimique (Anglada et al., 2009).

e) Procédés photocatalytiques et photoélectrocatalytiques

Au cours des 20 dernières années, un intérêt croissant pour les processus photocatalytiques hétérogènes a été constaté (Zouaghi et al., 2007 ; Tsai et Cheng, 1997 ; Chen et al., 2010 ; Leary et Westwood, 2011 ; Braham et Harris, 2009). La technologie photocatalytique a un grand potentiel en raison du faible coût de traitement, du respect de l'environnement et d'un processus de traitement durable dans le domaine du traitement des eaux usées (Chong et al., 2011).

Dans le procédé de photocatalyse, les réactions de dégradation oxydative nécessitent la présence de deux composants basiques : une surface photosensible catalytique (telle que TiO₂, ZnO) et une source d'énergie photonique.

Chapitre 1 : Les polluants pharmaceutiques

Dans le traitement des eaux usées, les espèces polluantes telles que les antibiotiques pourraient être dégradées directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en réagissant avec le radical hydroxyle et d'autres espèces radicalaires dérivées de l'oxygène (Daghrir et al., 2012). Plusieurs auteurs ont étudié les applications de cette méthode pour dégrader les antibiotiques tétracyclines et ils ont observé que le procédé de photocatalyse à semi-conducteur était très efficace. Addamo et al. (2005) ont étudié l'application de cette technique pour traiter une solution aqueuse contaminée par de la tétracycline. Ces auteurs ont noté un taux de dégradation au-dessus de 98% au bout de 2 h d'expérience avec une minéralisation totale (100% de carbone organique total) en utilisant du TiO_2 (anatase / rutile) comme photo-catalyseur irradié aux UV. Le procédé photoélectrocatalytique a été appliqué par Liu et al. (2012) pour éliminer 30mg/L d'antibiotiques de la famille des tétracyclines (chlortétracycline, oxytétracycline et tétracycline). Dans cette étude, environ 95% des trois antibiotiques ont été retenus après 180 min de temps de traitement à 3,0 V de potentiel externe appliqué, sous irradiation UV et à pH neutre.

L'application de ces procédés photoélectrocatalytiques reste à l'échelle laboratoire. A l'échelle industrielle, leur application reste limitée, en particulier pour la conception d'unités pilotes destinées à éliminer les antibiotiques tétracyclines et autres composés récalcitrants de l'eau potable et des différents effluents (municipaux, industriels et eaux usées domestiques).

✎ L'examen de cet aperçu bibliographique sur les polluants pharmaceutiques nous amène aux constatations suivantes :

- ✓ Les médicaments sont rejetés dans l'environnement par de nombreuses sources ponctuelles et diffuses, suite à leur consommation ou leur application.
- ✓ Les antibiotiques de la famille des tétracyclines sont des produits hydrophiles du fait qu'ils soient facilement solubles dans l'eau.
- ✓ Les principales sources de produits pharmaceutiques sont les effluents d'eaux usées municipales, l'excrétion directe au sol par les élevages agricoles et aquacoles avec l'élimination inadéquate des médicaments périmés.
- ✓ Afin de limiter les rejets d'antibiotiques tétracyclines dans l'environnement et réduire leur toxicité, plusieurs procédés ont été mis en œuvre. Cependant le procédé d'adsorption reste la technique la plus répandue en raison de sa simplicité, son application à grande échelle et la possibilité de développer des biosorbants efficaces, moins coûteux et respectueux de l'environnement ce qui rentre dans le cadre du développement durable.

Chapitre 2 :

L'adsorption

2. L'adsorption

2.1. Définition

L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges. Elle se manifeste, lorsqu'on met en contact un fluide et un solide, par une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et le fluide (Wuithier, 1972).

Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer, à leur surface, des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobe ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (Desjerdin, 1990 ; El Azzouzi, 1999 ; Arias et al., 2002 ; Chitour, 2004)

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour, 2004).

2.1.1. L'adsorption physique

Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et présente l'avantage d'être réversible. En diminuant la pression ou en augmentant la température, les molécules adsorbées peuvent être désorbées (Ruthven et al., 1994).

La physisorption est un phénomène qui donne lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (figure 2.1) (Lemaire, 2004).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 kcal/mole et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

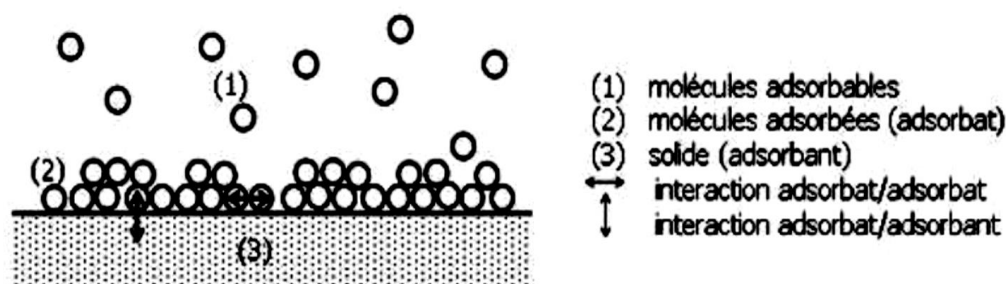


Figure 2.1 : Phénomène de physisorption (Lemaire, 2004)

2.1.2. L'adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Par rapport à l'adsorption physique, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 kcal/mole contre quelques kcal/mole) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption. Très spécifique, ce type d'adsorption est favorisé par les températures élevées (Chitour, 1992 ; Rachidi, 1994 ; Mekaoui, 2001).

Le tableau 2.1 met en relief quelques différences notables entre ces deux types d'adsorption.

Tableau 2.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption (Chitour, 1992 ; Creanga, 2007)

| Adsorption physique | Adsorption chimique |
|---|--|
| Se produit uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat. | Peut se produire à toutes températures. |
| La chaleur d'adsorption est inférieure à 40kJ/mole. | La chaleur d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mole et peut excéder les 200kJ/mole. |
| Le taux d'adsorption est proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température. | La pression n'influe pas sur l'adsorption mais le taux est proportionnel à la température. |
| La quantité adsorbée dépend de la nature de l'adsorbat que de l'adsorbant en surface. | La quantité adsorbée dépend de l'adsorbat et de l'adsorbant. |
| Ne nécessite pas une énergie d'activation. | L'énergie d'activation est nécessaire pour le processus. |
| Plusieurs couches ou monocouche d'adsorption. | Monocouche d'adsorption. |
| Force de Van der Waals (faible) | Force des liaisons chimiques (ioniques et covalentes) |
| Processus réversible et désorption en augmentant la température ou en baissant la pression. | Processus irréversible. |
| L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant. | L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant. |
| La désorption peut être totale. | La désorption est impossible. |

2.2. Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier les réactions adsorbant-adsorbat, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption mettant en jeu un transfert de masse d'une phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant.

Ce transfert se fait selon trois étapes principales (figure 2.2) qui précèdent l'étape d'adsorption proprement dite.

Ces différentes étapes se résument comme suit :

- **Transfert de masse externe** (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté au sein de la solution à la surface externe des particules,
- **Transfert de masse interne dans les pores** (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores,
- **Diffusion de surface** : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Il est connu que deux mécanismes de diffusion intraparticulaire sont impliqués dans la vitesse d'adsorption:
 - (a) diffusion sur la surface des pores, connue comme étant la diffusion surfacique,
 - (b) diffusion à travers les pores, connue comme étant la diffusion poreuse.
- **Adsorption proprement dite** (dans les micropores) : Après le transport de l'adsorbat, la molécule va se fixer par des liaisons qui peuvent être physiques ou chimiques. Dans le cas où se produit une réaction chimique entre les groupements fonctionnels de la surface et de l'adsorbat, la cinétique sera limitée par la chimisorption vu qu'elle est plus lente que les étapes de diffusion (Snoeyink et Summers, 1999).

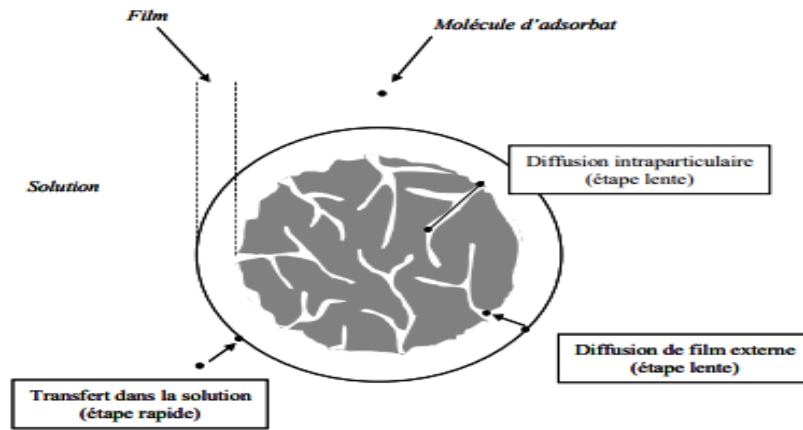


Figure 2.2 : Schéma représentatif du mécanisme d'adsorption (Knappe et Snoeyink, 1995).

2.3. Isothermes d'adsorption

2.3.1. Types d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Les isothermes d'adsorption-désorption sont les courbes les plus fréquemment rencontrées dans la littérature. Elles permettent également d'accéder à la surface spécifique et de donner des informations sur la nature de la porosité (volume poreux, diamètre et distribution de la taille des pores...). Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières.

Ces isothermes d'adsorption (figure 2.3) sont classées selon leur allure en six catégories définies par la classification IUPAC (Sing et al., 1985). Elles sont le plus souvent représentées par la quantité de matière adsorbée par gramme de solide en fonction de la pression relative de l'adsorbat (p/p_0).

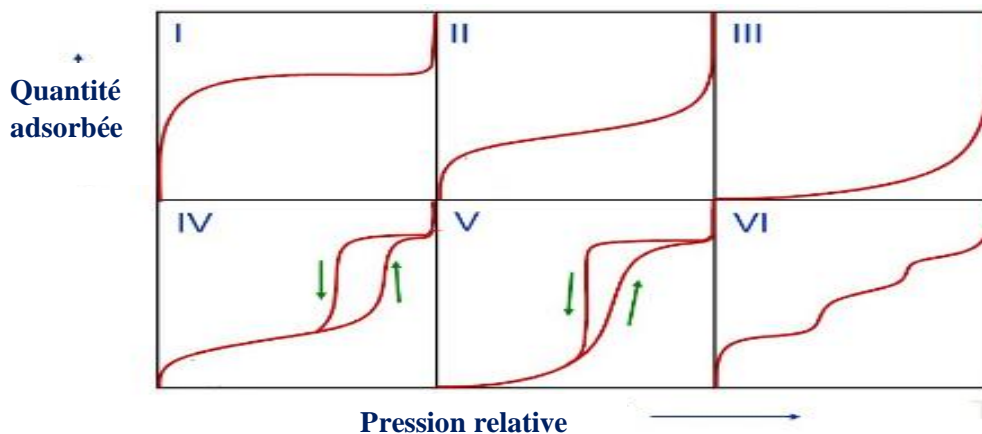


Figure 2.3 : Classification des isothermes selon l'IUPAC (1985).

a) Isotherme de type I

L'isotherme de type I est caractéristique de l'adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre de pores inférieur à 2 nm). La partie concave de l'isotherme par rapport à l'axe de la pression relative traduit une forte affinité d'adsorption.

b) Isotherme de type II

Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux et non poreux important de diamètre supérieur à 500Å°.

L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interaction intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

c) Isotherme de type III

Cette isotherme indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire.

L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbat avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

d) Isotherme de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux de diamètre compris entre 20 et 500Å°.

Cette isotherme présente deux branches quasiment parallèles l'une pour l'adsorption et l'autre pour la désorption.

e) Isotherme de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbant microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

f) Isotherme de type VI

Ces isothermes correspondent à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres. Les paliers correspondent à des familles de sites d'adsorption homogènes en termes d'énergie. Ce type d'isotherme est observé dans l'adsorption des gaz rares.

2.3.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

Concernant l'adsorption à l'interface solide-liquide, la classification de référence utilisée est celle de Giles et al. (1960). Elle distingue tout un ensemble de courbes regroupées en quatre classes connues sous les appellations d'isothermes de type L, H, S et C. Elles sont schématisées par la figure 2.4.

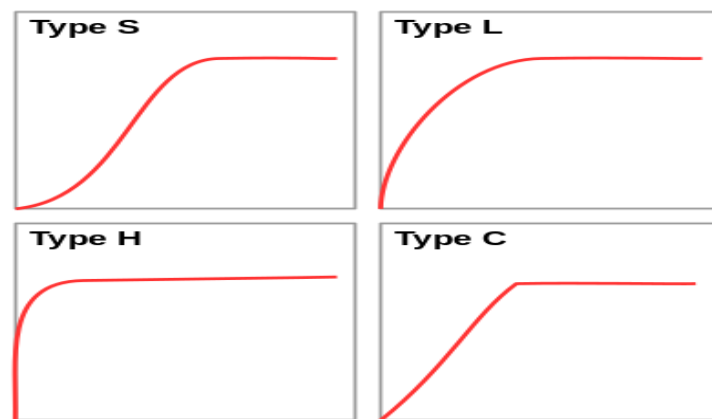


Figure 2.4 : Classification des isothermes selon Giles (Giles et al., 1960).

a) Classe S

Les courbes de cette classe sont généralement obtenues lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne se fixent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ce type d'isotherme, les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption

b) Classe L (dites de Langmuir)

Les courbes de type L dite de « Langmuir » sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

c) Classe H (Haute affinité)

Ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des ordonnées relatives aux quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées dans le cas de la chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption sur les fibres textiles.

d) Classe C

L'isotherme de type C est caractérisée par une partition constante du soluté entre la surface du solide et la solution. La linéarité signifie que de nouveaux sites sont créés au cours de l'adsorption. Les molécules adsorbées initialement provoquent la dilatation des pores du solide ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. La pente de la courbe représente le coefficient de partition (k_d).

2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation qui existe, à l'équilibre et pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes, les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et Brunauer, Emmett et Teller (BET).

Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Le modèle de BET est plus adapté à l'adsorption en multicouches.

2.4.1. Modèle de Langmuir(1918)

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse.

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents,
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule,
- L'adsorption se fait en monocouche,
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation du modèle est donnée par la formule (2.1) :

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.1)$$

Avec

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_m : la quantité adsorbée nécessaire pour former une monocouche (mg/g),

k_L : la constante de Langmuir liée à la chaleur d'adsorption en (L/mg).

2.4.2. Modèle de Freundlich (1926)

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents).

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (2.2) :

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Avec

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

k_F et n : sont les constantes caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

La linéarisation de l'équation (2.2) aboutit à l'équation (2.3) :

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

2.4.3. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (1938)

Le modèle de BET considère la formation de plusieurs couches adjacentes d'adsorbat. Ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est physique et est régie par les forces de van der Waals,
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante,
- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.

- Les molécules adsorbées, formant une couche donnée, constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante,
- L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

La relation de BET est donnée par l'équation (2.4) :

$$Q_e = Q_m * \frac{b * C_e}{(1 - C_e) * (C_e * (b - 1) + 1)} \quad (2.4)$$

Avec

Q_m : la quantité adsorbée en monocouche (mg/g),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mole/L),

b : la constante de BET.

2.5. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est importante pour déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour atteindre la quantité maximale adsorbée par le solide et pour évaluer la vitesse de l'adsorption. Cette vitesse globale d'adsorption dépend des caractéristiques du système étudié tels que :

- La concentration du soluté à adsorber,
- L'agitation du système,
- Le nombre de sites disponibles,
- Les caractéristiques de l'adsorbant (porosité, surface spécifique),

Dans la littérature, les modèles cinétiques les plus courants sont :

- Le modèle pseudo-premier ordre ;
- Le modèle pseudo-second ordre ;
- Le modèle de transfert de matière externe ;
- Le modèle de transfert de matière intraparticulaire (interne).

2.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre (Lagergreen, 1898)

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- À l'instant t , la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et celle à l'instant t (Q_t),

- L'adsorption est réversible.

L'équation de la vitesse est donnée par la relation (2.5) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (2.5)$$

Avec

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_t : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

t : le temps de contact (min),

k_1 : la constante de vitesse pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (2.5) aboutit à l'équation (2.6).

$$Q_t = Q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (2.6)$$

2.5.2. Modèle du pseudo-second ordre (Ho et Mckay, 1998)

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

L'équation de la vitesse est donnée par la relation (2.7) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (2.7)$$

Avec

Q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_t : la quantité d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg/g),

t : le temps de contact (min),

k_2 : la constante de vitesse du pseudo second-ordre (g/mg.min).

L'intégration de l'équation (2.7) aboutit à la relation (2.8) :

$$Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k_2 Q_e t}\right) \quad (2.8)$$

2.5.3. Modèles de diffusion

a) Modèle de diffusion externe

Le transport de matière par diffusion à travers une barrière a été quantifié par Fick dès 1855 (Kiil et Dam-Johansen, 2003). Sous l'effet de l'agitation, la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée.

Chapitre 2 : L'adsorption

Le transfert de masse externe sera donc limité à la diffusion à travers le film liquide jusqu'à la surface de la particule.

Cependant, des hypothèses simplificatrices doivent être prises en considération :

- la concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$,
- l'épaisseur de la couche limite est constante,
- la diffusion intraparticulaire est négligeable,

Le gradient de concentration est constant et est proportionnel à l'écart entre les concentrations de la solution homogène et de la solution à l'interface liquide-solide. Spahn et Schlunder (1975) ont établi l'expression mathématique (2.9) décrivant le transfert de matière à travers le film liquide :

$$-\frac{dQ_t}{dt} = \frac{V}{m} \frac{dC_t}{dt} = -K_e S (C_t - C_{st}) \quad (2.9)$$

Avec

K_e : le coefficient de transfert de matière externe (m/s),

Q_t : la quantité adsorbée après un temps t (mg/g d'adsorbant),

C_t : la concentration au temps t (mg/L),

C_{st} : la concentration du soluté à l'interface liquide-solide (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g),

S : la surface spécifique de la particule (m^2/g) donnée par l'équation (2.10).

$$S = \frac{3}{r_p \rho_{ap}} \quad (2.10)$$

Avec

r_p : le rayon de la particule d'adsorbant (m),

ρ_{ap} : la masse volumique apparente de l'adsorbant (g/cm^3).

La simplification de l'équation (2.9), en tenant compte des hypothèses citées à savoir : à $t=0$, C_{st} est négligeable et $C_t = C_0$, aboutit à l'équation (2.11) :

$$\left(\frac{dC_t}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = -K_e S \frac{m}{V} C_0 \quad (2.11)$$

L'intégration de l'équation (2.11) aboutit à l'équation (2.12) :

$$\frac{C_t}{C_0} = -\left(\frac{K_e S m}{V}\right) t + 1 \quad (2.12)$$

La pente de la droite $\frac{C_t}{C_0}$ en fonction du temps permet d'estimer le coefficient de diffusion externe.

b) Modèle de diffusion interne

Proposé par Urano et Tachikawa (1991), le modèle suppose que la diffusion externe est négligeable. Le coefficient de diffusion intra-particule peut être calculé à partir de l'équation (2.13).

$$\ln\left(1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e}\right)^2\right) = \frac{-4\pi^2 K_i}{d_p^2} t \quad (2.13)$$

Avec

Q_t : la quantité adsorbée après un temps de contact t (mg/g),

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

d_p : le diamètre de la particule de l'adsorbant (m),

K_i : le coefficient de transfert de matière intra-particule (m^2/s).

Weber et Morris (1963) ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire en fonction du coefficient de vitesse de diffusion (β_i) déterminé par l'équation (2.14) :

$$Q_t = \beta_i t^{1/2} + C \quad (2.14)$$

Avec

β_i : le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ($mg/g \cdot min^{1/2}$),

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine C sont liées à l'épaisseur de la couche limite : plus la valeur de l'interception est grande, l'effet de la couche limite est plus important (Kannan, Rengasami, 2001).

Selon ce modèle, la courbe représentant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) devrait être linéaire. Si cette courbe passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire serait l'étape limitante. Dans le cas contraire, il faudra tenir compte à la fois de la cinétique et de la diffusion afin de déterminer l'étape prédominante du procédé.

2.6. Paramètres influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de plusieurs paramètres liés à la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et du milieu :

2.6.1. Propriétés de l'adsorbant

Le tableau 2.2 résume les propriétés de l'adsorbant qui peuvent influencer l'adsorption.

Tableau 2.2 : Influence des propriétés de l'adsorbant sur l'adsorption.

| Propriétés de l'adsorbant | Impacts sur l'adsorption |
|---|---|
| La surface spécifique | La capacité d'adsorption est généralement proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. |
| La distribution de la taille des pores | Les molécules de l'adsorbat ayant une taille supérieure au diamètre du pore ne peuvent pas pénétrer. |
| La taille des particules | Plus le diamètre de la particule diminue, plus la surface spécifique augmente, ce qui implique l'augmentation de la capacité d'adsorption. |
| La structure chimique de la surface | La présence de certains groupements fonctionnels sur la surface des adsorbants augmente la capacité d'adsorption, tout dépend de la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat |

2.6.2. Propriétés de l'adsorbat

Le tableau 2.3 résume les propriétés de l'adsorbat qui peuvent influencer l'adsorption.

Tableau 2.3 : Influence des propriétés de l'adsorbat sur l'adsorption.

| Propriétés de l'adsorbat | Impacts sur l'adsorption |
|--|--|
| Le poids moléculaire et la taille des molécules | En général, les molécules de grande taille sont difficilement adsorbées dans les petits pores. |
| La solubilité | Une grande solubilité indique une forte affinité entre le solvant et le soluté, ce qui va diminuer la capacité d'adsorption car il faut que les forces d'attraction sur la surface soient capables de casser la liaison entre le soluté et le solvant avant que le soluté ne soit adsorbé. |
| Nature du soluté | Un soluté polaire est facilement adsorbé sur un adsorbant polaire et vice-versa. |

2.6.3. Caractéristiques du milieu

a) Température

Dans le cas de la physisorption où généralement le milieu est exothermique, l'élévation de la température diminue la capacité d'adsorption. Par contre, pour une adsorption activée

Chapitre 2 : L'adsorption

(chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement et l'augmentation de la température favorise alors l'adsorption (Silva, 2004).

Néanmoins, l'adsorption peut se faire à la fois par physisorption et par chimisorption (Gurdeep, 2002 ; Putra et al., 2009). Compte tenu de la complexité du phénomène, l'influence de la température sur l'adsorption se doit d'être vérifiée expérimentalement. En effet, l'augmentation de la température peut activer de nouveaux sites sur la surface ou bien accélérer la diffusion du soluté à travers le liquide vers les sites d'adsorption (Ceçen et Aktas, 2012).

b) pH

Le pH affecte à la fois la charge de la surface de l'adsorbant ainsi que le degré d'ionisation de la molécule de l'adsorbat (Saha et al, 2010)

La variation du pH affecte le processus d'adsorption par la dissociation des groupes fonctionnels en tant que sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Ceci conduit ensuite à un déplacement de la cinétique de réaction et des caractéristiques d'équilibre du processus d'adsorption (Bhaumik et al, 2012).

L'adsorption des différentes espèces anioniques et cationiques sur de tels adsorbants peut être expliquée sur la base de l'adsorption compétitive des ions H^+ et OH^- avec l'adsorbat. Il a été observé que la surface adsorbe favorablement les anions à un pH plus bas en raison de la présence d'ions H^+ , alors que la surface est active pour l'adsorption des cations à pH plus élevé en raison du dépôt d'ions OH^- (Freundlich, 1906).

Chapitre 3 :

Généralités sur

les coquilles d'œufs

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

3.1. Introduction

Susceptible d'être utilisé dans divers secteurs industriels tels que les secteurs pharmaceutiques, cosmétiques et agro-alimentaires, l'œuf est une mine de molécules à activités biologiques (Linden et Lorient, 1994).

Défini comme étant un ovocyte télolécithe, l'œuf de poule contient une très grande quantité de vitellus, réserves nutritionnelles qui assureront entièrement le développement de l'embryon jusqu'à l'éclosion (Jonchère et al., 2010).

En effet, pour permettre le développement d'un embryon sain, l'œuf possède une protection constituée de nombreuses molécules avec un large spectre d'activités antibiotiques, antifongiques et antivirales. Cette défense est le fait de protéines présentes principalement dans le blanc mais également dans le jaune, les membranes coquillières et la coquille. Plus récemment, de nouvelles activités telles que des activités hypertensives, anticancéreuses, antioxydantes, antigéniques, cryoprotectrices et immunomodulatrices ont également été identifiées dans l'œuf (Rehault et al., 2007).

L'œuf est entouré d'une barrière physique protectrice, la coquille, qui permet de définir le milieu dans lequel l'embryon se développera. Celle-ci est un biomatériau aux propriétés biomécaniques remarquables. Elle constitue donc une enveloppe protectrice naturelle qui assure trois rôles essentiels (Nys et al., 2001) :

- la protection du contenu de l'œuf de l'environnement physique et microbien,
- les échanges en eau et gaz au travers des pores pour assurer le développement extra-utérin de l'embryon,
- la source en calcium pour la calcification osseuse de l'embryon.

La constitution de la coquille répond à ces besoins : c'est en effet une céramique poreuse rigide, suffisamment solide pour assurer une protection contre les prédateurs au cours du développement embryonnaire, mais deviendra assez fragile pour permettre l'éclosion du poussin (Nys et al., 2001).

Une fois l'œuf éclos ou utilisé, la coquille reste souvent comme étant un déchet non valorisé. A cet effet, nous présenterons dans ce chapitre l'ensemble des propriétés structurales,

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

physiques, chimiques et mécaniques remarquables qui montrent que les coquilles d'œufs représentent un énorme potentiel à valoriser et à exploiter.

3.2. La coquille d'œuf

3.2.1. Structure

La coquille d'œuf se forme à basse température (40°C) en moins de 24h. Elle fait donc appel à l'un des processus de minéralisation les plus rapides du monde vivant. Cette céramique cristalline présente des propriétés mécaniques remarquables résultant d'une longue évolution. Etant très résistante à des pressions de plusieurs kilos, une coquille de 0,3 mm résiste à 3 kilos en pression statique.

L'ultrastructure de la coquille de l'œuf et ses propriétés mécaniques ont été révélées dès les années 70. Mais ce n'est que depuis quelques années que les chercheurs notamment ceux de l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique), ont décrypté les interactions existant entre les constituants de la matrice organique et les cristaux minéraux de la coquille, interactions qui contrôlent l'ultrastructure et la texture cristalline de ce biomatériau et en déterminent ses propriétés mécaniques exceptionnelles (Nys et al., 2001).

L'épaisseur de la coquille, la forme, la taille, la porosité, la microstructure fluctuent selon les espèces aviaires. La structure des coquilles a été décrite pour la première fois par Von Nathusius au XIX^{ème} siècle et par la suite par de nombreux auteurs (Tyler, 1964 ; Sauveur, 1988 ; Solomon, 1991 ; Nys et al., 1999). Cette microstructure est définie comme étant une céramique polycristalline constituée de carbonate de calcium d'un seul polymorphe, la calcite qui est la forme trigonale du carbonate de calcium la plus stable à température ambiante et d'une partie distale de l'oviducte (Travel et al., 2010) qui se construit en quelques heures dans un espace confiné en milieu acellulaire. Ce fluide utérin est saturé en calcium et en bicarbonates, et contient les précurseurs minéraux et organiques de la coquille.

L'observation au microscope électronique à balayage (figure 3.1) permet de distinguer cinq couches dont la schématisation est présentée en figure 3.2.

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

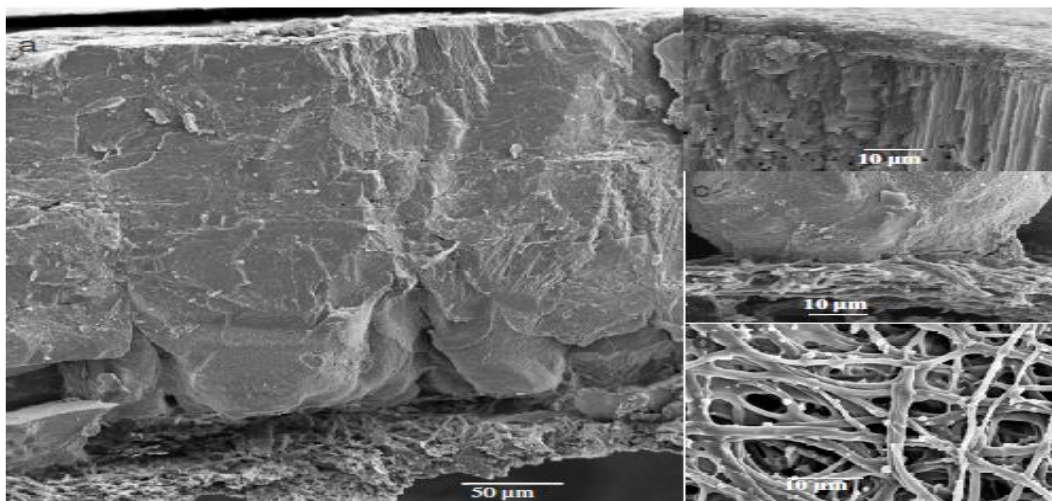


Figure 3.1 : Vue au microscope à balayage électronique, (a) d'une coquille entière (membranes coquillières, couche des cônes, couche palissadique), (b) de la cuticule, (c) de la couche de cônes, (d) des membranes coquillières (Nys et al., 2001).

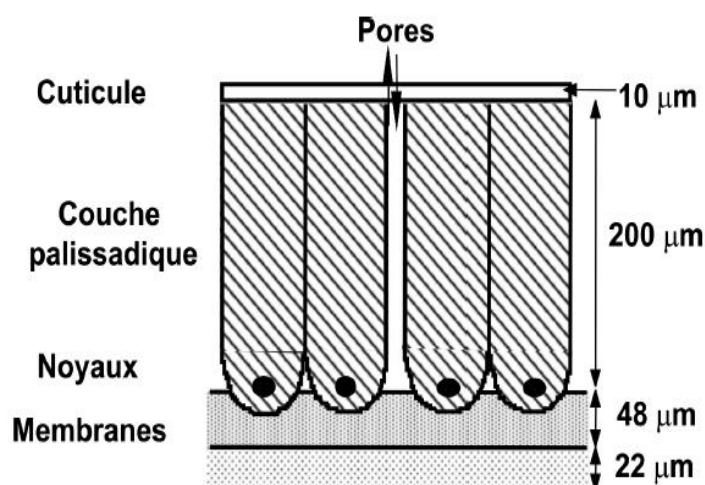


Figure 3.2 : Représentation schématique de la structure de la coquille d'œuf (Dennis et al., 1996).

La partie interne de la coquille correspond aux deux membranes coquillières constituées de fibres protéiques entrelacées qui limitent la diffusion du blanc. La partie minérale est ancrée en surface de la membrane externe. La croissance des cristaux à partir de sites de nucléation ou noyaux mamillaires, est à l'origine des cônes inversés qui se rejoignent pour former la couche palissadique compacte. Cette couche de 200µm chez la poule est composée de colonnes irrégulières, juxtaposées dont le diamètre varie de 10 à 30µm. Elle est composée de cristaux rhomboédriques de calcite couverts en superficie d'une couche de cristaux verticaux, perpendiculaires à la surface de la coquille. Une cuticule, d'une épaisseur de 10µm, couvre

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

l'ensemble de la coquille, y compris les pores. Elle limite les pertes en eau de l'œuf et la pénétration bactérienne (Dennis et al., 1996).

La coquille d'un œuf est parsemée de près de 7000 à 17000 pores qui permettent les échanges respiratoires de l'embryon (Solomon, 1991 ; Pramanpol et Nitayapat, 2006 ; Elkady et al., 2011).

3.2.2. Composition

La coquille de l'œuf et les membranes coquillières qui la supportent renferment en moyenne 1,6% d'eau, 3,3 à 3,5% de matière organique et 95% de matière minérale (Stadelman, 2000).

La coquille elle-même (sans sa cuticule) est composée majoritairement de carbonate de calcium (94%) et d'une faible proportion de constituants organiques (2,3%) inclus dans la partie minéralisée. Elle contient 37,5% de calcium et 58% de carbonate mais également du magnésium, du manganèse et du phosphore, ce dernier étant concentré dans les couches superficielles (Stadelman, 2000).

Les membranes coquillières sont constituées de fibres composées majoritairement d'une protéine fibreuse spécifique à la coquille mais possédant des pontages proches de ceux observés dans le collagène (Chowdhury, 1990 ; Nys et al., 1999). Du collagène de type I et X a été révélé par immunohistochimie avec des anticorps polyclonaux dans les membranes de coquille d'œuf (Wong et al., 1984 ; Carrino et al., 1996). Le collagène de type X jouerait un rôle inhibiteur de la minéralisation pour limiter la calcification de la coquille à l'intérieur des membranes.

En surface de la membrane externe, les noyaux mamillaires sont riches en protéoglycanes à kératane sulfate. Ces noyaux correspondent aux sites de nucléation des premiers cristaux de calcite (Fernandez et al., 1997). Une altération pharmacologique de la synthèse des fibres des membranes coquillières (Chowdhury, 1990), perturbe considérablement l'organisation structurale de la coquille, démontrant le rôle essentiel de ces membranes dans le processus de minéralisation de la coquille et le contrôle de sa microstructure.

Les couches calcifiées de la coquille contiennent une matrice organique constituée à 70% de protéines et de polysaccharides sulfatés (Nys et al., 2004 ; Nys et al., 2010).

La cuticule organique, présente en surface de la coquille, se compose de 3% de minéraux, de 5% de sucres et de plus de 90% de protéines et glycoprotéines. Elle contient une couche

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

d'hydroxyapatite et, dans le cas des coquilles colorées, près des deux tiers des pigments bruns (Dennis et al., 1996). En effet, deux types de pigments déterminent la couleur de la coquille : la protoporphyrine (précurseur de l'hémoglobine), déposée en surface (la cuticule), est à l'origine de la couleur plus ou moins brune. La biliverdine (dérivé de la bile) quant à elle, colorie l'intérieur des coquilles en bleu-vert. Cette coloration n'affecte ni celle du jaune qui reflète l'alimentation de la poule ni les caractéristiques nutritionnelles de l'œuf (Nys et al., 1991).

3.2.3. Propriétés physiques et chimiques

La résistance et la rigidité de la coquille d'œuf a été étudiée par de nombreux chercheurs (Willard et Shaw, 1909 ; Romanoff, 1929 ; Romanoff et Romanoff, 1949 ; Tyler et Geake, 1964 ; Tyler et Moore, 1965 ; Voisey et Hunt, 1967). Ces chercheurs et d'autres ont trouvé que la résistance et la force de la coquille sont fortement liées à ses propriétés physiques notamment l'épaisseur, la densité, le poids et sa composition chimique.

Les tableaux 3.1 et 3.2 présentent une caractérisation physico-chimique fines des coquilles d'œufs.

Tableau 3.1 : Caractéristiques physicochimiques des coquilles d'œufs.

| Propriétés | Surface spécifique (BET) (m ² /g) | Densité réelle (g/cm ³) | Densité apparente (g/cm ³) | Taux d'humidité (% m) | Porosité | pH au point de charge nulle | Référence |
|------------------------------|--|-------------------------------------|--|-----------------------|----------|-----------------------------|------------------------|
| Coquilles d'œufs | 1,023 | 2,532 | 2,491 | - | 0,016 | - | Tsai et al. (2005) |
| Membrane de coquilles d'œufs | 1,294 | 1,358 | 1,346 | - | 0,009 | - | |
| Coquilles d'œufs | 1,994 | 2,640 | 1,620 | 5,21 | 0,180 | 7,12 | Yeddou (2007) |
| Coquilles d'œufs | 1,053 | 2,658 | - | - | 0,018 | - | Carvalho et al. (2013) |
| Membrane de coquilles d'œufs | 1,276 | 1,405 | - | - | 0,009 | - | |

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

Tableau 3.2 : Exemples de compositions chimiques des coquilles d'œufs.

| Yeddou (2007) | | Schaafsma(2000) | | Zulfikar (2012) | |
|------------------------------------|--------|-----------------|--|--------------------------|----------|
| Element | % m | Element | mg/g | Element | % m |
| Na₂O | 0,489 | Ca | 386-415 | K | 12 |
| MgO | 0,845 | Mg | 3,5-5,5 | Ca | 50,2 |
| Al₂O₃ | 0,055 | P | 0,6-1,4 | Mg | 12 |
| SiO₂ | 0,010 | Sr | 0,050-0,693 | Na | 21 |
| P₂O₅ | 0,481 | Zn | 0,004-0,006 | C | 3,11 |
| SO₃ | 0,747 | Fe | 0,020-0,025 | organique | |
| K₂O | 0,050 | Cu | 0,005-0,010 | S- SO₄ | 39 (ppm) |
| CaCO₃ | 86,396 | B | <0,5.10 ⁻³ | Matière organique | 5,36 |
| Fe₂O₃ | 0,029 | Cr | 0,03.10 ⁻³ | | |
| SrO | 0,140 | F | 0,002-0,006 | | |
| Cl | 0,138 | Se | 0,014.10 ⁻³ - 0,034.10 ⁻³ | | |
| PAF | 10,63 | V | <0,5 10 ⁻³ | | |
| | | Pb | <0,5 10 ⁻³ | | |
| | | Al | <0,005 | | |
| | | Cd | <0,050.10 ⁻³ | | |

D'après le tableau 3.2, les éléments majeurs des coquilles d'œufs sont le calcium et le magnésium.

3.3. Différents travaux sur les coquilles d'œufs

Compte tenu de leur valeur nutritionnelle élevée due à la présence de calcium, de magnésium et de phosphore (Tacon, 1982), les coquilles d'œufs sont réutilisées comme fertilisant ou conditionneur de sol. Des études ont également été menées sur le supplément de calcium et d'autres sources nutritionnelles de l'albumine, de la membrane et de la matrice de la coquille d'œuf pour l'usage animalier (Christmas and Harms, 1976).

Les propriétés physiques, chimiques et mécaniques remarquables des coquilles d'œufs en fait un matériau poreux intéressant à utiliser comme adsorbant. D'après de nombreux travaux de recherche réalisés sur les déchets agroalimentaires, les coquilles d'œufs présentent des potentiels sorptionnels très intéressants vis-à-vis des métaux en traces (tableau 3.3), des colorants (tableau 3.4) et autres adsorbats (tableau 3.5).

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

Tableau 3.3 : Adsorption des métaux lourds sur coquilles d'œufs.

| Travaux | Conditions opératoires | Résultats | Références |
|--|---|---|----------------------------|
| Biosorption du Cr(III) sur coquilles d'œufs | Les coquilles d'œuf sont lavées à l'eau distillée, séchées à 80°C puis broyées (100 µm) avant mise en contact avec des solutions aqueuses de Cr(III) à 100 mg/L | Une capacité d'adsorption maximale de 160mg/g est obtenue à 20°C et un pH de 5 pour un rapport solide/liquide de 15g/L | Chojnacka (2005) |
| Adsorption des ions Fe(III) sur coquilles d'œufs | Les coquilles d'œuf sont lavées à l'eau distillée, séchées à 70°C puis broyées en une fine poudre (50-315µm) | Les résultats montrent que le taux de rétention est de 96,43% pour un rapport solide/liquide de 2,5g/L. Ce taux de rétention diminue avec l'augmentation de la température entre 20 et 50°C. | Yeddou et Bensmaili (2007) |
| Adsorption de l'arsenic sur coquilles d'œufs en poudre non activées. | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées et broyées (63 à 150 µm) avant mise en contact avec des solutions aqueuses d'arsenic (0,50 à 1,50 mg/L) à pH allant de 3,2 à 11,5 | Les coquilles d'œufs présentent des taux de rétention de 99,6% , 98,4% et 97,4% respectivement pour des granulométries de 63, 75 et 150 µm pendant les 6 premières heures et à un pH optimal de 7,2. | Oke et al. (2007) |
| Adsorption du cuivre sur de la poudre de coquille d'œuf traitée par l'oxyde de fer. | Les coquilles d'œuf sont d'abord lavées à l'eau distillée, séchées à 100°C puis broyées (100µm). La poudre obtenue est ensuite lavée à l'eau distillée et séchée à 100°C puis traitée avec une solution de FeSO ₄ , 7H ₂ O en milieu basique (NaOH, 5N) avant mise en contact avec des solutions aqueuses de cuivre (10 à 100 mg/L) | La modification de la surface des coquilles d'œufs par précipitation du fer favorise la rétention du cuivre | Ahmad et al. (2012) |
| Adsorption du Cr(VI) sur membrane de coquilles d'œufs traitée par polyéthylèneimine | Les coquilles d'œuf sont d'abord traitées chimiquement avec une solution d'acide nitrique (0,5 M) pendant 30 min afin d'éliminer les impuretés résiduelles. Après lavage à l'eau distillée et séchage à 80°C, elles sont traitées avec du polyéthylèneimine. | Cette étude montre que ce biosorbant ainsi préparé a fortement interagi avec le chrome (VI). Après traitement, la capacité d'adsorption dynamique de la membrane coquillère a augmenté de 105 %, et la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre du Cr (VI) peut atteindre environ 160 mg/g avec un pH initial de 3,0. Les résultats obtenus suggèrent que certains des ions adsorbés de Cr (VI) ont été réduits en Cr (III) | Liu et Yuming (2011) |
| Adsorption du nickel et de l'argent sur la | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, | 40g/L de cet adsorbant peuvent éliminer 90,91% des ions de nickel (100mg/L) à 25°C et à pH 5,76 | Ho et al. (2014) |

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

| | | | |
|---|---|--|--------------------------|
| membrane de coquilles d'œufs | séchées à 55°C puis broyées en une fine poudre (74µm) | pendant 24h. D'autre part, près de 100% des ions d'argent (25 mg/L) ont pu être éliminés par 10g/L d'adsorbant à 25 ° C et à pH 5,2 pendant 24 h. | |
| Adsorption des métaux (Pb²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ et Co²⁺) sur coquilles d'œufs | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 60° C puis broyées en une fine poudre de 100µm avant mise en contact avec des solutions aqueuses de métaux à 5 mg/L | La capacité sorptionnelle maximale est atteinte pour un pH de 7 et un temps de contact de 60min et ce, pour un rapport solide/liquide de 40 g/L. L'ordre d'élimination de ces métaux est le suivant : $Co^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ | Ipeaiyeda et Tesi (2014) |
| Adsorption des ions Al³⁺ sur les coquilles d'œufs. | Les coquilles d'œuf sont lavées à l'eau distillée, séchées à 80°C puis broyées en une fine poudre (0-400µm et 800-1000µm) | La coquille d'œuf a montré une affinité remarquable pour l'aluminium, avec un pourcentage d'adsorption de 97% pour une granulométrie inférieure à 400µm et de 93% avec une granulométrie comprise entre 800 et 1000µm. | Pettinato et al. (2015) |
| Elimination du dioxyde de soufre par les coquilles d'œufs calcinées. | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 105°C puis broyées en une fine poudre (63µm). La poudre obtenue est calcinée à des températures allant de 750 à 950°C pendant des temps d'exposition de 2 à 4h. | La capacité d'adsorption de cet échantillon atteint 2,15mg/g. De plus, il a été observé que l'augmentation du temps de calcination n'a pas d'effet sur le temps de saturation en SO ₂ | Sethupathi et al. (2017) |
| Adsorption du phosphore sur les coquilles d'œufs calcinées. | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée puis calcinées à différentes températures (100°C en 24h, 600°C en 4 h, 800°C en 2 h et 900°C en 30 min) | La capacité sorptionnelle des coquilles d'œufs calcinées augmente avec la température de calcination. En effet, une activation à 900°C pendant 30 min a permis une amélioration conséquente du pouvoir de rétention des coquilles d'œufs vis-à-vis du phosphore. | Panagiotou et al. (2017) |

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

Tableau 3.4 : Adsorption de colorant sur coquilles d'œufs.

| Travaux | Conditions opératoires | Résultats | Références |
|---|--|--|---------------------------------|
| Adsorption du vert de malachite sur les coquilles d'œufs | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 80°C pendant 24h puis broyées en une fine poudre (250-500µm) | Les meilleurs taux d'adsorption ont été obtenus pour un rapport solide/liquide de 2g/L, un pH de 9 et un temps de contact de 90 min. Pour une concentration initiale en colorant de 50mg/L, la quantité maximale adsorbée est de 56,76mg/g | Chowdhury et Das (2011) |
| Adsorption du violet de gentiane (violet cristallisé) sur les coquilles d'œufs. | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 80°C pendant 24h puis broyées en une fine poudre (<250µm) | La capacité d'adsorption maximale obtenue est de 70,03mg/g pour une concentration initiale en colorant de 50mg/L, un pH de 8 et un rapport solide/liquide de 30g/L. L'énergie d'activation du processus d'adsorption a été calculée et trouvée égale à 55,94kJ/mole indiquant la nature chimique de l'adsorption du Crystal violet sur les coquilles d'œufs. L'étude thermodynamique a montré la nature spontanée et exothermique du processus d'adsorption. | Chowdhury et Chakraborty (2012) |
| Adsorption du rouge congo sur les coquilles d'œufs | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à l'air puis broyées en une fine poudre (50, 100, 150µm). La poudre obtenue est séchée à 105°C pendant 2h | Une capacité de 95,25mg/g est atteinte au bout de 20 min de contact avec un rapport solide/liquide de 100g/L et une concentration en rouge congo de 20mg/L et ce, à un pH de 2. Pour l'intervalle de granulométrie choisi, le diamètre des particules n'a pas d'influence sur cette capacité sorptionnelle | Zulfikar et Setiyanto (2013) |
| Adsorption du bleu de Méthylène et de l'acide Orange 7 sur les coquilles d'œufs traitées par NaOH. | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 100°C pendant 24h puis broyées en une fine poudre (250-711µm). La poudre obtenue est activée avec du NaOH 2N pendant 2h. | Les résultats obtenus ont mis en évidence des taux de rétention de 75% pour le bleu de méthylène et de 89,89% pour l'acide orange 7 et ce, pour un temps de contact de 100min. | Akazdam et al. (2017) |
| Adsorption de la rhodamine B, du | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 120°C pendant 2h puis | Des trois colorants choisis, le noir eriochrome T est celui qui s'adsorbe le mieux. La variation du pH de 1 à 13 a montré un optimum situé à 5 pour un temps de contact | Borhade et Kale (2017) |

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

| | | | |
|---|---|---|----------------------|
| noir eriochrome T et de la murexide sur les coquilles d'œufs. | broyées en une fine poudre (90-100µm) | de 90min, une concentration initiale en colorants de 2mg/L et un rapport solide/liquide de 5g/L. | |
| Adsorption du jaune basique 28 sur les coquilles d'œufs calcinées. | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à l'air puis à 100°C pendant 2h puis broyées en une fine poudre (75-100µm). La poudre obtenue est calcinée à 400°C pendant 4h | Un taux d'élimination supérieur à 90% en utilisant 2g d'adsorbant pour des concentrations initiales en colorant comprises entre 20 mg/L respectivement. | Slimani et al (2013) |

Tableau 3.5 : Adsorption d'autres polluants sur coquilles d'œufs.

| Travaux | Conditions opératoires | Résultats | Références |
|--|--|--|------------------------|
| Adsorption de fluorures sur coquilles d'œufs | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 110°C pendant 12h, broyées en une fine poudre de différente granulométrie (100, 150, 300, 350µm) | Une quantité maximale adsorbée de 0,25mg/g pour un pH de 6, un temps de contact de 120min, une concentration initiale en fluorures de 5mg/L, un rapport solide/liquide de 24g/L et une granulométrie de 100 µm | Bhaumik et al. (2012) |
| Adsorption de composés lignosulfonates sur coquilles d'œufs | Les coquilles d'œufs sont d'abord séparées des membranes puis lavées à l'eau distillée, séchées et broyées en une fine poudre (50-100 et 150µm). | Un taux d'élimination de 92,16 % a été atteint avec les coquilles d'œufs pour un rapport solide/liquide de 300g/L et une concentration initiale en composés lignosulfonate de 500mg/L. | Zulfikar et al. (2012) |
| Adsorption du phénol sur les coquilles d'œufs | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau déminéralisée, séchées à 60°C pendant 24h, broyées en une fine poudre (425µm) puis calcinées à différentes températures comprises entre 200 et 1100°C pendant 2h. | Un taux d'élimination de 37% a été atteint avec les coquilles d'œufs calcinées à 1000°C. | Chraïbi et al. (2016) |
| Adsorption du pentachlorophénol sur les coquilles d'œufs | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées et broyées en une fine poudre (500 µm) puis | L'étude a montré l'influence certaine du pH et de la force ionique sur l'adsorption. La quantité maximale adsorbée est de | Kuśmierk et al. (2017) |

Chapitre 3 : Généralités sur les coquilles d'œufs

| | | | |
|---|---|---|------------------|
| | activées sous une température de 130°C. | 0,057mg/g pour un pH optimal de 4. | |
| Adsorption de bactéries pathogènes et des gènes de résistance aux antibiotiques des lixiviats des sites d'enfouissement sur les coquilles d'œufs calcinées et traitées au sulfate. | Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 105°C pendant 24h et broyées en une poudre (2000µm), puis calcinées à 500°C pendant 12h. La poudre obtenue est traitée par une solution de sulfate ferrique et le pH est ajusté à 3,0. Le mélange est agité en continu pendant 12h puis transféré dans une boîte de Pétri et séché à 105°C pendant 12 heures. | La quantité maximale adsorbée en bactéries pathogènes est de 1,56.10 ⁹ CFU E. coil/g | Ye et al. (2017) |

3.4. Conclusion

L'examen de cet aperçu bibliographique sur les coquilles d'œufs nous amène aux constatations suivantes :

- Les coquilles d'œuf possèdent une structure régulière de cristaux qui consiste surtout en carbonate de calcium (CaCO₃) et en molécules organiques, notamment les protéines.
- Leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques sont à l'origine de la résistance et de la rigidité des coquilles d'œufs.
- Grace à sa structure poreuse, à la complexité de sa surface et à sa capacité d'échange d'ions, la coquille d'œuf pourrait faire l'objet d'une utilisation dans la protection de l'environnement.
- Les coquilles d'œufs sont utilisées comme biosorbant, à l'état naturel ou activé par différents traitements, dans les procédés d'adsorption pour la dépollution. En effet, les coquilles d'œufs ont montré une grande efficacité vis-à-vis des métaux lourds, des colorants, des composés organiques toxiques et certaines bactéries pathogènes.

Les coquilles d'œufs, souvent considérées comme un déchet de l'industrie agroalimentaire, peuvent être valorisées et exploitées comme biosorbant peu coûteux pour éliminer certains polluants émergents comme les produits pharmaceutiques objet de notre étude et ce, dans une optique de développement durable.

Partie 2 :
Résultats
expérimentaux

Chapitre 4 :

**Activation et
caractérisation des
coquilles d'œufs**

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

4. Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

4.1. Préparation des coquilles d'œufs

Les coquilles d'œuf utilisées ont été collectées à partir de plusieurs sources notamment : les pâtisseries, les boulangeries et les restaurants. Avant utilisation, celles-ci ont subi une série de traitements puis une activation par calcination.

4.1.1. Traitements préliminaires

Les coquilles d'œufs brunes et blanches sont tout d'abord lavées grossièrement à l'eau du robinet afin d'éliminer les impuretés apparentes puis, soumises à un traitement physique qui comporte un lavage à l'eau distillée, un séchage, un broyage et un tamisage.

a. Lavage

Cette étape consiste à mettre en contact les coquilles d'œufs, lavées préalablement à l'eau du robinet et séchées à l'air libre pendant quelques jours, avec de l'eau distillée, l'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'une eau claire (figure 4.1).



Figure 4.1 : Coquilles d'œufs lavées à l'eau distillée et séchées à l'air libre.

b. Séchage

Les coquilles lavées à l'eau distillée sont séchées à l'étuve pendant 48h sous une température de 50°C.

c. Broyage

L'opération est réalisée à l'aide d'un broyeur de cuisine (Moulinex) dans le but d'obtenir une poudre de coquilles d'œufs (figure 4.2).

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs



Figure 4.2 : Coquilles d'œufs broyées.

d. Tamisage

Cette opération a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque Retsch (AS 200) pour récupérer une poudre de coquilles d'œufs d'une granulométrie inférieure ou égale à $100\mu\text{m}$ (figure 4.3).

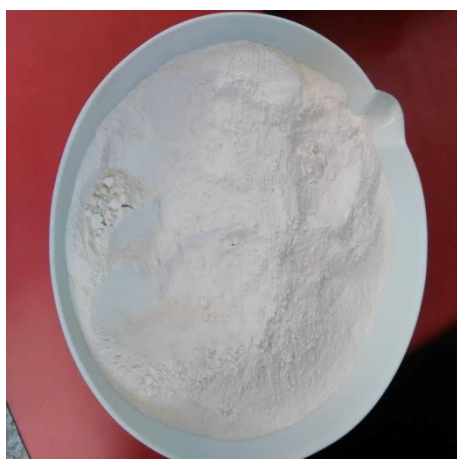


Figure 4.3 : Poudre de coquilles d'œufs naturelles ($100\mu\text{m}$).

4.1.2. Activation des coquilles d'œufs

L'activation des coquilles d'œufs consiste à agir sur leur structure dans le but d'améliorer leurs propriétés d'adsorption. Pour ce faire, les coquilles d'œufs broyées ($100\mu\text{m}$) ont été calcinées sous une température de 800°C pendant 2h30 (figure 4.4).

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

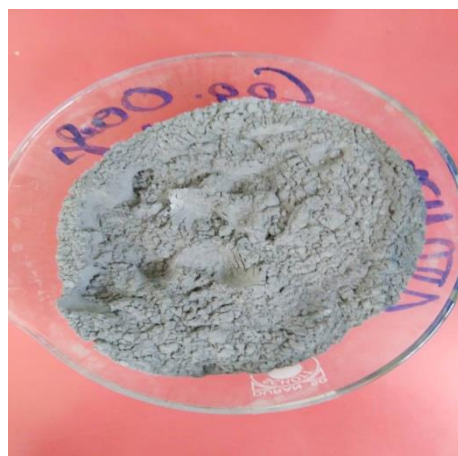


Figure 4.4 : Poudre de coquilles d'œufs calcinées à 800°C.

4.2. Caractérisation physico-chimique des coquilles d'œufs

Différentes méthodes et techniques de caractérisation ont été appliquées sur les deux types de coquilles d'œufs, naturelles et activées, dans le but de déterminer les différentes propriétés physico-chimiques des coquilles d'œufs.

4.2.1. Détermination du taux d'humidité

L'humidité désigne la présence d'eau ou de vapeur dans l'air ou dans une substance qui s'évapore par chauffage en entraînant une perte de poids de l'échantillon. En effet, les adsorbants se chargent d'une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau à la surface du solide. Le taux d'humidité est une indication du caractère hydrophile de ce solide.

Une masse m_i de coquilles d'œufs (naturelles ou calcinées) a été séchée à l'étuve à une température de 50°C jusqu'à poids constant m_f . Le taux d'humidité est obtenu par pesée différentielle avant et après séchage et calculé par la formule (4.1)

$$H(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \quad (4.1)$$

Les résultats obtenus pour les deux natures de coquilles sont regroupés dans le tableau (4.1).

Tableau 4.1 : Taux d'humidité des coquilles d'œufs.

| Taux d'humidité (%) | |
|----------------------|---------------------|
| Coquilles naturelles | Coquilles calcinées |
| 0,15 | 0,06 |

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

Du tableau 4.1, nous remarquons que les coquilles d'œufs présentent un taux d'humidité inférieur à 1%. Les coquilles d'œufs calcinées présentent un taux d'humidité bien inférieur à celui des coquilles d'œufs naturelles.

4.2.2. Détermination du pH

Le potentiel hydrogène pH est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène H^+ en solution. En solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium.

La détermination du pH des coquilles d'œufs permet de connaître leur apport d'acidité ou de basicité lorsqu'elles sont mises en contact avec une solution aqueuse.

La détermination du pH s'est faite selon la norme NSX 31-103. Une masse de 5g de coquilles d'œufs est mise en contact avec 50mL d'eau distillée sous agitation continue (500tr/min) pendant 30min. Après une décantation de 3h, le pH du surnageant est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Hanna Instruments, pH 210) et d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

Les résultats obtenus pour les deux types de coquilles sont regroupés dans le tableau (4.2)

Tableau 4.2 : pH des deux natures de coquilles d'œufs.

| pH | |
|----------------------|---------------------|
| Coquilles naturelles | Coquilles calcinées |
| 9,45 | 12,79 |

La composition chimique des coquilles d'œufs riche en carbonate de calcium est à l'origine de leur basicité.

4.2.3. Détermination de la porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide. Ces vides peuvent être remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique qui consiste à conditionner les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume du vide et le volume total du matériau.

Une masse de coquilles d'œufs, équivalente à un volume V_1 , est introduite dans une éprouvette de 5mL. Un volume de méthanol V_2 est versé jusqu'à recouvrement des coquilles d'œufs, c'est le volume du vide.

La porosité est calculée par la formule (4.2)

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} 100 \quad (4.2)$$

Les résultats obtenus pour les deux types de coquilles sont regroupés dans le tableau 4.3

Tableau 4.3 : Porosité des deux natures de coquilles d'œufs.

| Porosité (%) | |
|----------------------|---------------------|
| Coquilles naturelles | Coquilles calcinées |
| 34,8 | 41,5 |

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les coquilles calcinées présentent une porosité supérieure à celle des non calcinées. Ceci revient principalement à l'activation par calcination qui libère des sites pour l'adsorption.

4.2.4. Détermination de la masse volumique apparente

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

Pour déterminer cette propriété, une éprouvette de volume $V=5\text{mL}$ est remplie par une masse (m) de coquilles d'œufs. Le calcul de la masse volumique apparente se fait selon la relation (4.3).

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (4.3)$$

Les résultats obtenus pour les deux types de coquilles sont regroupés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Masse volumique apparente des deux natures de coquilles d'œufs.

| Masse volumique apparente (g/cm^3) | |
|---|---------------------|
| Coquilles naturelles | Coquilles calcinées |
| 1,39 | 1,01 |

4.2.5. Détermination de la masse volumique réelle

Cette caractéristique a été déterminée en utilisant un pycnomètre de volume V_0 ($5,0097\text{cm}^3$) dans lequel nous avons introduit une masse (m_0) de coquilles d'œufs. Après cette opération, nous avons rempli ce pycnomètre avec un volume (V_M) de méthanol de masse volumique ρ_M

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

($0,792\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) pour combler le vide existant entre les particules. Le méthanol a la propriété d'occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse de méthanol m_M ajoutée a été déterminée par pesée.

La masse volumique réelle est déterminée par la relation (4.4)

$$\rho_r = \frac{m_0}{V_0 - V_M} = \frac{m_0}{V_0 - \left(\frac{m_M}{\rho_M}\right)} \quad (4.4)$$

Les résultats obtenus pour les deux types de coquilles sont regroupés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Masse volumique réelle des deux natures de coquilles d'œufs.

| Masse volumique réelle (g/cm^3) | |
|---|---------------------|
| Coquilles naturelles | Coquilles calcinées |
| 2,48 | 2,42 |

D'après les tableaux 4.4 et 4.5, nous remarquons que la masse volumique des coquilles calcinées est inférieure à celle des non calcinées. Cela pourrait être expliqué par la perte de matière et composants par effet de la calcination.

4.2.6. Détermination du pH au point de charge nulle

Le pH de point de charge nulle représente la valeur du pH pour laquelle la surface externe de l'adsorbant est électriquement neutre (charge nulle) noté pH_{zpc} . Cette valeur caractérise l'adsorbant et permet d'expliquer l'influence du pH sur l'adsorption. Pour des valeurs de pH inférieures à pH_{zpc} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à pH_{zpc} , la surface est chargée négativement (Yedla et Dikshit, 2005 ; Yang, 2003). Le pH_{zpc} est considéré comme un indicateur de l'acidité ou de la basicité de la surface.

Des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M), dont le pH a été ajusté de façon à balayer le domaine de pH allant de 2 à 14, sont mis en contact avec 0,8g de coquilles d'œufs. Après 48h d'agitation continue, le pH final de ces solutions est mesuré. Les figures 4.5 et 4.6 donnent l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour les deux natures de coquilles d'œufs.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

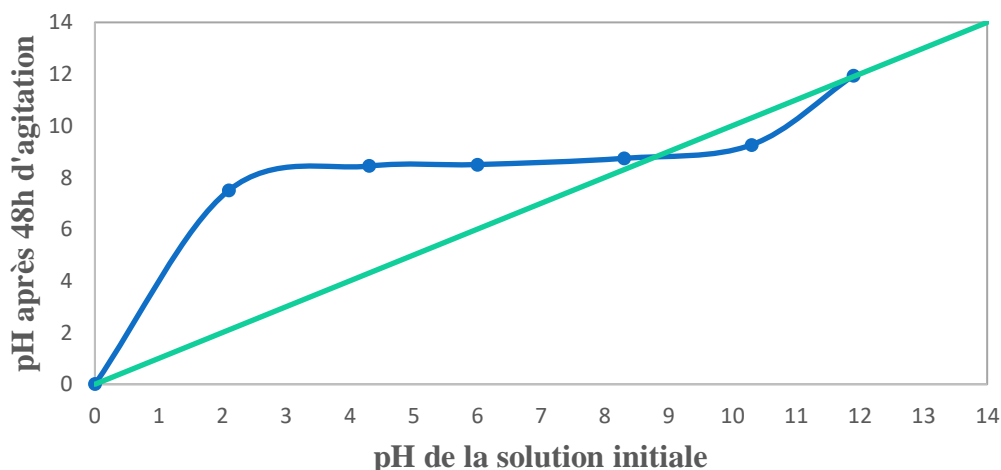


Figure 4.5 : pH de point de charge nulle des coquilles d'œufs naturelles.

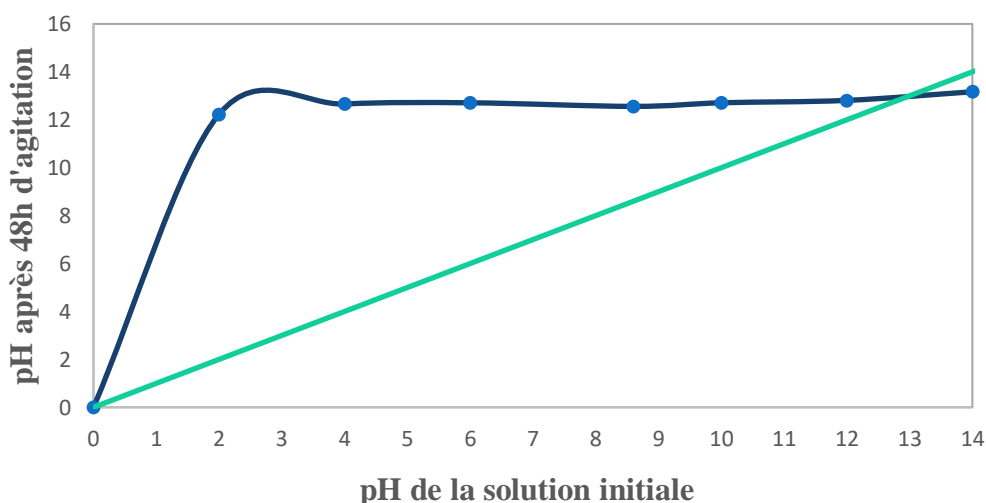


Figure 4.6 : pH de point de charge nulle des coquilles d'œufs calcinées.

A partir de ces courbes, nous constatons l'apparition d'un palier. L'intersection de la bissectrice avec ce palier nous donne les valeurs du pH au point de charge nulle (pH_{zpc}). Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus.

Tableau 4.6 : pH de point de charge nulle des deux natures de coquilles d'œufs

| | Coquilles d'œufs naturelles | Coquilles d'œufs calcinées |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Palier de stabilité | pH=4,3-10,3 | pH=4,0-14,0 |
| pH_{zpc} | 8,92 | 12,96 |

A partir de ces résultats, nous remarquons que pour les deux natures de coquilles d'œufs le pH_{zpc} est de caractère basique.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

4.2.7. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en (m^2/g).

Cette grandeur a été déterminée en utilisant la méthode d'adsorption du bleu de méthylène en utilisant comme méthode d'analyse la spectrophotométrie UV-visible.

a) Description de la méthode d'analyse

La spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible est basée sur la propriété des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend de 10 nm à 800 nm.

Un dispositif monochromateur (figure 4.7) permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer, de manière instantanée, une absorbance à une longueur d'onde donnée ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

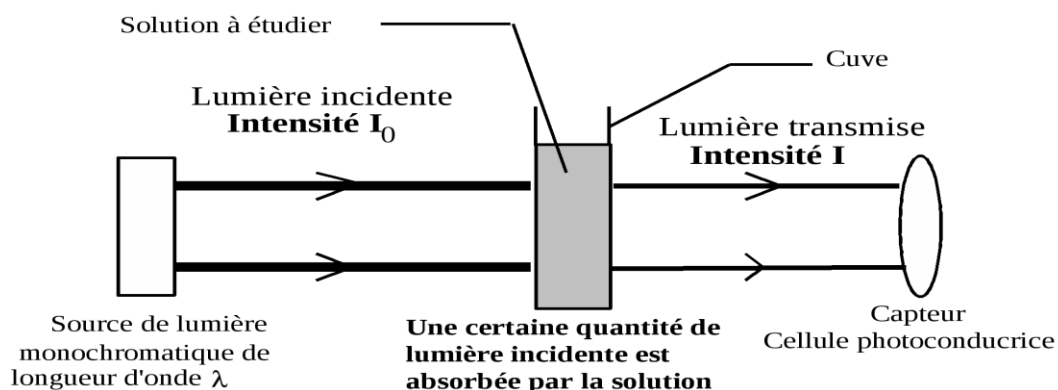


Figure 4.7 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

L'analyse est basée sur la loi de Beer-Lambert qui exprime la proportionnalité entre l'absorbance A (adimensionnel) de la lumière à la longueur d'onde maximale λ_{max} et la concentration C (mole/L) de la solution.

Pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante, l'absorbance est donnée par la relation (4.5).

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

$$A = \varepsilon_{\lambda} l C \quad (4.5)$$

Avec

A : l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ,

C : la concentration de la substance absorbante (mg/L),

l : la longueur du trajet optique ou épaisseur de la cuve (cm),

ε_{λ} : le coefficient d'extinction massique de la substance absorbante en solution. Il prend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ (L/mg/cm).

Connaissant le spectre d'absorption d'une substance chimique, on peut mesurer, à l'une de ses longueurs d'onde λ_{max} (là où l'absorption est maximale), les variations de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur l de solutions de concentrations diverses.

Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe $A=f(C)$ reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée. Cette courbe est appelée courbe d'étalonnage.

Dans le cas du bleu de méthylène, la courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C), a été établie à une longueur d'onde de 665nm pour une série de solutions de bleu de méthylène de concentrations allant de 0 à 10 mg/L (figure 4.8).

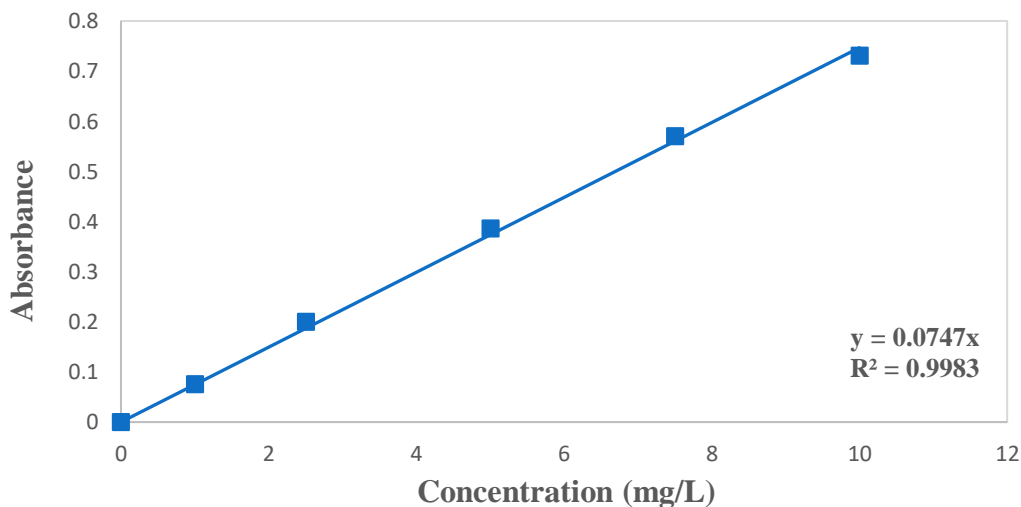


Figure 4.8 : Courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène.

b) Mode opératoire

Une masse de 0,8g de coquilles d'œufs est mise en contact avec un volume de 100mL d'une solution de bleu de méthylène à 50mg/L. Des prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes et ce jusqu'à 50min de contact. Les échantillons prélevés sont centrifugés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

La quantité adsorbée en bleu de méthylène par les coquilles d'œufs (Q_t) est calculée par l'équation (4.6)

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (4.6)$$

Avec

Q_t : la quantité adsorbée à un temps t (mg/g),

C_0 : la concentration initiale en bleu de méthylène (mg/L),

C_t : la concentration de la solution à l'instant t (mg/L),

V : le volume de la solution (mL),

m : la masse d'adsorbant (mg).

L'évolution temporelle de la quantité adsorbée en bleu de méthylène par les coquilles d'œufs est représentée par la figure 4.9.

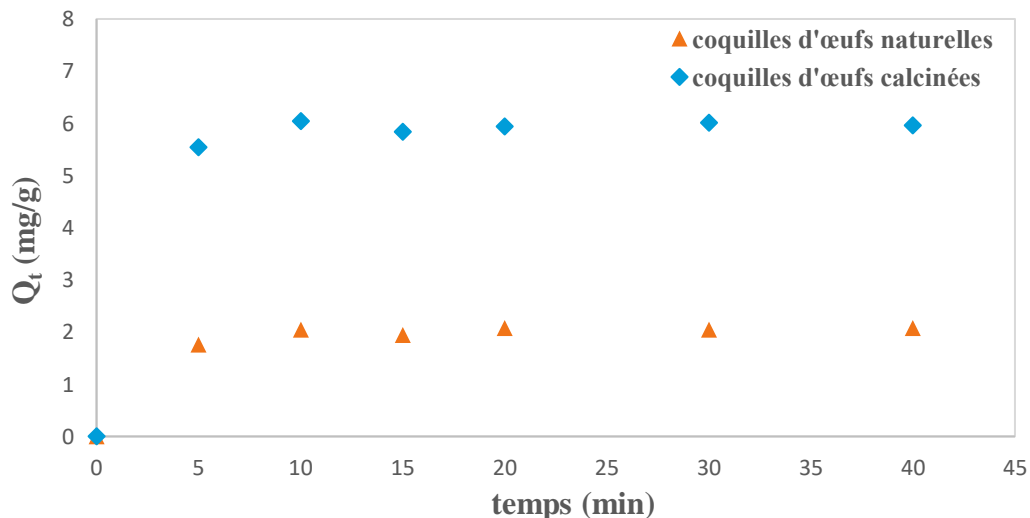


Figure 4.9 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs ($m=0,8$ g ; $C_0=50$ mg/L ; $V=100$ mL ; $T=19^\circ$ C ; $w=500$ tr/min).

De cette courbe, nous constatons que la quantité maximale adsorbée est de 2,07 mg/g pour les coquilles naturelles et de 5,9mg/g pour les coquilles calcinées. Le temps d'équilibre est de 10 minutes pour les deux natures de coquilles.

Une fois le temps d'équilibre déterminé, l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs a été déterminée pour différentes concentrations initiales en bleu de méthylène (de 10 à 400 mg/L). Pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption, un temps d'équilibre de 30min a été considéré. Les figures 4.10 et 4.11 présentent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration résiduelle en bleu de méthylène à l'équilibre (C_e). Les isothermes obtenues ont été modélisées par le modèle de Langmuir défini par la

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

relation (2.1) pour les coquilles d'œufs naturelles en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

Pour les coquilles d'œufs calcinées, Q_m la quantité maximale adsorbée en monocouche a été déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe représentée en figure 4.11

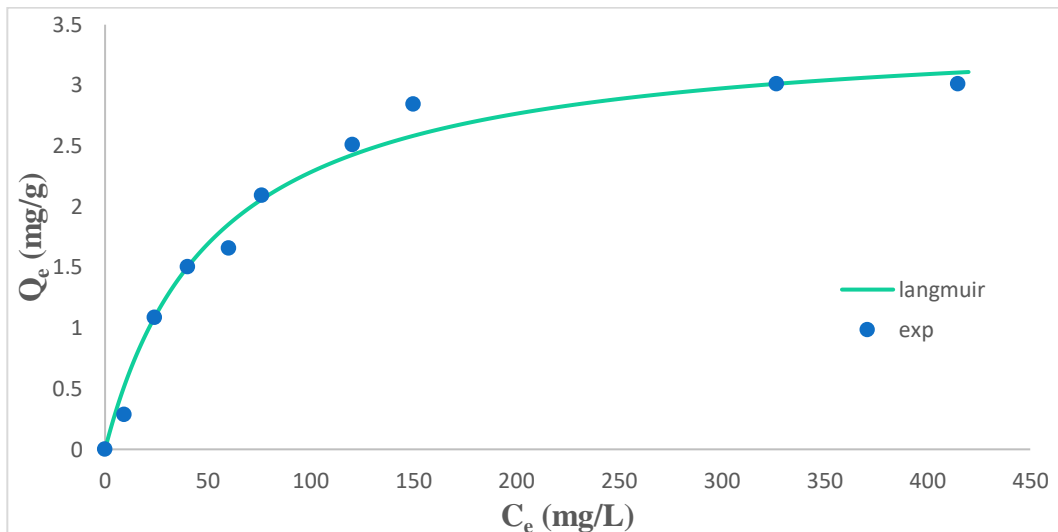


Figure 4.10 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,8g$; temps=30min ; $V=100mL$; $T=19^\circ C$; $w=500$ tr/min).

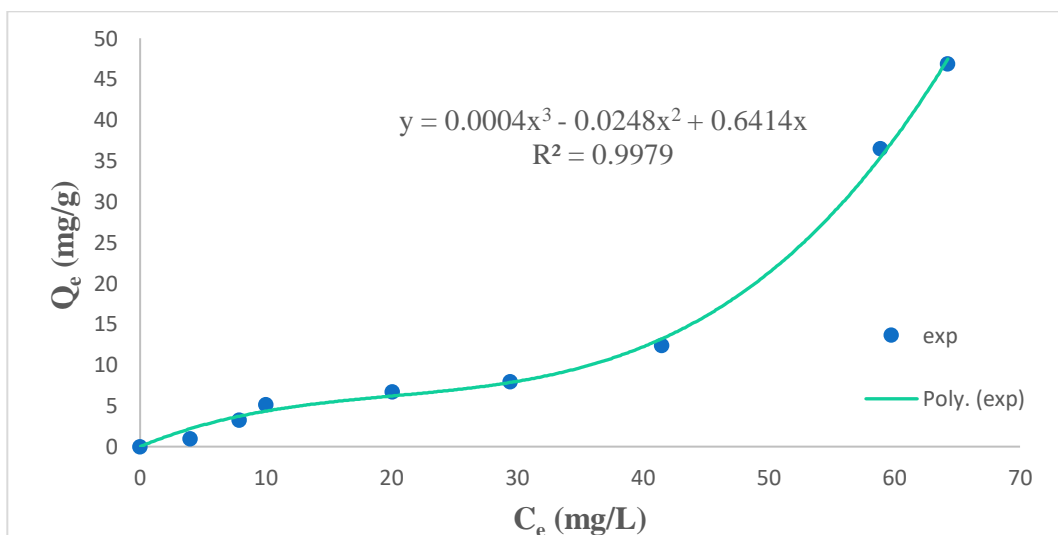


Figure 4.11 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,8g$; temps=30min ; $V=100mL$; $T=19^\circ C$; $w=500$ tr/min).

Les paramètres des modèles sont résumés dans le Tableau 4.7.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

Tableau 4.7 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs

| Paramètres du modèle | Coquilles d'œufs naturelles | Coquilles d'œufs calcinées |
|----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | Q_m (mg/g) | Q_m (mg/g) |
| | 3,506 | 6,19 |

La surface spécifique est déterminée par la relation (4.7).

$$S_{BM} = Q_m \cdot N_a \cdot S \quad (4.7)$$

Avec

S_{BM} : la surface spécifique déterminée en utilisant le bleu de méthylène comme adsorbat (m^2/g),

Q_m : la quantité maximale adsorbée (mole/g),

N_a : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ mole $^{-1}$),

S : l'aire occupée par une molécule de bleu de méthylène ($130A^2$), Hang et Brindley (1970).

Après calcul, la surface spécifique pour les deux natures de coquilles d'œufs a été déterminée (tableau 4.8).

Tableau 4.8 : Surface spécifique des deux natures de coquilles d'œufs.

| Surface spécifique (m^2/g) | |
|--------------------------------|----------------------------|
| Coquilles d'œufs naturelles | Coquilles d'œufs calcinées |
| 8,58 | 15,15 |

D'après le tableau 4.8, nous remarquons que la surface spécifique des coquilles d'œufs calcinées est plus importante que celle trouvée pour les coquilles naturelles. L'activation par calcination a conduit à la modification de la structure des coquilles d'œufs et à l'augmentation de leur surface spécifique qui pourrait induire une amélioration de la capacité sorptionnelle des coquilles. Des travaux antérieurs (Mao Ye et al, 2016) ont montré, pour d'autres conditions opératoires, l'efficacité d'une telle activation.

Le tableau 4.9 résume les caractéristiques déterminées pour les deux natures de coquilles d'œufs.

Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

Tableau 4.9 : Caractéristiques des deux natures de coquilles d'œufs.

| Caractéristiques | Coquilles naturelles | Coquilles calcinées |
|--|----------------------|---------------------|
| Taux d'humidité (%) | 0,15 | 0,06 |
| Porosité (%) | 34,8 | 41,5 |
| Masse volumique réelle (g/cm ³) | 2,48 | 2,42 |
| Masse volumique apparente (g/cm ³) | 1,39 | 1,01 |
| pH libre | 9,45 | 12,79 |
| pH de point de charge nulle | 8,92 | 12,96 |
| Surface spécifique (m ² /g) | 8,58 | 15,15 |

Les résultats obtenus sont dans l'ensemble proches des valeurs de la littérature (tableau 3.1) à l'exception du taux d'humidité qui est relativement plus faible, ceci est peut-être dû aux conditions de stockage et de la surface spécifique qui est plus importante, ceci pouvant être attribué à la granulométrie qui est différente. La calcination a pour effet une augmentation conséquente de la surface spécifique (près de 2 fois).

D'après les résultats obtenus pour le pH, nous constatons que la surface des coquilles d'œufs possède un caractère basique ce qui est en concordance avec la littérature qui montre que la composition chimique des coquilles d'œufs est essentiellement basique (riche en calcium et en magnésium).

**Chapitre 5 :
Adsorption de
l'oxytétracycline sur
les coquilles d'œufs**

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

5. Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Dans une optique de protection de l'environnement mais aussi dans un souci de gestion et de valorisation de déchets notamment de l'industrie agroalimentaire, nous avons choisi de tester la capacité sorptionnelle des coquilles d'œufs vis-à-vis d'un polluant émergent, de la famille des tétracyclines, qu'est l'antibiotique d'usage courant l'oxytétracycline (le principe actif de cette molécule, de couleur jaune, a été fourni par SAIDAL, Médéa). Après adsorption, les concentrations résiduelles de l'oxytétracycline sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Jenway (6700/05/15). Cependant, afin de déterminer ces concentrations résiduelles d'oxytétracycline en milieu aqueux, nous avons préalablement établi une courbe d'étalonnage.

5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant l'établissement de la courbe d'étalonnage, nous avons dû déterminer la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale de l'oxytétracycline. Cette longueur d'onde a été déterminée en faisant un balayage entre 300nm et 400 nm d'une solution à 50mg/L. Le spectre de balayage est mis en évidence par la figure 5.1 où nous observons une absorbance maximale $A_{\max}=0,136$ pour une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 359$ nm.

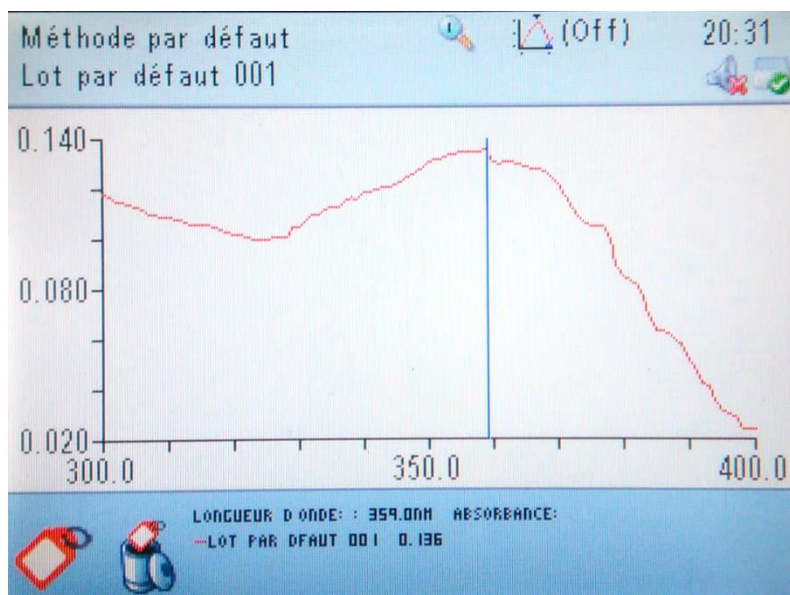


Figure 5.1 : Balayage spectral de la solution d'oxytétracycline à 50 mg/L.

La courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction la concentration initiale en oxytétracycline a été ensuite établie à cette valeur de λ_{\max} par spectrophotométrie UV-visible d'une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilution à partir

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

d'une solution mère de 50 mg/L en oxytétracycline. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 5.2.

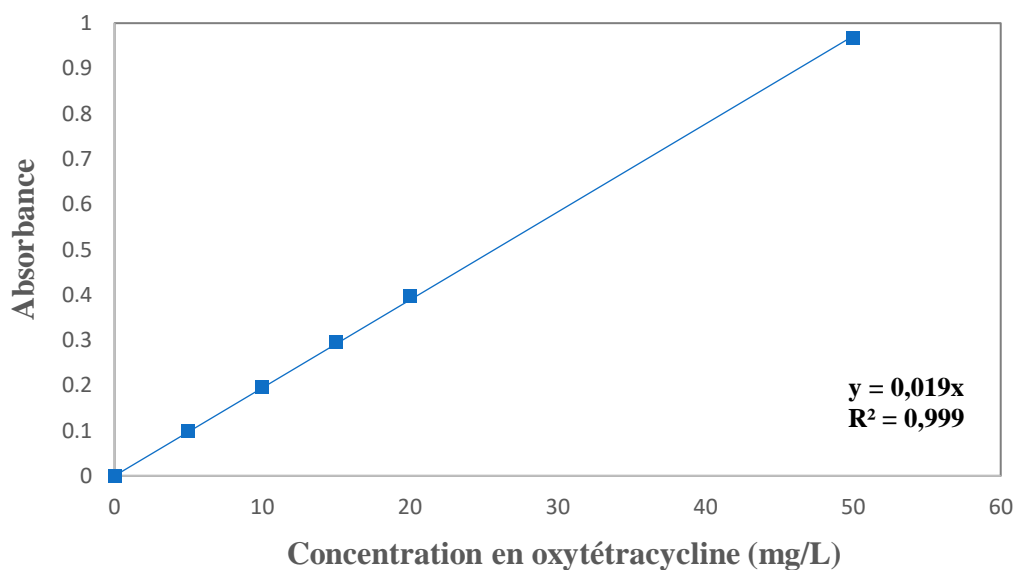


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.

5.2. Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Les essais d'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs ont été réalisés en mode batch. A cet effet, une masse déterminée de coquilles d'œufs préalablement séchées à 50°C jusqu'à poids constant est mise en contact avec 100mL d'une solution d'oxytétracycline de concentration connue le tout étant mis dans un milieu réactionnel fermé recouvert de papier aluminium et ce, afin d'éviter la photo dégradation de l'oxytétracycline (figure 5.3). Les différents mélanges obtenus sont soumis alors à une agitation continue afin d'assurer un très bon contact entre la solution d'oxytétracycline et les particules solides.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

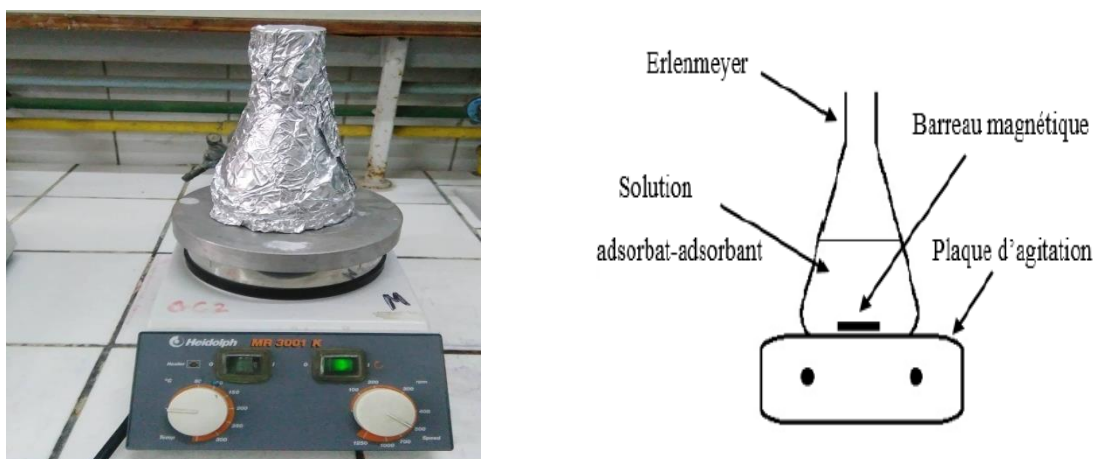


Figure 5.3 : Dispositif expérimental utilisé.

Après adsorption, les échantillons sont prélevés, centrifugés, filtrés sur filtre seringue ($0,45\mu\text{m}$) puis analysés par spectrophotométrie UV-visible. L'influence de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en oxytétracycline, masse d'adsorbant et température) sur la capacité sorptionnelle de ce biomatériau a été étudiée.

Les essais ont été reproduits au moins deux fois.

5.2.1. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

a) Détermination de la quantité adsorbée

Ces essais ont été conduits sous les conditions opératoires présentées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Conditions opératoires d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs.

| Adsorbant | Coquilles d'œufs naturelles et calcinées |
|--|--|
| Masse de l'adsorbant (g) | 0,2 et 0,8 |
| Granulométrie (μm) | 100 |
| Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) | 10 et 30 |
| Volume de la solution d'oxytétracycline (mL) | 100 |
| Temps de contact (min) | de 1 à 120 |
| Température ($^{\circ}\text{C}$) | 17 ± 1 |
| pH de la solution d'oxytétracycline | libre |
| Vitesse d'agitation (tr/min) | 500 |

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

La quantité d'oxytétracycline adsorbée est calculée par l'équation (4.6).

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (4.6)$$

a.1. Cas des coquilles d'œufs naturelles

Les résultats obtenus pour une masse de coquilles d'œufs naturelles de 0,2g sont schématisés par la figure 5.4.

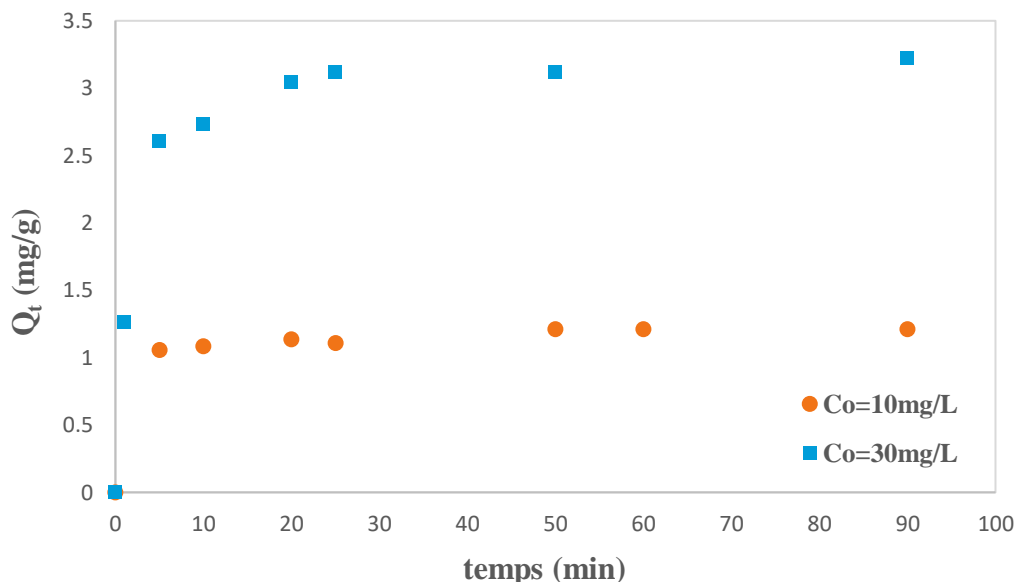


Figure 5.4 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,2\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

D'après la figure 5.4, nous remarquons que la quantité adsorbée est plus importante pour la concentration initiale en oxytétracycline de 30mg/L. Les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) et les efficacités (E), pour les deux concentrations et pour la masse considérée, sont répertoriées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre ($m=0,2\text{g}$ de coquilles d'œufs naturelles).

| C_0 (mg/L) | 10 | 30 |
|---------------------------|-------|-------|
| $Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) | 1,21 | 3,11 |
| E(%) | 25,27 | 20,51 |

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Les résultats obtenus pour une masse de coquilles d'œufs naturelles de 0,8 g et pour les différentes concentrations sont schématisés par la figure 5.5.

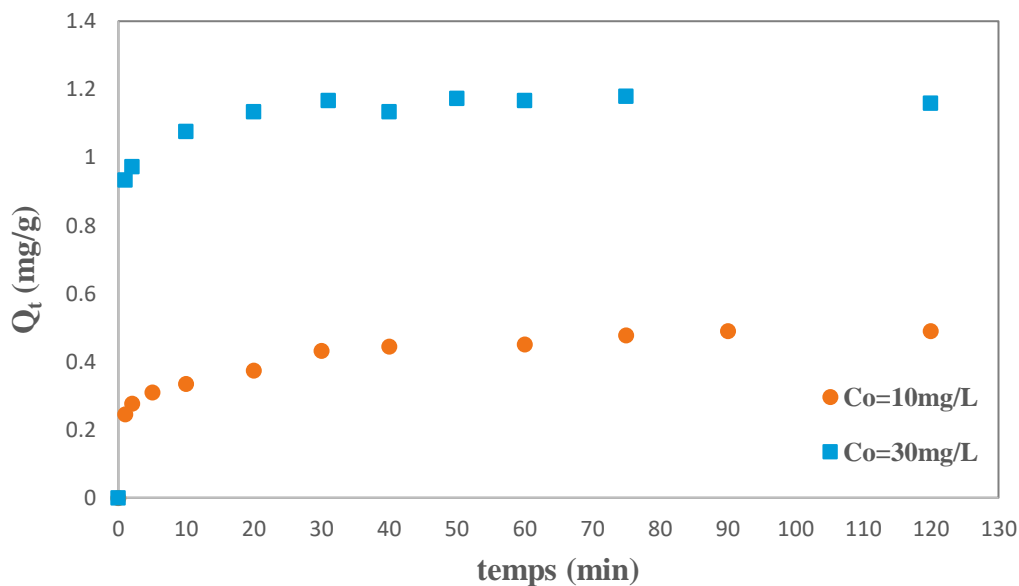


Figure 5.5 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,8\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

Comme pour le cas précédent, la quantité adsorbée pour 30 mg/L en oxytétracycline est plus importante. Les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) et les efficacités (E), pour les deux concentrations et pour la masse considérée, sont répertoriées dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre ($m=0,8\text{g}$ de coquilles d'œufs naturelles).

| C_0 (mg/L) | 10 | 30 |
|---------------------------|-------|-------|
| $Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) | 0,49 | 1,17 |
| E (%) | 38,58 | 30,42 |

a.2) Cas des coquilles d'œufs calcinées

Les résultats obtenus pour une masse de coquilles d'œufs calcinées de 0,2g sont schématisés par la figure 5.6.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

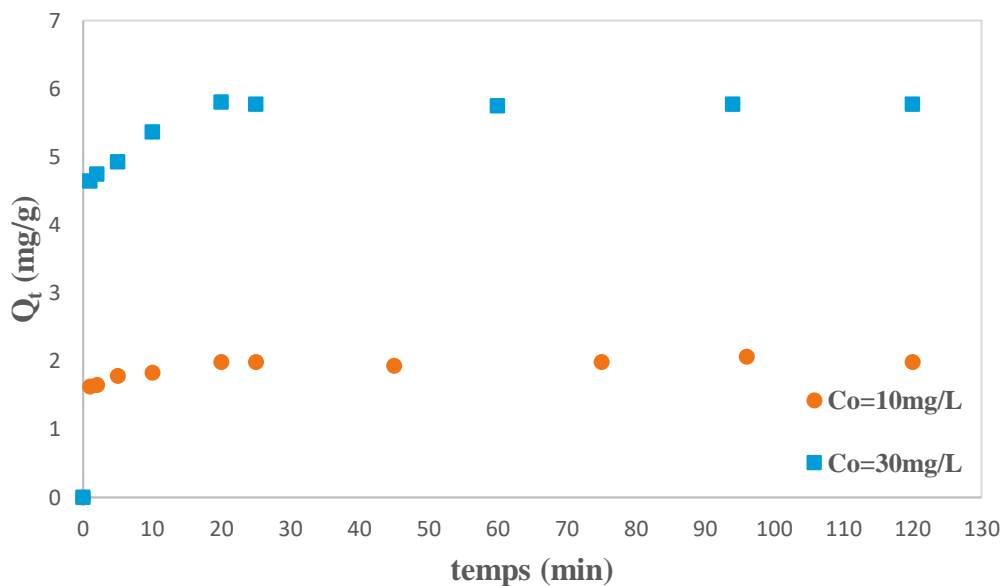


Figure 5.6 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,2g$; $V=100mL$; $T=17^\circ C$; $w=500tr/min$).

D'après la figure 5.6, la quantité d'oxytétracycline adsorbée est près de cinq fois plus importante à 30 mg/L. Les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) et les efficacités (E), pour les deux concentrations et pour la masse considérée, sont répertoriées dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre ($m=0,2g$ de coquilles d'œufs calcinées).

| C_0 (mg/L) | 10 | 30 |
|--------------------|-------|-------|
| $Q_{e,exp}$ (mg/g) | 1,98 | 5,79 |
| E (%) | 40,99 | 40,25 |

Les résultats obtenus pour une masse de coquilles d'œufs calcinées de 0,8 g sont schématisés par la figure 5.7.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

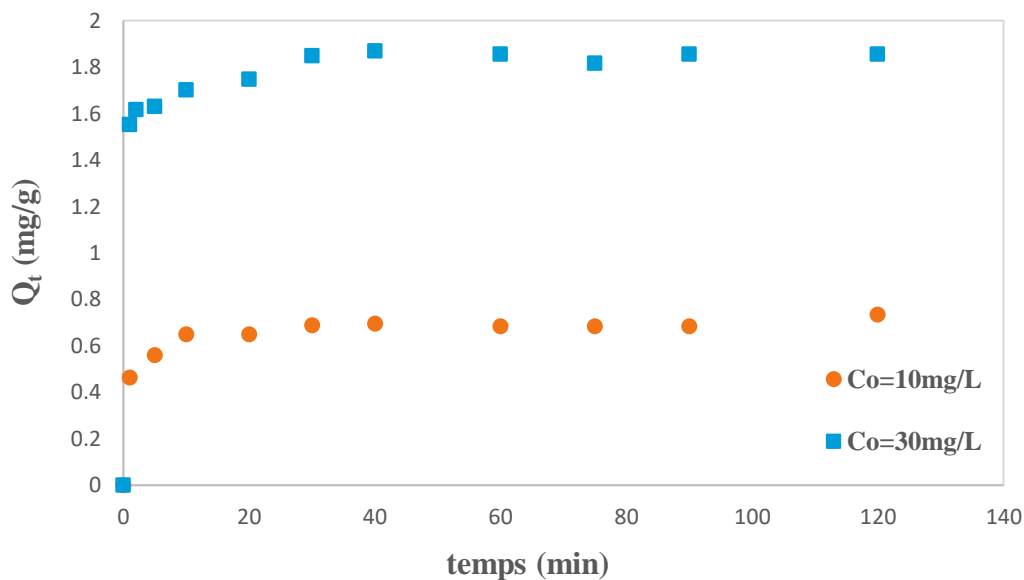


Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées (m=0,8g ; V=100mL ; T=17°C ; w=500tr/min).

D'après la figure 5.7, le passage d'une concentration de 10 mg/L à 30 mg/L en oxytétracycline induit une augmentation de la quantité adsorbée sur coquilles d'œufs calcinées. Les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) et les efficacités (E), pour les deux concentrations et pour la masse considérée, sont répertoriées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (m=0,8g de coquilles d'œufs calcinées).

| C_0 (mg/L) | 10 | 30 |
|--------------------|-------|-------|
| $Q_{e,exp}$ (mg/g) | 0,65 | 1,84 |
| E(%) | 55,44 | 48,23 |

Les figures de 5.4 à 5.7 mettent en évidence une cinétique rapide dès les premières minutes qui ralentit par la suite pour tendre vers un palier. En début de contact, l'adsorption est aisée due à la disponibilité instantanée d'une grande surface et à la présence de sites libres sur cette dernière. Une fois les sites saturés, cette adsorption marque un ralentissement.

L'augmentation de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale d'adsorbat influent positivement sur l'efficacité d'adsorption de l'oxytétracycline quel que soit l'état des coquilles d'œufs. En outre, la calcination des coquilles d'œufs améliore la rétention de l'oxytétracycline.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

b) Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption et de déterminer l'ordre de la cinétique. Elle a pour but la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par un modèle théorique donné. Le bon accord entre les deux permet d'identifier le modèle qui décrit au mieux le phénomène d'adsorption étudié. A cet effet, deux modèles cinétiques ont été testés.

Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) et en appliquant les deux modèles de pseudo-premier ordre (2.6) et de pseudo-second ordre (2.8) pour les systèmes solides liquides utilisés, sont schématisés par les figures 5.8 à 5.15.

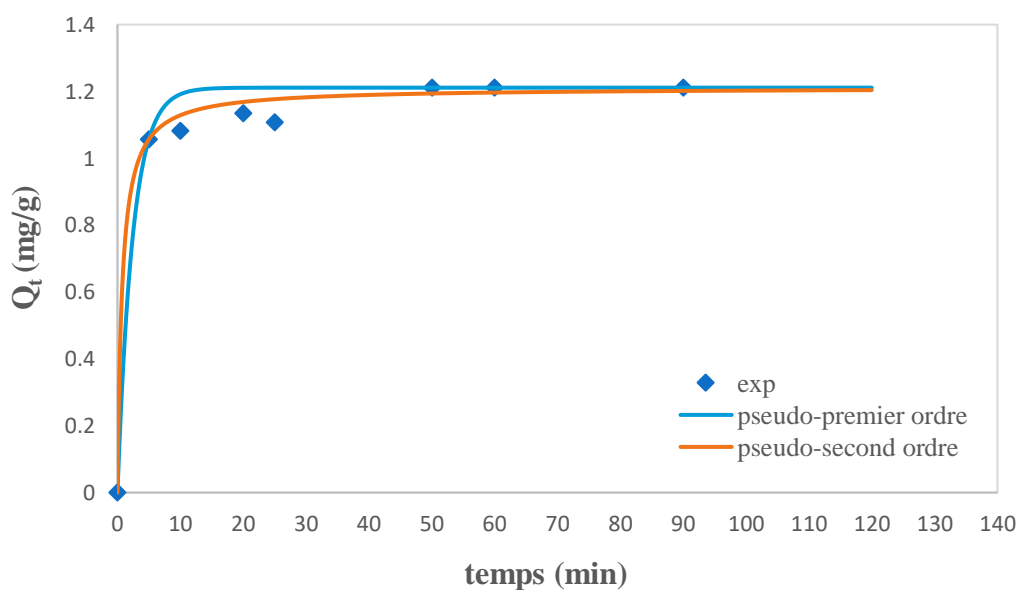


Figure 5.8 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

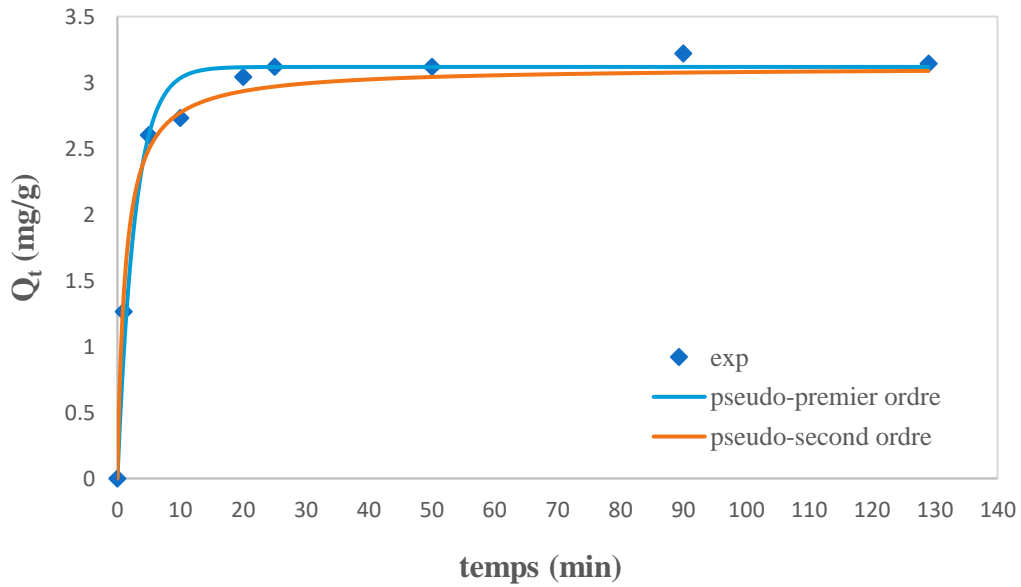


Figure 5.9 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($C_0=30$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

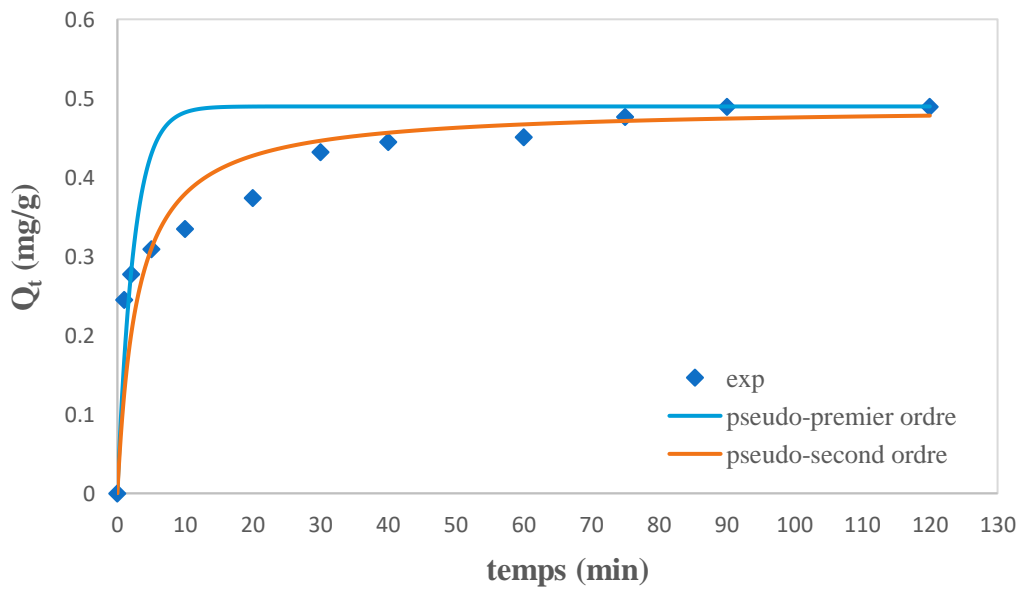


Figure 5.10 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,8$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

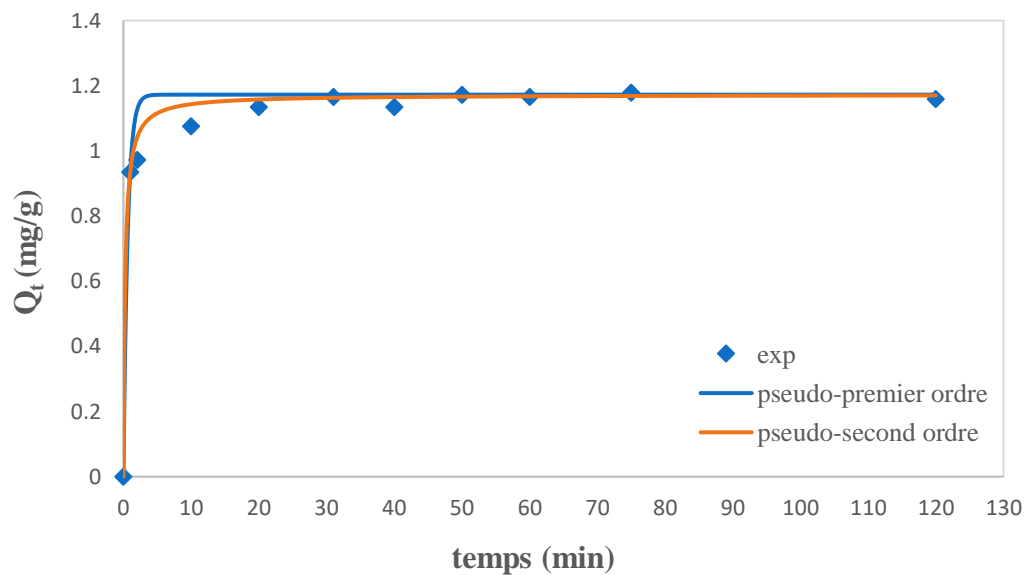


Figure 5.11 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($C_0=30$ mg/L ; $m=0,8$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

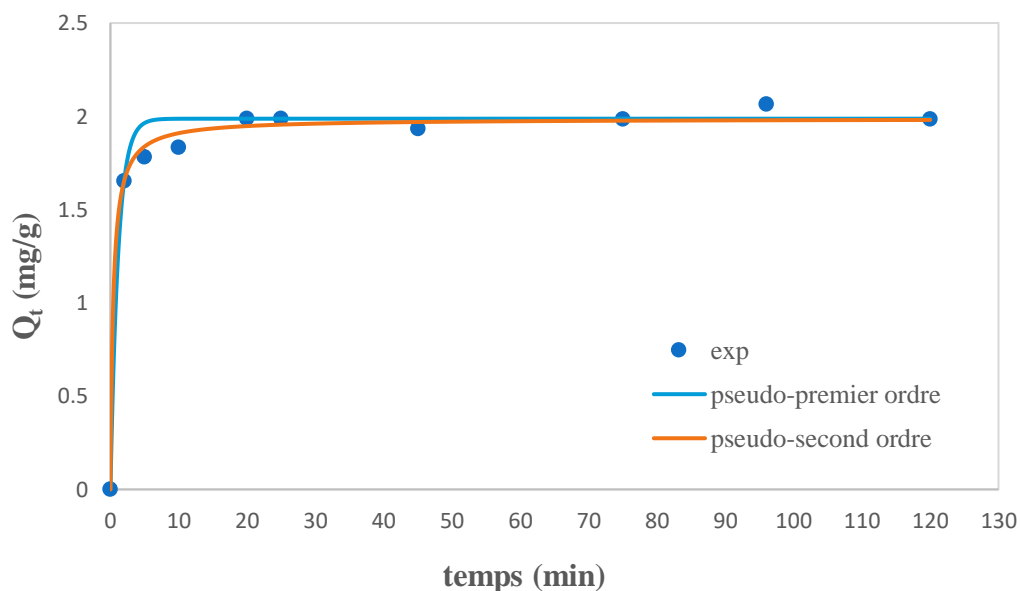


Figure 5.12 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

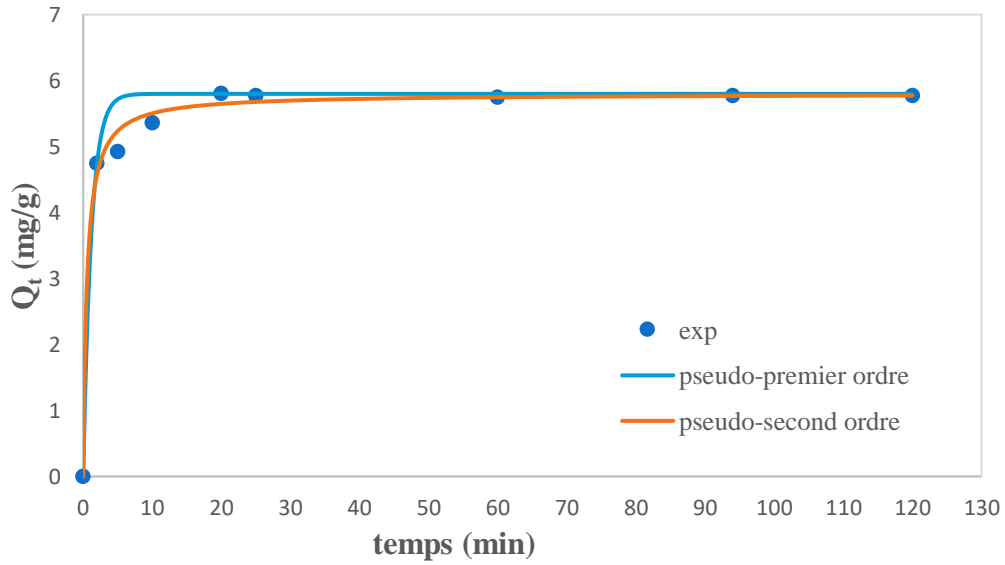


Figure 5.13 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($C_0=30$ mg/L ; $m=0,2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

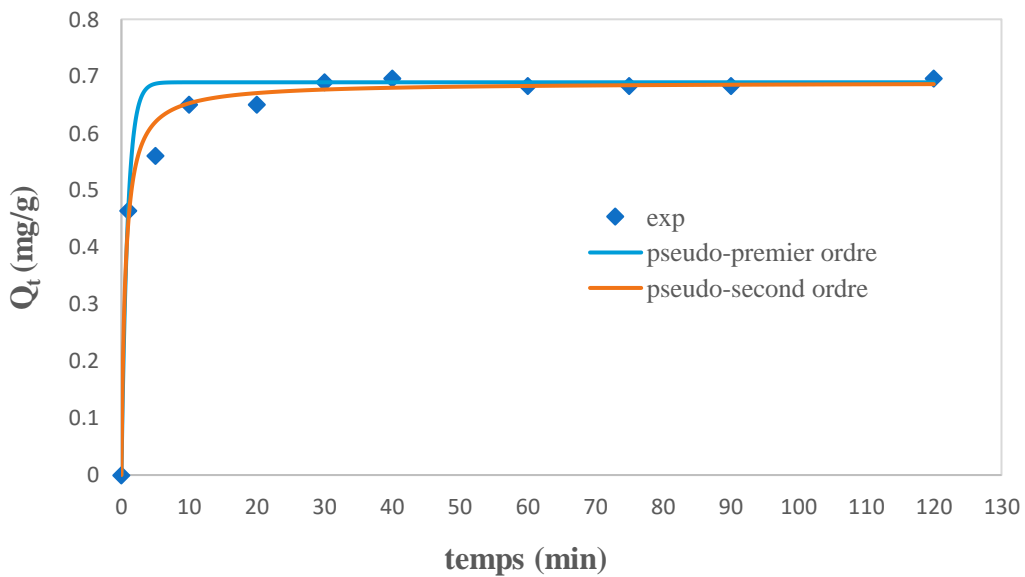


Figure 5.14 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($C_0=10$ mg/L ; $m=0,8$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

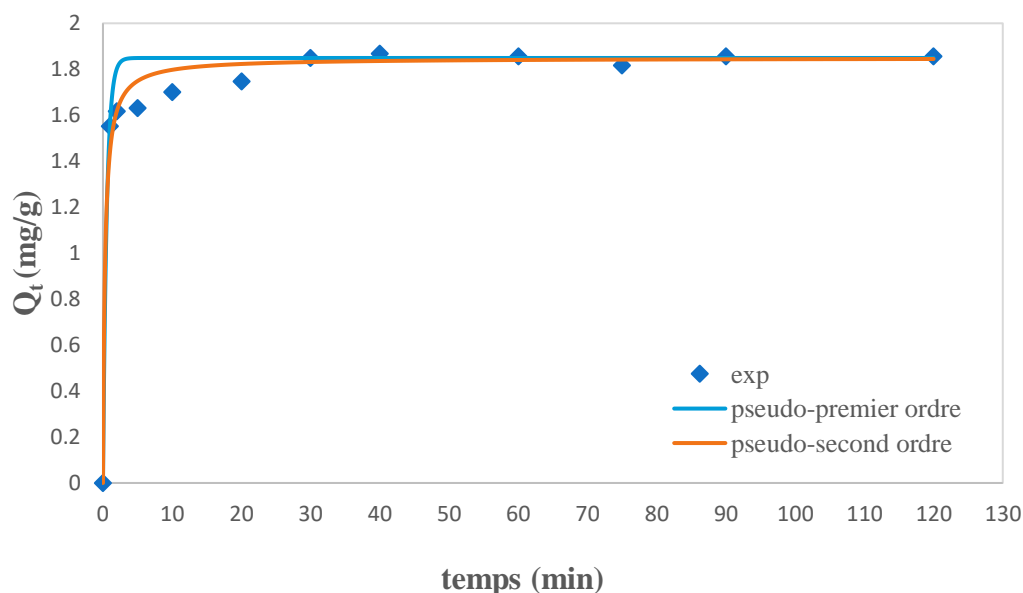


Figure 5.15 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($C_0=30$ mg/L ; $m=0,8$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Les paramètres cinétiques déduits par les deux modèles sont résumés dans les tableaux 5.6 et 5.7.

Tableau 5.6 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($m=0,2$ g).

| Modèle de pseudo premier ordre | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|--------|----------------------------|--------|
| Nature de l'adsorbant | coquilles d'œufs naturelles | | coquilles d'œufs calcinées | |
| | C_0 (mg/L) | 10 | 30 | 10 |
| k_1 (min^{-1}) | 0,412 | 0,360 | 0,890 | 0,851 |
| $Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) | 1,211 | 3,119 | 1,987 | 5,799 |
| $Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g) | 1,211 | 3,118 | 1,987 | 5,799 |
| R^2 | 0,9974 | 0,9981 | 0,9983 | 0,9972 |
| Modèle de pseudo second ordre | | | | |
| Nature d'adsorbant | coquilles d'œufs naturelles | | coquilles d'œufs calcinées | |
| | C_0 (mg/L) | 10 | 30 | 10 |
| k_2 (g/mg.min) | 1,128 | 0,256 | 1,240 | 0,321 |
| $Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) | 1,211 | 3,117 | 1,987 | 5,799 |
| $Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g) | 1,194 | 2,970 | 1,948 | 5,647 |
| R^2 | 0,9926 | 0,9907 | 0,9940 | 0,9936 |

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Tableau 5.7 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués (m=0,8g).

| Modèle de pseudo premier ordre | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------|----------------------------|--------|
| Nature d'adsorbant | coquilles d'œufs naturelles | | coquilles d'œufs calcinées | |
| | 10 | 30 | 10 | 30 |
| C_0 (mg/L) | 10 | 30 | 10 | 30 |
| k_1 (min^{-1}) | 0,417 | 1,593 | 1,117 | 1,831 |
| $Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) | 0,490 | 1,173 | 0,689 | 1,849 |
| $Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g) | 0,490 | 1,173 | 0,689 | 1,849 |
| R^2 | 0,7171 | 0,9978 | 0,9960 | 0,9971 |
| Modèle de pseudo second ordre | | | | |
| Nature d'adsorbant | coquilles d'œufs non calcinées | | coquilles d'œufs calcinées | |
| | 10 | 30 | 10 | 30 |
| C_0 (mg/L) | 10 | 30 | 10 | 30 |
| k_2 (g/mg.min) | 0,700 | 3,340 | 2,570 | 1,885 |
| $Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g) | 0,490 | 1,173 | 0,689 | 1,849 |
| $Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g) | 0,474 | 1,167 | 0,677 | 1,832 |
| R^2 | 0,9924 | 0,9909 | 0,9837 | 0,9848 |

D'après les figures 5.8 à 5.15 et les tableaux 5.6 et 5.7, le modèle de pseudo-premier ordre est celui qui modélise au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour les différents systèmes étudiés et ce, sur la base des quantités adsorbées expérimentales et calculées.

c) Modélisation de la diffusion

Le calcul des coefficients de transfert de matière se fait par l'exploitation des cinétiques d'adsorption, en considérant que les premiers points de l'évolution avant l'équilibre, à l'aide des modèles qui supposent que l'étape limitante de la cinétique peut être la diffusion externe ou interne. Pour la diffusion externe et la diffusion interne, les équations (2.12) et (2.13) ont été appliquées respectivement. Les figures 5.16 à 5.22 présentent les résultats de cette modélisation pour les deux natures d'adsorbant et ce, pour les deux concentrations initiales en oxytétracycline 10 et 30 mg/L.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

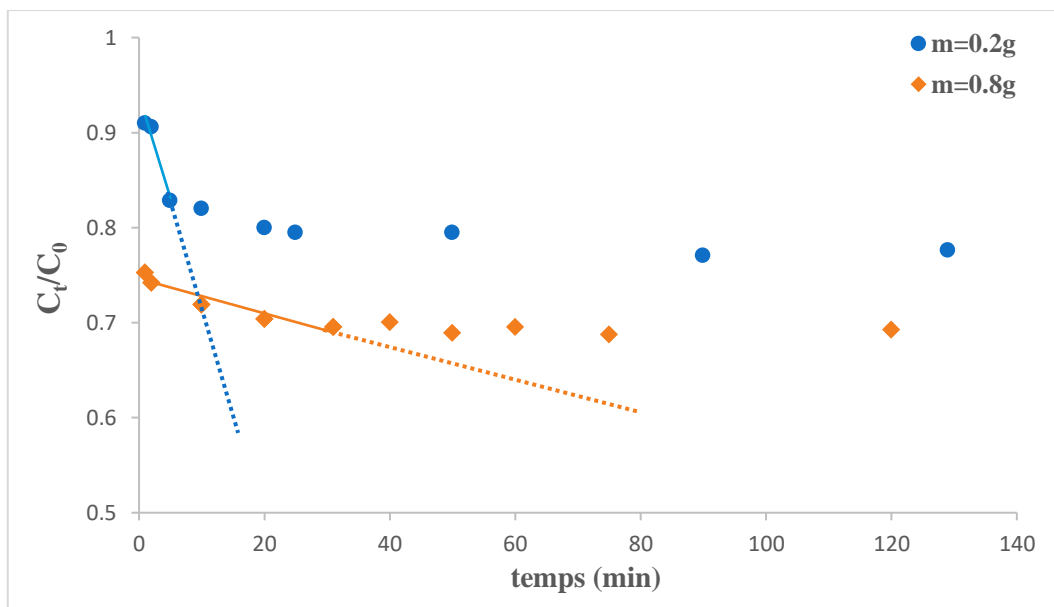


Figure 5.16 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 30$ mg/L).

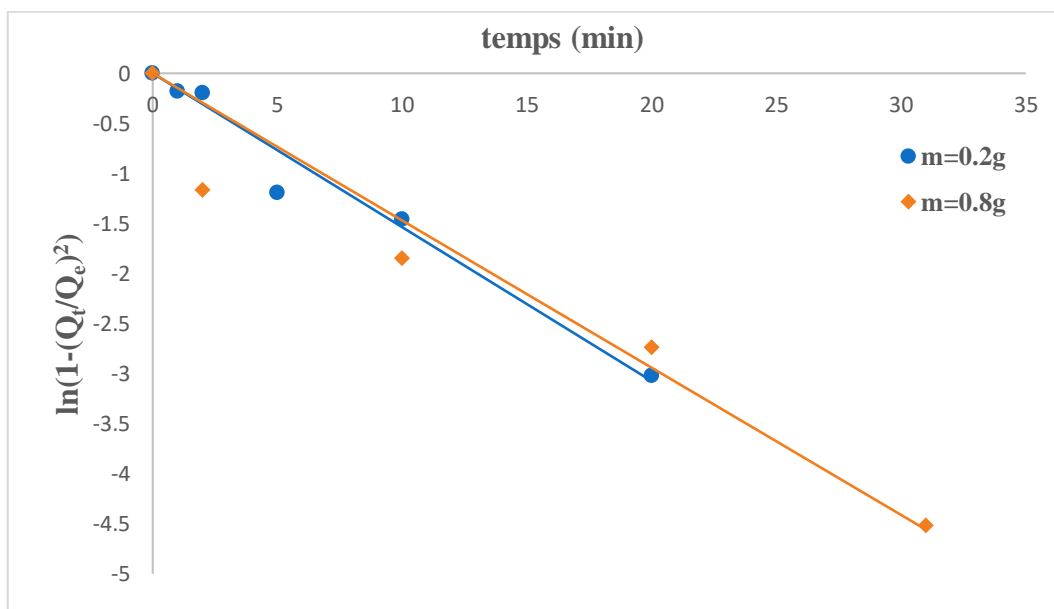


Figure 5.17 : Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 30$ mg/L).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

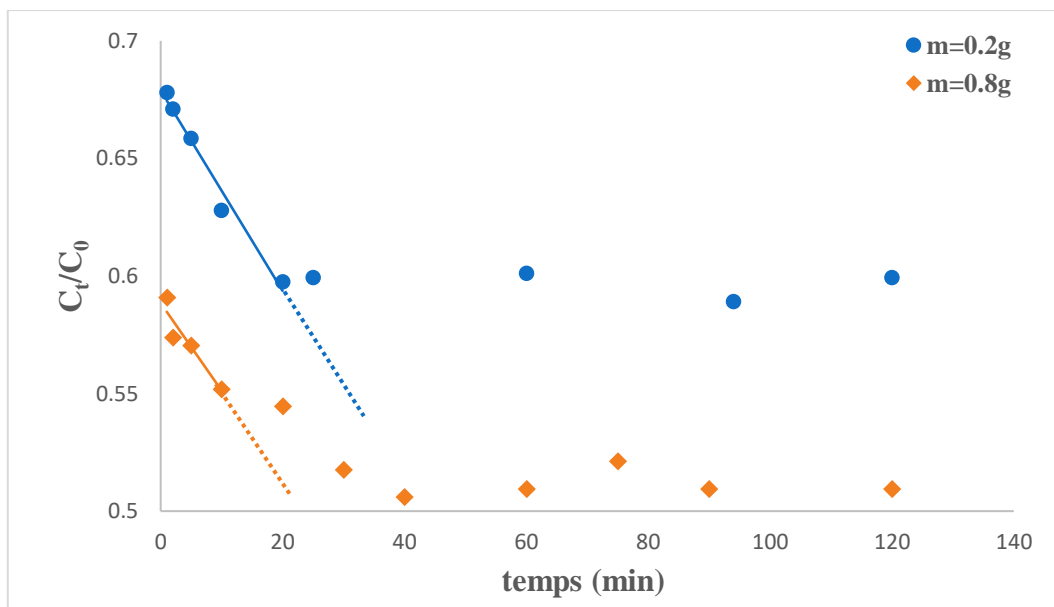


Figure 5.18 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 30$ mg/L).

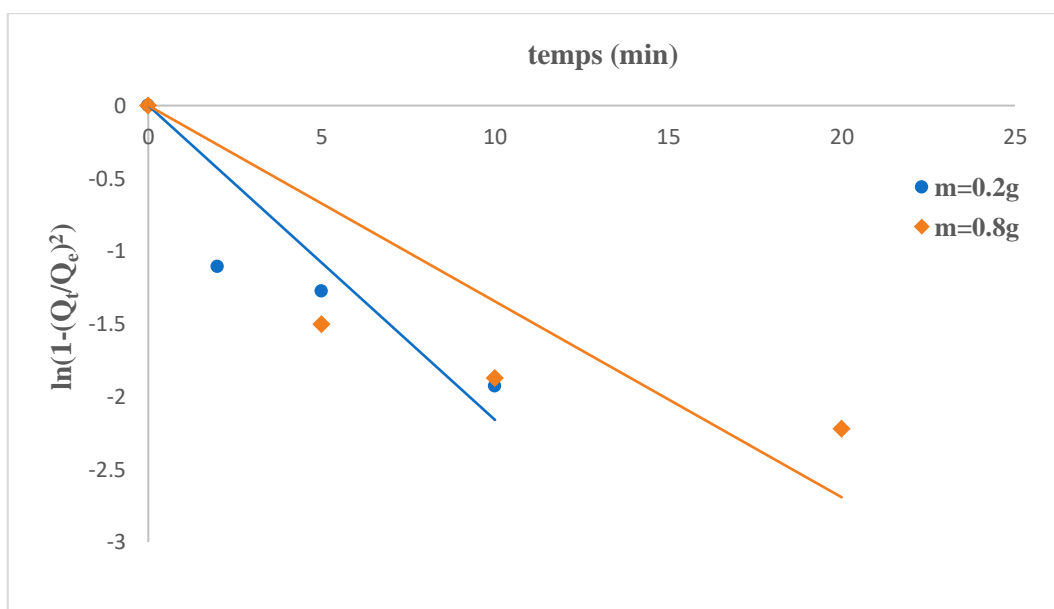


Figure 5.19 : Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 30$ mg/L).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

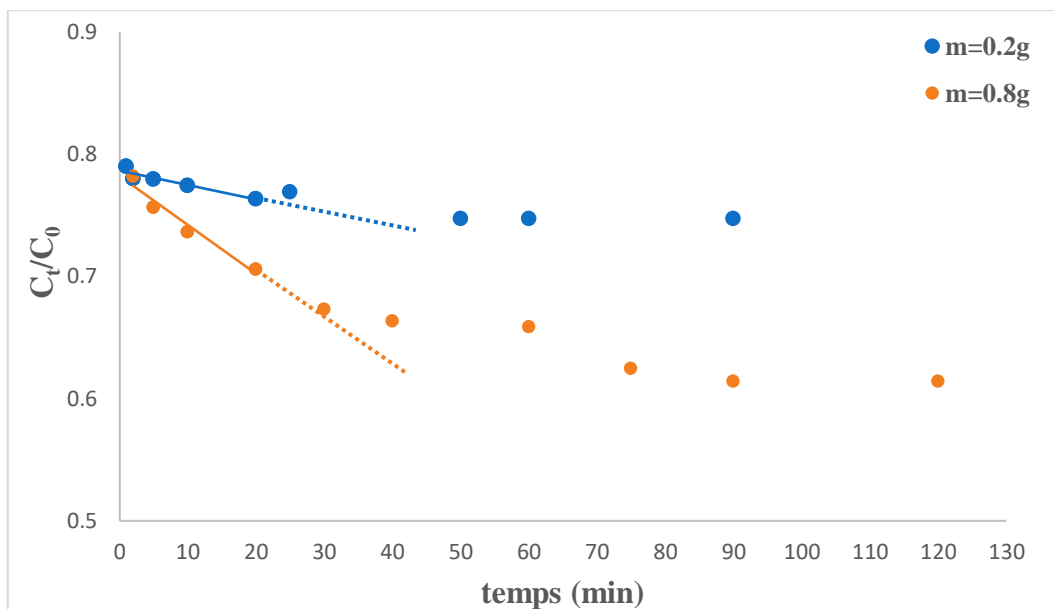


Figure 5.20 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 10$ mg/L).

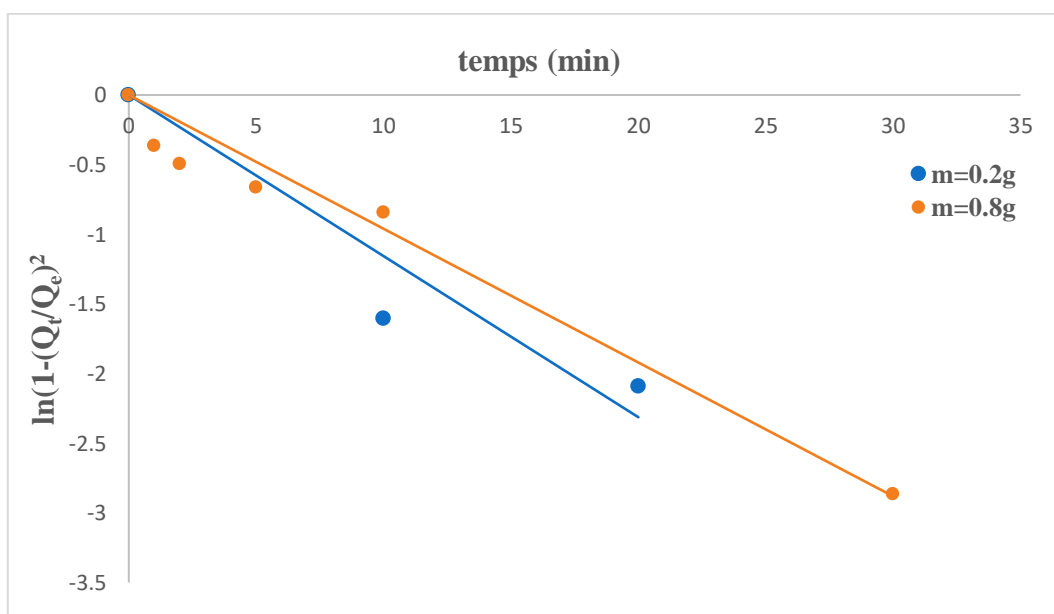


Figure 5.21 : Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 10$ mg/L).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

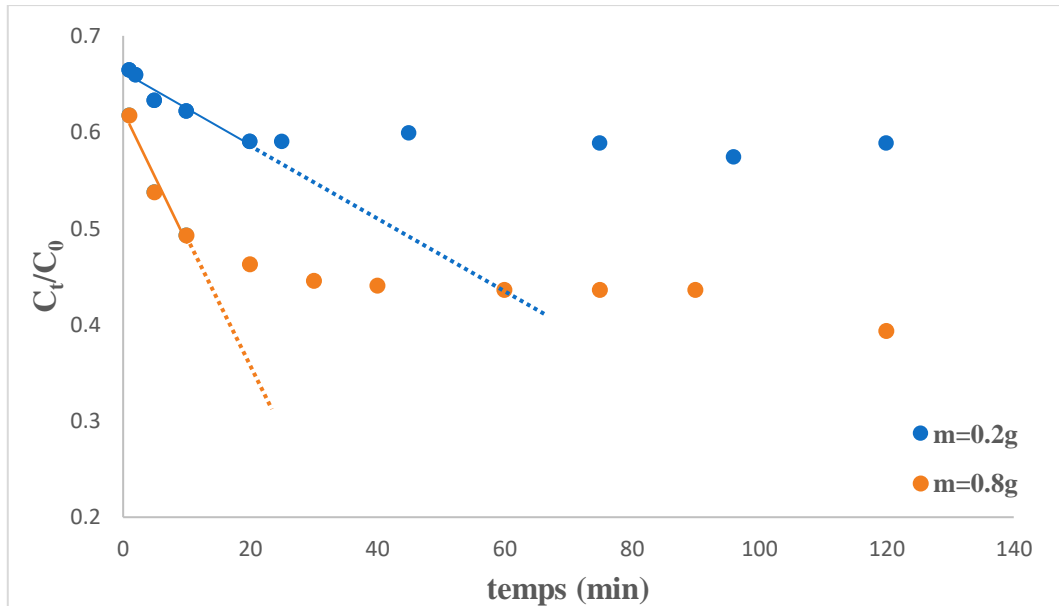


Figure 5.22 : Application du modèle de diffusion externe sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 10$ mg/L).

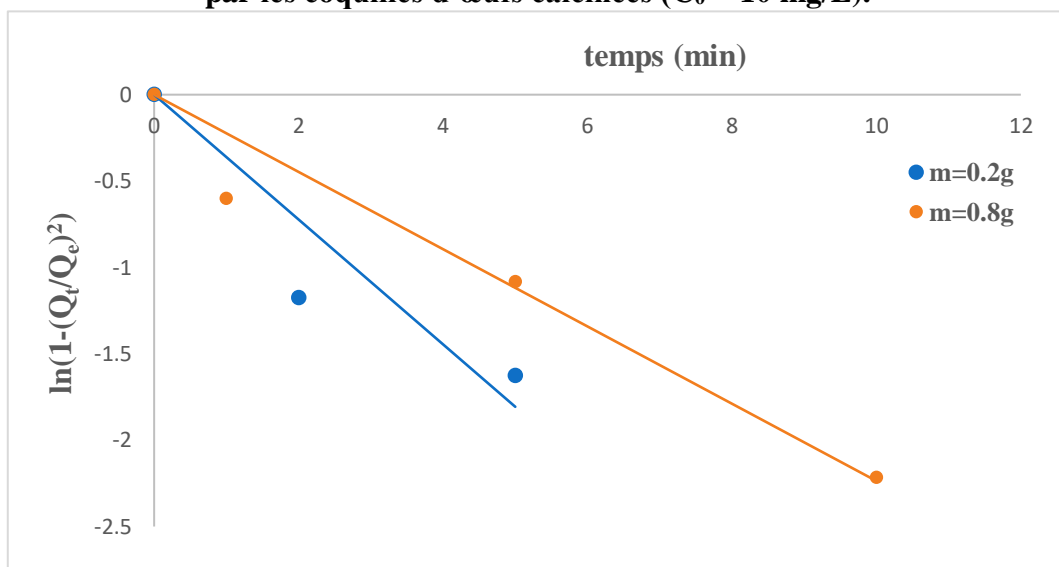


Figure 5.23 : Application du modèle de diffusion interne sur les cinétiques d'adsorption par les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 10$ mg/L).

Les résultats de cette modélisation sont résumés dans les tableaux 5.8 à 5.11.

Tableau 5.8 : Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 30$ mg/L).

| Masse d'adsorbant (g) | Coefficient de transfert de matière interne | | Coefficient de transfert de matière externe | |
|-----------------------|---|--------|---|--------|
| | K_i (m^2/s) | R^2 | K_e (m/s) | R^2 |
| 0,2 | $6,48 \cdot 10^{-13}$ | 0,9694 | $2,07 \cdot 10^{-6}$ | 0,9596 |
| 0,8 | $6,20 \cdot 10^{-13}$ | 0,9184 | $2,41 \cdot 10^{-7}$ | 0,9109 |

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Tableau 5.9 : Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 30$ mg/L).

| Masse d'adsorbant (g) | Coefficient de transfert de matière interne | | Coefficient de transfert de matière externe | |
|-----------------------|---|--------|---|--------|
| | K_i (m^2/s) | R^2 | K_e (m/s) | R^2 |
| 0,2 | $9,91 \cdot 10^{-13}$ | 0,7170 | $3,01 \cdot 10^{-6}$ | 0,9783 |
| 0,8 | $6,36 \cdot 10^{-13}$ | 0,5876 | $5,95 \cdot 10^{-7}$ | 0,8841 |

Tableau 5.10 : Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs naturelles ($C_0 = 10$ mg/L).

| Masse d'adsorbant (g) | Coefficient de transfert de matière interne | | Coefficient de transfert de matière externe | |
|-----------------------|---|--------|---|--------|
| | K_i (m^2/s) | R^2 | K_e (m/s) | R^2 |
| 0,2 | $4,88 \cdot 10^{-13}$ | 0,8963 | $1,15 \cdot 10^{-7}$ | 0,8918 |
| 0,8 | $4,05 \cdot 10^{-13}$ | 0,9598 | $2,50 \cdot 10^{-8}$ | 0,9550 |

Tableau 5.11 : Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées ($C_0 = 10$ mg/L).

| Masse d'adsorbant (g) | Coefficient de transfert de matière interne | | Coefficient de transfert de matière externe | |
|-----------------------|---|--------|---|--------|
| | K_i (m^2/s) | R^2 | K_e (m/s) | R^2 |
| 0,2 | $9,08 \cdot 10^{-13}$ | 0,8315 | $2,65 \cdot 10^{-7}$ | 0,9479 |
| 0,8 | $4,13 \cdot 10^{-13}$ | 0,9449 | $4,37 \cdot 10^{-8}$ | 0,9502 |

Suite à ces résultats, nous remarquons que la diffusion interne est l'étape limitante dans ce processus d'adsorption et ce, pour les deux concentrations initiales en oxytétracycline et les masses en adsorbant considérées. Ceci indique que la résistance du film autour de l'adsorbant est négligeable du fait du choix de la vitesse d'agitation.

5.2.2. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs

Les essais ont été réalisés sous les conditions opératoires figurant dans le tableau (5.12).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Tableau 5.12 : Conditions opératoires appliquées pour les coquilles d'œufs naturelles et calcinées.

| Adsorbant | Coquilles d'œufs naturelles et calcinées |
|--|--|
| Masse de l'adsorbant (g) | 0,8 |
| Granulométrie (μm) | 100 |
| Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) | de 5 à 160 |
| Volume de la solution d'oxytétracycline (mL) | 100 |
| Temps de contact (min) | 120 |
| Température ($^{\circ}\text{C}$) | 17 ± 1 |
| Vitesse d'agitation (tr/min) | 500 |

La figure 5.24 schématise les résultats obtenus.

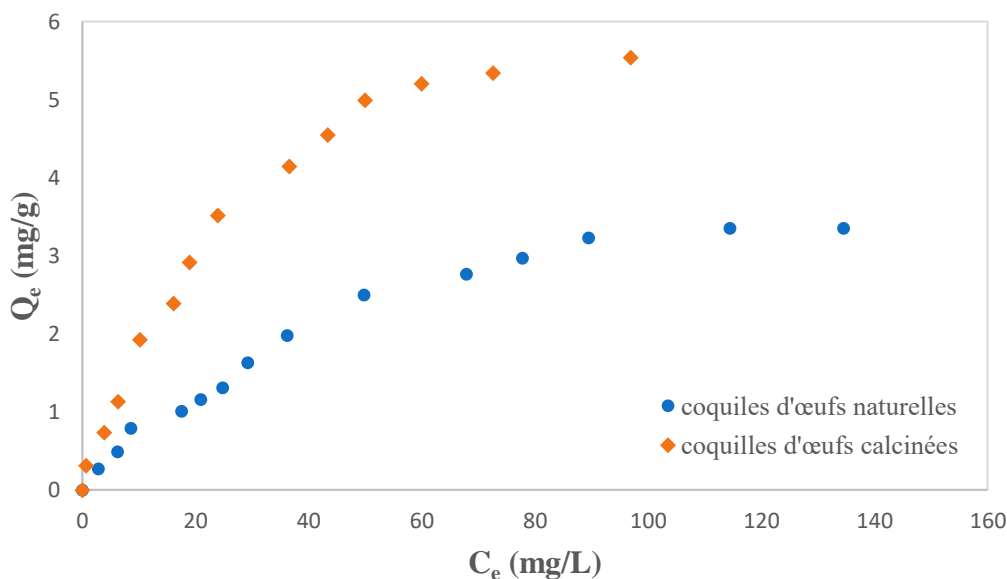


Figure 5.24 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs ($m=0,8\text{g}$; temps de contact = 120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=17^{\circ}\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).

De nombreux modèles dans la littérature permettent de modéliser l'isotherme d'adsorption. Lors cette étude, le modèle de Langmuir (équation 2.1) et le modèle de Freundlich (équation 2.2) ont été appliqués. Les figures 5.25 et 5.26 ont été obtenues après régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

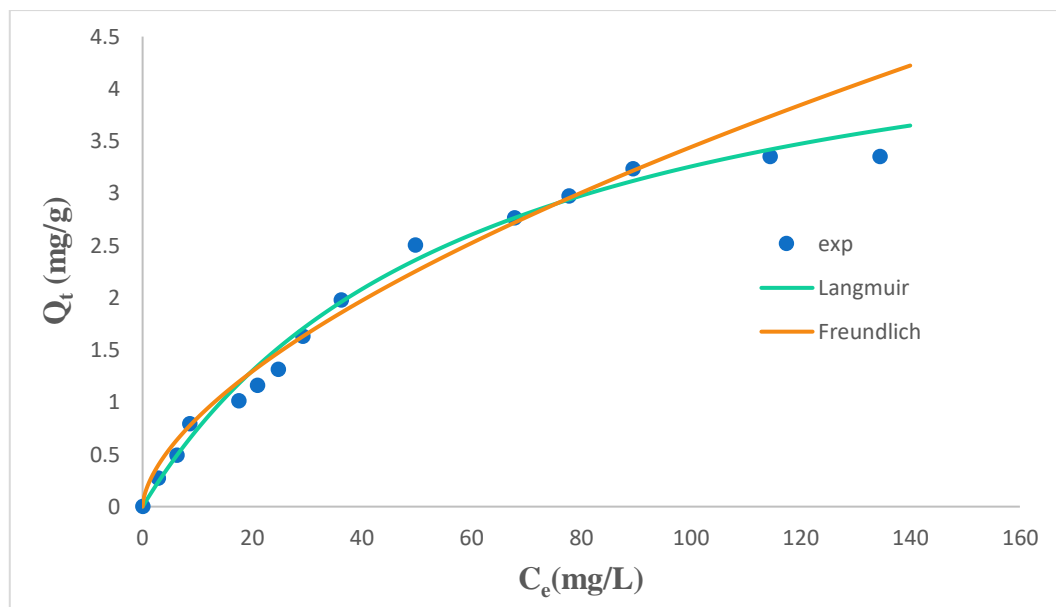


Figure 5.25 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,8g$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ C$; $w=500tr/min$).

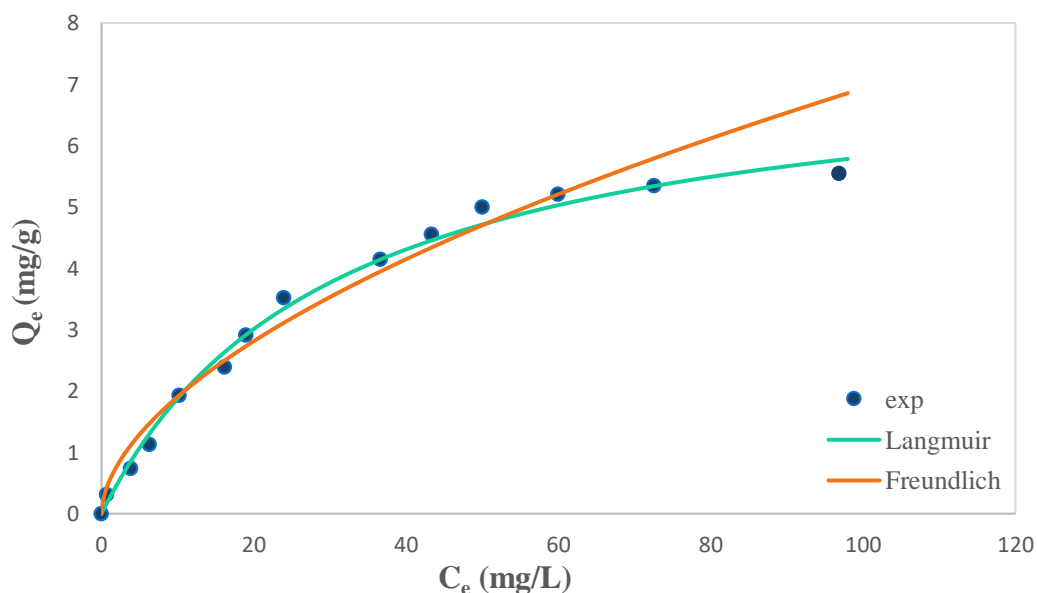


Figure 5.26 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,8g$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ C$; $w=500tr/min$).

Les paramètres obtenus par les deux modèles sont regroupés dans les tableaux 5.13 et 5.14

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Tableau 5.13 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les coquilles d'œufs naturelles.

| Modèle de Langmuir | |
|------------------------------------|--------|
| $Q_{e,exp}$ (mg/g) | 3,35 |
| $Q_{e,cal}$ (mg/g) | 5,21 |
| k_L (L/mg) | 0,016 |
| R^2 | 0,9878 |
| Modèle de Freundlich | |
| k_F (mg/g)(L/g) ^(1/n) | 0,209 |
| n | 1,64 |
| R^2 | 0,9508 |

Tableau 5.14 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour les coquilles d'œufs calcinées.

| Modèle de Langmuir | |
|------------------------------------|--------|
| $Q_{e,exp}$ (mg/g) | 5,54 |
| $Q_{e,cal}$ (mg/g) | 7,57 |
| k_L (L/mg) | 0,033 |
| R^2 | 0,9937 |
| Modèle de Freundlich | |
| k_F (mg/g)(L/g) ^(1/n) | 0,525 |
| n | 1,78 |
| R^2 | 0,9516 |

Sur la base des courbes et des coefficients de régression obtenus, le modèle de Langmuir est celui qui s'applique au mieux aux résultats expérimentaux obtenus. La quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale limite représentant un palier horizontal sur la courbe d'isotherme ce qui indique que l'adsorption est de type mono-moléculaire.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

5.2.3 Étude de l'influence de la température

L'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs a été étudiée à trois températures différentes. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 5.15.

Tableau 5.15 : Conditions opératoires pour l'étude de l'influence de la température.

| Adsorbant | Coquilles d'œufs naturelles et calcinées |
|--|---|
| Masse de l'adsorbant (g) | 0,2 et 0,8 |
| Granulométrie (µm) | 100 |
| Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) | 30 |
| Volume de la solution d'oxytétracycline (mL) | 100 |
| Temps de contact (min) | 120 |
| Température (°C) | 7 ; 18 et 22 |
| Vitesse d'agitation (tr/min)) | 500 |

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la température sur l'adsorption sont illustrés par les tableaux 5.16 et 5.17

Tableau 5.16 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité des coquilles d'œufs naturelles.

| Masse d'adsorbant (g) | 0,2 | | 0,8 | |
|-----------------------|-----------------------|------|-----------------------|------|
| Température (°C) | Q _e (mg/g) | E(%) | Q _e (mg/g) | E(%) |
| 7 | 4,09 | 26,5 | 1,25 | 32,7 |
| 18 | 3,14 | 22,4 | 1,16 | 30,7 |
| 22 | 3,09 | 20,2 | 1,11 | 29,2 |

Tableau 5.17 : Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité des coquilles d'œufs calcinées.

| Masse d'adsorbant (g) | 0,2 | | 0,8 | |
|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| Température (°C) | Q _e (mg/g) | E (%) | Q _e (mg/g) | E (%) |
| 7 | 6,24 | 40,3 | 1,89 | 49,6 |
| 18 | 5,77 | 40,1 | 1,85 | 49,1 |
| 22 | 5,69 | 37,3 | 1,84 | 48,4 |

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

A la lumière de ces résultats, nous constatons que la quantité adsorbée des deux natures de coquilles d'œufs diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats montrent bien que l'adsorption est favorisée par les faibles températures.

Les grandeurs thermodynamiques (ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0) peuvent être déterminées à partir des équations (5.1) et (5.2).

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.1)$$

$$k_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (5.2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.3)$$

Avec

k_d : la constante de distribution de l'adsorption,

R : la constante des gaz parfaits (J/mole/K),

T : la température (K),

ΔH^0 : la variation de l'enthalpie standard d'adsorption (J/mole),

ΔS^0 : la variation de l'entropie standard d'adsorption (J/mole/K),

C_0 : la concentration initiale de solution (mg/L),

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L),

ΔG^0 : la variation de l'énergie libre d'adsorption (J/mole).

Par schématisation de l'équation (5.1), nous aboutissons aux graphes des figures 5.27 à 5.30

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

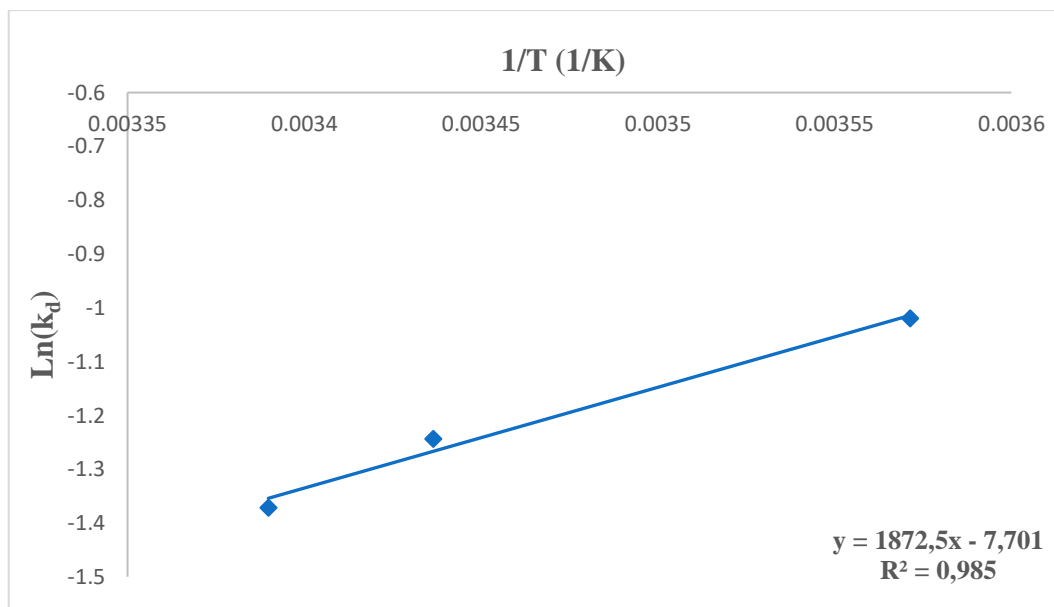


Figure 5.27 : Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,2g$; $C_0=30mg/L$; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL).

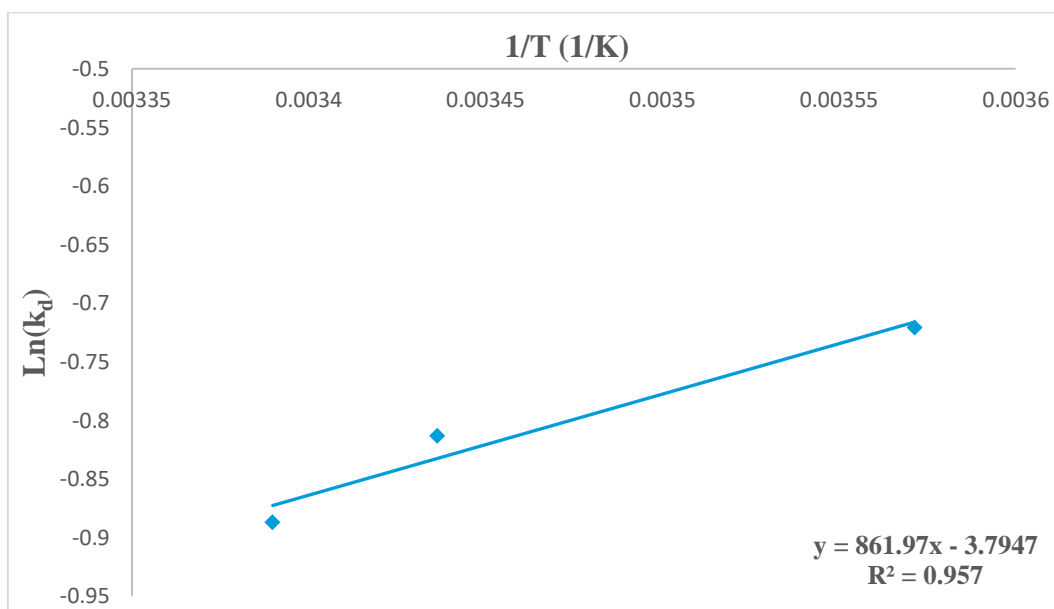


Figure 5.28 : Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles ($m=0,8g$; $C_0=30mg/L$; $V=100$ mL ; $w = 500$ tr/min).

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

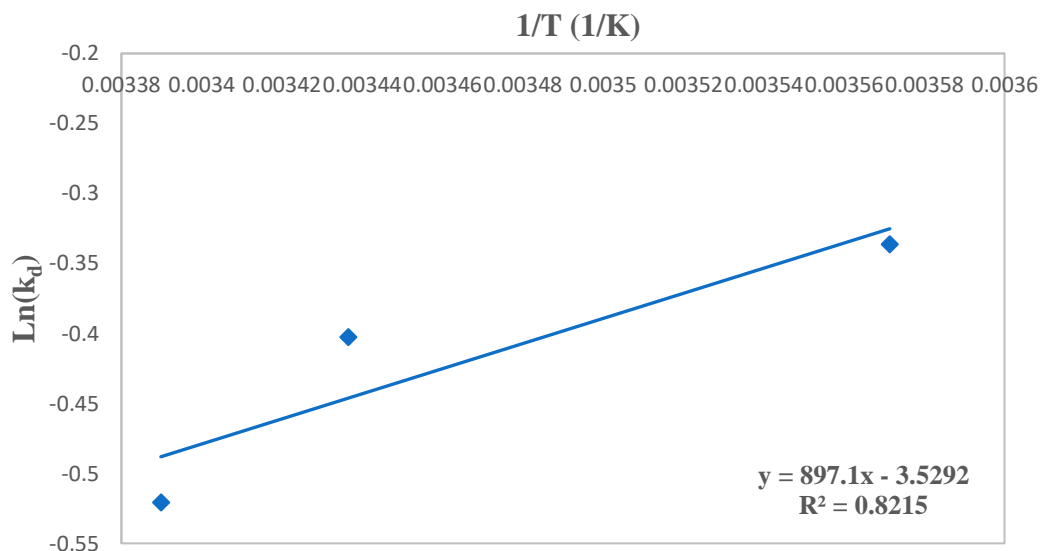


Figure 5.29 : Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,2g$; $C_0=30mg/L$; $V=100 mL$; $w = 500 tr/min$).

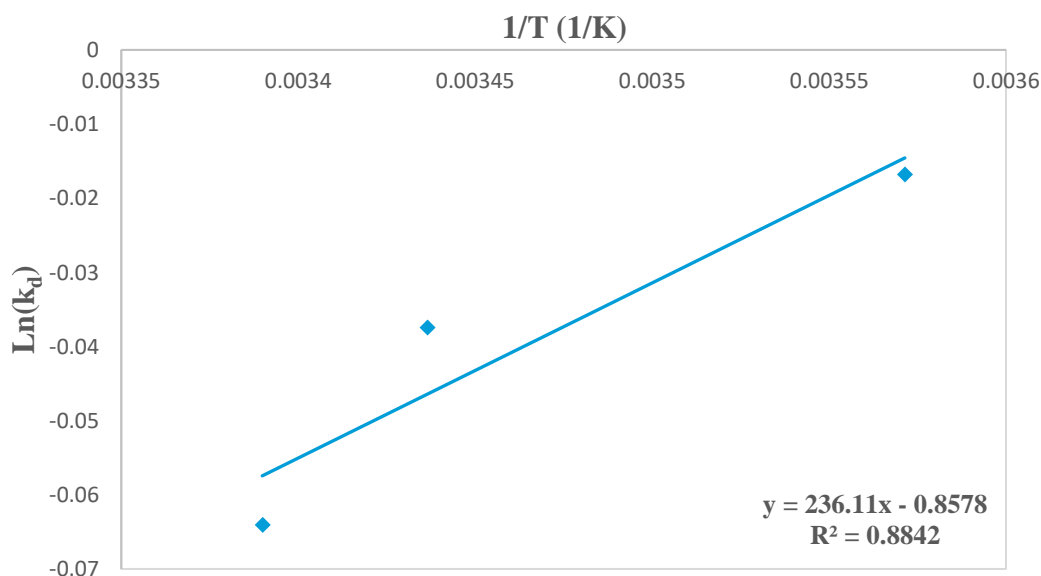


Figure 5.30 : Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées ($m=0,8g$; $C_0=30mg/L$; $V=100 mL$; $w = 500 tr/min$).

Les tableaux 5.18 et 5.19 regroupent l'ensemble des paramètres thermodynamiques pour les coquilles d'œufs naturelles et calcinées.

Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs

Tableau 5.18 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs naturelles.

| | | | | | | |
|---|----------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Masse d'adsorbant (g) | 0,2 | | | 0,8 | | |
| ΔS° (J/mole/K) | -64,0 | | | -31,5 | | |
| ΔH° (J/mole) | -15560,5 | | | -7163,0 | | |
| T (K) | 280 | 291 | 295 | 280 | 291 | 295 |
| ΔG° (J/mole) | 2359,4 | 3063,4 | 3319,4 | 1666,5 | 2013,4 | 2139,6 |

Tableau 5.19 : Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées.

| | | | | | | |
|---|---------|--------|--------|---------|-------|-------|
| Masse d'adsorbant (g) | 0,2 | | | 0,8 | | |
| ΔS° (J/mole/K) | -29,3 | | | -7,1 | | |
| ΔH° (J/mole) | -7454,9 | | | -1962,1 | | |
| T (K) | 280 | 291 | 295 | 280 | 291 | 295 |
| ΔG° (J/mole) | 756,8 | 1079,4 | 1196,8 | 33,9 | 112,3 | 140,8 |

Les valeurs négatives de l'enthalpie indiquent que le phénomène étudié est exothermique et que nous sommes en présence d'une physisorption ($\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ/mol}$). Par ailleurs, les valeurs positives de l'énergie libre de Gibbs montrent que ce processus d'adsorption est non spontané. Nous avons peut-être atteint la limite de la thermodynamique et c'est le phénomène de diffusion qui prendrait le relais. Un éventuel changement de la structure des coquilles d'œufs conduirait à un déséquilibre du système (ΔG tend vers l'infini). Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) des coquilles d'œufs avant et après adsorption de l'oxytétracycline serait souhaitable.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous avons étudié l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique présent dans l'environnement aquatique, l'oxytétracycline par un procédé employé dans le traitement des eaux, l'adsorption sur un déchet agroalimentaire, les coquilles d'œufs.

La caractérisation de ce biomatériau sous deux états (naturel et calciné) faite par plusieurs techniques d'investigation, a montré que sous l'effet de la calcination, la surface spécifique des coquilles d'œufs augmente considérablement (15,15 m²/g pour les coquilles calcinées et 8,58 m²/g pour les coquilles naturelles).

L'élimination de l'oxytétracycline en mode batch s'est faite sur la base de l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (le temps de contact, la concentration initiale en oxytétracycline, la masse d'adsorbant, la nature de l'adsorbant et la température) sur la capacité sorptionnelle des coquilles d'œufs. Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- L'activation des coquilles d'œufs par calcination contribue à l'augmentation de la vitesse d'adsorption et l'amélioration du taux d'élimination,
- La cinétique est rapide pour les deux concentrations initiales en polluant et les deux masses utilisées,
- L'équilibre est atteint rapidement et la quantité adsorbée est plus importante quand la solution est plus concentrée,
- Le taux d'élimination dépend de la masse d'adsorbant. Celui-ci est plus important quand la masse d'adsorbant est plus grande,
- Le modèle de pseudo-premier ordre est le plus adapté pour représenter le phénomène d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs naturelles et calcinées,
- Les isothermes obtenues sont de type I et suivent le modèle de Langmuir,
- L'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption

Cette étude a montré que l'utilisation des coquilles d'œufs comme adsorbant peut être une alternative très prometteuse pour le traitement des eaux chargées en polluants pharmaceutiques à faibles concentrations du fait de leurs caractéristiques sorptionnelles et de l'abondance de ce déchet agroalimentaire en Algérie.

Pour compléter cette étude, il serait souhaitable de se pencher sur l'influence du pH du milieu réactionnel, sur la vitesse d'agitation, sur le mode d'activation et sur l'utilisation des coquilles

Conclusion générale

avec leurs membranes. Cependant, ces essais mériteraient d'être accompagnés par des techniques de caractérisations plus fines telles que le MEB, l'analyse chimique et BET....

Références Bibliographiques

A

- ACIA (2006). Site Internet officiel de l'Agence Canadienne d'Inspection des Aliments, <http://www.inspection.gc.ca/english/anima/feebet/mib/drguse1e.shtml>. Consulté le 12 février 2006
- AHI (Animal Health Institute) (2005) www.ahi.org/documents/antibioticuse2003.pdf
- Ahmad R., Kumar R., Haseeb S., Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 5, 353–359, doi:10.1016/j.arabjc.2010.09.003
- Addamo M., Augugliaro V., Di Paola A., Garcia-Lopez E., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *J Appl Electrochem*, 2005, 35:765–774
- Akazdam S., Chafi M., Yassine W., Sebbahi L., Gourich B., Barka N., Decolourization of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on NaOH Treated Eggshells: Batch and Fixed Bed Column Study using Response Surface Methodology. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017, Volume 8, Issue 3, Page 784-800
- Albert A., Rees T., Avidity of the tetracycline for the caption of metals. *Nature*, Volume 177, pp. 433-434, (1956).
- Alexy R., Kumpel T., Kummerer K., Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. *Chemosphere*, 2004, vol. 57, no 6, p. 505-512.
- Ali S.L., Tetracycline Hydrochloride. *Analytical profiles of drug substances*, 1984, Vol. 13, pp. 597-653.
- Andrejak, M., Laurans, G. et Orfila, J. Tetracyclines : pharmacology, microbiological data, current indications and complications. *La Revue du praticien*, 1988, 38(8), pp. 477-485.
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 2003, 50, 1319-1330.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today*, 1999, 53:51–59

Références Bibliographiques

- Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I., Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J Chem Technol Biotechnol*, 2009, 84:1747–1755
- Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J. Chemosphere*, 2002, 48, 1081–1088.

B

- Batt A.L., Bruce I.B., Aga D.S., Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environmental Pollution*, sous presse, 2005.
- Bautitz I.R., Nogueira R.F.P., Degradation of tetracycline by photo-Fenton process- Solar irradiation and matrix effects. *J Photochem Photobiol*, 2007, A 187:33–39
- Beausse J., Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, vol. 23, no 10-11, p. 753-761.
- Bhaumik R., Mondal N.K., Das B., Roy P., Pal K.C., Das C., Banerjee A., Datta J.K., Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. ISSN: 0973-4945;CODEN ECJHAO *E-Journal of Chemistry* 2012, 9(3),1457-1480
- BIAM, Banque d'information automatisée sur les médicaments. Site Internet officiel de la BIAM, <http://www.biam2.org>. Consulté le 6 février 2006.
- Birkett J.W., Lester J.N., Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. IWA Publishing, Lewis Publishers, London, 2003, 295p.
- Bisson M., Strub M.P., Ferrieres C., Gabarda-Oliva D., Characterization by both analytical and genotoxicological approaches of the gas effluents and clinkers produced by a specific incinerator for infectious wastes during the incineration of cytostatic drugs. *Toxicol Lett*, 2007, 172S, S 112-113.
- Bjerselius R., Lundstedt-Enkel K., Olsén H., Mayer I., Dimberg K., Male goldfish reproductive behaviour and physiology are severely affected by exogenous exposure to 17 β -estradiol. *Aquatic Toxicology*, 2001, 53, 139-152.
- Borhade A.V., Kale A.S., Calcined eggshell as a cost effective material for removal of dyes from aqueous solution, *Appl Water Sci* (2017) 7:4255–4268 <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0558-9>

Références Bibliographiques

- Boxall A.B.A., Johnson P., Smith E.J., Sinclair C.J., Stutt E., Levy L.S., Uptake of veterinary medicines from soils into plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, Vol. 54, No. 6, pp. 2288-2297.
- Boxall A.B.A., Koplín D.W., Halling-Sorensen B., Tolls J., Are veterinary medicines causing environmental risks. *Environmental Science and Technology*, 2003, Vol. 37, No. 15, pp. 286A-294A.
- Boxall A.B., Blackwell P., Cavallo R., Kay P., Tolls J., The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems, *Toxicol Lett*, 2002, 131, 19-28
- Braham R.J., Harris A.T., Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(19):8890–8905
- Brunauer S., Emmett P.H., and Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).

C

- Cabello F., Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology*, 2006, p. 1137–1144.
- Carrino D. A., Dennis J.E., Wu T.M., Arias J.L., Fernandez M.S., Rodriguez J.P., Fink D.J., Heuer A.H., Caplan A.I., The avian eggshell extracellular matrix as a model for biomineralization, *Connective Tissue Research*, 1996, 35 (1-4): 325-9
- Carvalho J., Ribeiro A., Araújo J., Castro F., Technical Aspects of Adsorption Process onto an Innovative Eggshell-Derived Low-Cost Adsorbent. *Materials Science Forum*, 2013, Vols 730-732, pp 648-652; doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.648
- Ceçen F., Aktas O., *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*. Wiley-VCH, 2012.
- Chaine C., Article intitulé Antibiotique, [en ligne]. [consulté en Avril 2017]. Disponible sur <<http://www.docteurcllic.com/traitement/antibiotiques.aspx>>, (2015).
- Chen Y., Li H., Wang Z., Tao T., Wei D., Hu C., Photolysis of chlortetracycline in aqueous solution: kinetics, toxicity and products. *J Environ Sci*, 2012, 24:254–260
- Chen G., Zhao L., Dong Y., Oxidative degradation kinetics and products of chlortetracycline by manganese dioxide. *J Hazard Mater*, 2011, 193:128–138

Références Bibliographiques

- Chen F., Yang X, Mak H.K.C., Chan D.W.T., Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: a brief literature overview. *Build Environ*, 2010, 45:1747–1754
- Chen W.R., Huang C.H., Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere*, 2010, 79:779–785
- Chitour C E., *Physico-chimie des surfaces*. Volume II Ed. OPU, 1992, Alger.
- Choi K.J., Kim S.G., Kim SH., Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *J Hazard Mater*, 2008, 151:38–43
- Chojnacka K., Biosorption of Cr(III) ions by eggshells, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B121, 167–173
- Chong M.N., Jin B., Laera G., Saint CP., Evaluating the photodegradation of carbamazepine in a sequential batch photoreactor system: impacts of effluent organic matter and inorganic ions. *Chem Eng*, 2011, J 174(2–3):595–602
- Chopra I. et Roberts, M., Tetracycline antibiotics: Mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* , 2001, 65(2), pp. 232-260.
- Chopra I., Hawkey P.M., Hinton M., Tetracyclines, molecular and clinical aspects. *J Antimicrobiol*, 1992, 29:245–277
- Chowdhury S., Sagnik., Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution by Adsorption onto Eggshells: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Artificial Neural Network Modeling. *Waste Biomass Valor*, 2012, DOI 10.1007/s12649-012-9139-1
- Chowdhury S., and Das P., Utilization of a Domestic Waste—Eggshells for Removal of Hazardous Malachite Green from Aqueous Solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2011, Vol.00, No.00, DOI 10.1002/ep
- Chowdhury S.D., Shell membrane system in relation to lathrogen toxicity and copper deficiency, *Worlds Poultry Science Journal*, 1990, 46 153-169
- Chraibi S., Moussout H., Boukhelifi F., Ahlafi H. and Alami M., Utilization of Calcined Eggshell Waste as an Adsorbent for the Removal of Phenol from Aqueous Solution. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2016, 6,132-146.

Références Bibliographiques

- Christmas R.B., Harms R.H., Utilization of Egg Shells and Phosphoric Acid as a Source of Phosphorus and Calcium in the Diet of White Leghorn Cockerels, *Poultry Science*, Volume 55, Issue 1, 1 January 1976, Pages 264–267, <https://doi.org/10.3382/ps.0550264>
- Christian T., Schneider R.J., Färber H.A., Skutlarek D., Meyer M.T., Goldbach H.E., Determination of Antibiotic Residues in Manure, Soil, and Surface Waters. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 31 (2003) 1, 36–44. DOI : 10.1002/aheh.200390014
- Creanga M.C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique): thèse de doctorat. institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- Crisafully R., Milhome M.A.L., Rivelino M., Cavalcante R.M., Silveira E.R., Keukeleire D.D., Nascimento R.F., Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour Technol*, 2008, 99:4515–4519
- François C., L'Oxytetracycline et l'association Trimethoprim – Sulfadiazine en Tant qu'alternatives à l'emploi de l'Erythromycine en éclosion, effets indésirables et toxiques, Ecole Nationale Vétérinaire de Nantes, 2003, p 113.

D

- Daghrir R., et Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, Vol. 11, No. 3, pp.209-227, DOI 10.1007/s10311-013-0404-8
- Daghrir R, Drogui P, Ka I, El Khakani MA., Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *J Hazard Mater*, 2012,a, 199–200:15–24
- Daghrir R., Drogui P., Robert D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Photochem Photobiol*, 2012,b, A 238:41–52
- Damgaard I.N., Main K.M., Toppari J., Skakkebaek N.E., Impact of exposure to endocrine disrupters in utero and childhood on adult reproduction. *Best practice & research clinical endocrinology*, 2002, 16, 289-309.
- Daughton C.G and Ternes T.A, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 107, Supplement 6 (Dec, 1999), pp. 907-938

Références Bibliographiques

- Deblonde T., Cossu-Leguille C., and Hartemann P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int J Hyg Envir Heal*, 2011, 214:442-8.
- Defarges T.M., Guerbet M., Massol J., Impact des médicaments sur l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication, *Thérapie*, 2011, 66 (4): 335–340 DOI: 10.2515/therapie/2011040
- Delépée R., Devenir dans l'environnement de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003.
- Dennis J.E., Xiao S.Q., Agarwal M., Fink D.J., Heuer A.H., Caplan A.I., Microstructure of matrix and mineral components of eggshells from white leghorn chickens (*Gallus gallus*). *Journal of Morphology*, 1996, 228 (3): 287-306
- Derksen J.G.M., Milieueffecten van Humane Geneesmiddelen. Aanwezigheid en risico's. RIZA/RIWA-rapport 2000.051; Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, Lelystad, The Netherlands, 2000
- Desjardins R., *Le traitement des eaux 2ème édition revue*. Édition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).
- Diaz-cruz M.S., Lopez de alda M. J., Barcelo D., Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, vol. 22, no 6, p. 340-351.
- Doi A.M., Stoskopf M.K., The Kinetics of Oxytetracycline Degradation in Deionized Water under Varying Temperature, pH, Light, Substrate, and Organic Matter. *Journal of Aquatic Animal Health*, 2000, Vol. 12, pp. 246-253.

E

- EL Azzouzi M., Kinetics of photochemical degradation of imazapyr in aqueous solution, *Fresenius Environmental Bulletin*, 1999, 8(11):709-717
- Elkady M.F., Ibrahim A.M., Abd El-Latif M.M., Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 2011, 278, 412-423

F

- Farré M.L., Pérez S., Kantiani L., Barceló D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment (2008). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27, 991-1007.
- Farré M., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M, Barceló D., 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*, 2001, 938, 187-197.
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater : current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, Vol. 399, pp. 251-275.
- Feng N.-c. et Guo X.-y., 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, Volume 22, p. 1224–1231.
- Fent K., Weston A.A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals (2006). *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122–159. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009
- Fenet G.E., Pillon H., Rosain D., Balaguer P., Casellas C., Substances entrant dans la formulation de cosmétiques et perturbation endocrine, *Environ Risques Santé*, 2006, 5, 275-279
- Fernandez, M. S., Araya M., Arias J.L. Eggshells are shaped by a precise spatiotemporal arrangement of sequentially deposited macromolecules, *Matrix Biology*, 1997, 16 (1): 13-20.
- Ferreira C.S.G., Nunes B.A., Henriques-Almeida J.M.d.M., Guilhermino L., Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67, 452-458.
- Fleming A., On the antibacterial action of cultures of a *Penicillium*, with special reference to their use on the isolation of *B.influenzae*, *British Journal of Experimental Pathology*, 1929, 10, p226-236.

Références Bibliographiques

- Freundlich H., Capillary and colloid chemistry, Journal of the Society of Chemical Industry, 1926, 45(44):797-798, DOI: 10.1002/jctb.5000454407
- Freundlich H., Over the adsorption in solution, Z PhysChem, 1906, 57(A), 385).

G

- Gao P., Ding Y., Li H., Xagorarakis I., Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: mass balance and removal processes. Chemosphere, 2012, 88:17–24.
- Giles C. H., McEwan T. H., Nakhwa S. N. & Smith D., Studies in adsorption Part XI. A system of classification adsorption isotherms and its use in diagnosis of actifs, adsorption mechanisms and in measurement of specific, surface areas of solids. J. chem. Soc, 1960, 3973-3993.
- Gobel A., Jossa A., Kellera E. , Aldera A.C , McArdeella C.A , Ternes T., Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment (2005). Water Research 39 (2005) 3139–3152. DOI : 10.1016/j.watres.2005.05.031.
- Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., Review of electroassisted methods for water purification. Desalination, 1998, 155: 285–294
- Gunten U., Ozonation of drinking water: part I, oxidation kinetics and product formation. Water Res, 2003, 37:1443–1467
- Gurdeep R., Surface Chemistry. GOEL Publishing House, 2002. 172p.

H

- Haguenoer J.M., « Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique ? », Santé Publique 2010/3 (Vol. 22), p. 325-342. DOI 10.3917/spub.103.0325
- Halling-Sorensen B., Baloda S.B., Andersen J.S., Jensen L.B., Sengelov G., Agerso Y., Bacterial antibiotic resistance levels in danish farmland as a result of treatment with pig manure slurry, Environ Int, 2003, 28, 587-595
- Halling-Sorensen B, Sengelov G, Tjornelund J., Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant Bacteria. Arch Environ Con Tox, 2002, 42:263–271
- Halling-Sorensen B., Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. Chemosphere, 2000, 40:731–739

Références Bibliographiques

- Halling-Sorensen J., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Liitzhofl. H.C and Jorgensen. S.E, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review; Chemosphere 1998, Vol. 36, No.2, pp. 357-393, PII: S0045-6535(97)00354-8
- Hanson M.L., Knapp C.W., Graham D.W., Field assesement of oxytetracycline exposure to the fresh water macrophytes *Egeria Dansa Planch* and *Ceratophyllum Demersum L*, *Environnemental Pollution*, 2006, Vol 141, No, 3 pp 434-442
- Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, 2002, 131 (1-2): 5-17.
- Heit G., Neuner A., Saugy P.Y., Braun A.M., Vacuum-UV (172 nm) actinometry- the quantum yield of the photolysis of water. *J Phys Chem A*, 1998, 102:5551–5561
- Ho J-H., Yi-Ning Y., Hui-Wen W., Sok K.K., Yieng-How C., Chi-Fa C., Removal of Nickel and Silver Ions Using Eggshells with Membrane, Eggshell Membrane, and Eggshells; *Food Science and Technology Research*, 2014, 20 (2), 337_343, doi: 10.3136/fstr.20.337
- Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999, Vol. 34, No. 5, pp. 451-465.
- Homem V., Santos L., Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manag*, 2011, 92:2304–2347
- Hu X., Zhou Q., Luo Y., Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environ Pollut* 158:2992–2998
- Hui-zhu W, Yi L, Wen-qing X, Qi-xing Z, Bao-hua T, Yuan-yuan W., Ecotoxic effects of tetracycline and chlortetracycline on aquatic organisms. *J Agro Environ Sci*, 2008. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-NHBH200804048.htm

I

- Ipeaiyeda A.R., Tesi G.O., Sorption and Desorption Studies on Toxic Metals From Brewery Effluent Using Eggshell as Adsorbent, *Advances in Natural Science*, 2014, Vol. 7, No. 2, 2014, pp. 15-24, DOI: 10.3968/5394

J

- Jeong J., Song W., Cooper W.J., Jung J., Greaves J., Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*, 2010, 78(5): 533–540
- Ji K., Kim S., Han S., Seo J., Lee S., Park Y., Choi K., Kho Y-L., Kim P-G., Park J., Choi K. Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe?. *Ecotoxicology*, 2012 , vol. 21, pp. 2031-2050.
- Jia A., Xiao Y., Hu J., Asami M., et Kunikane S. Simultaneous determination of tetracyclines and their degradation products in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009, Vol. 1216, No. 22, pp. 4655-4662.
- Jiao S., Zheng S., Yin D., Wang L., Chen L., Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere*, 2008, 73:377–382
- Jonchere V., Rehault-Godbert S., Hennequet-Antier C., Cabau C., Sibut V., Cogburn L.A., Nys Y., Gautron Y., Gene expression profiling to identify eggshell proteins involved in physical defense of the chicken egg. *BMC Genomics*, 2010, 11 57
- Jordan A., et Frank H. Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HCF/HCFCs. *Environ Sci Technol*, 1999, 33,522-527.

K

- Kannan, N., Sundaram, M. M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. *Dyes and Pigments*, 2001, 51, 25-40.
- Karthikeyan K.G., Meyer M.T., Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Sci Total Environ*, 2006, 361:196–207
- Kiil, S., Dam-Johansen, K., Controlled drug delivery from swellable hydroxypropy methylcellulose matrices: model-based analysis of observed radial front movements. *J. of Controlled Release*, 2003, 90, 1-21.

Références Bibliographiques

- Kim I., Tanaka H., Photodegradation characteristics of PPCPS in water with UV treatment. *Environ Inter*, 2009, 35:793–802
- Kim S.C., Carlson K., Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS (2007). *Anal Bioanal Chem* 387: 1301–1315 DOI 10.1007/s00216-006-0613-0
- Knappe D.R.U., Snoeyink V.L., Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon - Rapport final pour la Compagnie Générale des Eaux: 229, 1995.
- Kohn K., Mediation of divalent metal ions in the binding of tetracycline to macromolecules.. *Nature*, 1961, Volume 191, pp. 1156-1158.
- Kolar B., Arnus L., Jeretin B., Gutmaher A., Drobne D., et Durjava M.K. The toxic effect of oxytetracycline and trimethoprim in the aquatic Environment. *Chemosphere*, 2014.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., Pharmaceuticals, hormones and organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000 : a national reconnaissance, *Environ Sci Technol*, 2002, 36, 1202-1211
- Kosutic K., Dolar D., Asperger D., Kunst B., Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Sep Purif Technol*, 2007, 53:244–249
- Koyuncu I., Arikan O.A., Wiesner M.R., Rice C., Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *J Membr Sci*, 2008, 309:94–101
- Kummerer K., Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I (2009). *Chemosphere* 75 (2009) 417–434. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086
- Kummerer K., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere*, 2001, vol. 45, no 6-7, p. 957-969.
- Kuśmierk K., Idźkiewicz P., Świątkowski A., Dąbek L., Adsorptive removal of pentachlorophenol from aqueous solutions using powdered eggshell, *Archives of Environmental Protection*, 2017, Vol. 43 no. 3 pp. 10–16, DOI 10.1515/aep-2017-0029
- Krzysztof K., Idźkiewicz P., Świątkowski A., Dąbek L.; Adsorptive removal of pentachlorophenol from aqueous solutions using powdered eggshell. *Archives of*

Références Bibliographiques

Environmental Protection (2017). Vol. 43 no. 3 pp. 10–16; DOI 10.1515/aep-2017-0029

L

- Lagergren S. Z., Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Vol. 24, No. 4, pp. 1-39, 1898.
- Leary R., Westwood A., Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 2011, 49:741–772
- Lee H., Lee E., Lee C.H., Lee K., Degradation of chlortetracycline and bacterial disinfection in livestock wastewater by ozone based advanced oxidation. *J Ind Eng Chem*, 2011, 17:468–473
- Lemaire E.F, Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C₆ sur la zéolithe ZSM-5 : influence de la transition de phase monoclinique-orthorhombique dumatériau poreux sur le processus d'adsorption, (2004), p 198
- Li K., Yediler A., Yang M., Schulte-Hostede S., Wong M.H., Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere*, 2008, 72:473–478
- Li S.Z., Li X.Y., Wang D.Z., Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Sep Purif Technol*, 2004, 34:109–114
- Lim L.B., Priyantha N., Tennakoon D. Breadnut peel as a highly effective low-cost biosorbent for methylene blue: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies (2013). *Arabian Journal of Chemistry*.
- Linden G., Lorient D., Biochimie agro-industrielle . pp 368. Masson, Paris. 1994
- Lishman L., Smyth S.A., Sarafin K., Kleywegt S., Toito J., Peart T., Lee B., Servos M., Beland M., Seto P., Occurence and reduction of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada, *Sci Total Environ*, 2006, 367, 544-558
- Liu B., Yuming H., Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel biosorbent for adsorption and detoxification of Cr (VI) from water. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 17413 DOI: 10.1039/c1jm12329g

Références Bibliographiques

- Liu C., Fua D., Lia H., Behaviour of multi-component mixtures of tetracyclines when degraded by photoelectrocatalytic and electrocatalytic technologies. *Environ Technol*, 2012 (United Kingdom) 33:791–799
- Liu F., Ying G.G., Tao R., Zhao J.L., Yang J.F., Zhao L.F., Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. *Environ Pollut*, 2009, 157:1636–1642
- Lopez Penalver J.J, Gomez Pacheco C.V., Sanchez Polo M., Utrilla J.R., Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation. *J Chem Technol Biot*, 2012, doi:10.1002/jctb.3946
- Luo Y., Xu L., Rysz M., Wang Y., Zhang H., Alvarez P.J.J., Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China. *Environ Sci Technol*, 2011, 45:1827–1833

M

- Mao Y., Mingming S., Yanfang F., Xu L., Schwab A.P., Jinzhong W., Manqiang L., Da T., Kuan L., Jun Wu J., and Xin J., Calcined eggshell waste for mitigating soil antibiotic resistant bacteria/gene dissemination and accumulation in bell pepper, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64(27), 2016, DOI: 10.1021/acs.jafc.6b00866
- Marquardt D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 1963, Vol. 11, No.2, pp. 431-441.
- Martinez J. L., Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental pollution*, 2009, pp. 2893-2902.
- Martinez-Huitle C.A., Ferro S., Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem Soc Rev*, 2006, 35:1324–1340
- Mekaoui M., Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- Mendes J.J., The endocrine disrupters: a major medical challenge. *Food and Chemical Toxicology*, 2002, 40, 781-788.

Références Bibliographiques

- Metcalfe C., Miao X.S., Hua W., Letcher R., Servos M., Pharmaceuticals in the canadian environment. In: Kummerer, K. (Ed.), Second edition, Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks, Springer-Verlag, Berlin, 2004, p. 67-90.
- MEEDEM, Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées. http://www.bulletin-officiel.developpementdurable.gouv.fr/fiches/BO201021/met_20100021_0100_0021.pdf
- Miyata M., Ihara I., Yoshid G., Toyod K., Umetsu K. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/TiO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry. *Water Sci Technol*, 2011, 63:456–461
- Mojica E-R.E., et Aga D.S, Antibiotics Pollution in Soil and Water: Potential Ecological and Human Health Issues. pp. 97-108, Elsevier, 2011.
- Mompelat S., Le Bot B., Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water (2009). *Environment International*, 35, 803-814.

N

- Ndong Ekorezock J. Contrôle de qualité de l'oxytétracycline injectable à usage vétérinaire disponible au Mali. Thèse de doctorat d'état en Pharmacie, Mali. 91 p., (2006).
- Nys Y., Nau F., Guérin-Dubiard C., Baron F., Thapon J.L., Structure et formation de l'oeuf. In : Science et technologie de l'oeuf et des ovoproduits, (Eds). Editions Tec et Doc Lavoisier, Paris, France, 1, chap 5, 161-249. Science et technologie de l'oeuf et des ovoproduits, Lavoisier. Paris, 2010.
- Nys Y., Gautron J., Garcia-Ruiz J.M., Hincke M.T., Avian eggshell mineralization: Biochemical and functional characterization of matrix proteins. *C. R. Palevol*, 2004, 3, 549- 562.
- Nys Y., Gautron J., McKee M.D., Garcia-Ruiz J.M., Hincke M., Biochemical and functional characterization of eggshell matrix proteins in hens. *World's Poult. Sci. J.*, 2001, 57:401-413.
- Nys Y., Hincke M.T., Arias J.L., Garcia-Ruiz J.M., Solomon S.E., Avian eggshell mineralization. *Poult. Avian Biol. Rev.*, 10, 143-166. eggshell mineralization, *Poultry and Avian Biology Reviews*, 1999, 10 (3): 143-166

Références Bibliographiques

- Nys Y., Zawadzki J., Gautron J., Mills A.D., Whitening of brown-shelled eggs: Mineral composition of uterine fluid and rate of protoporphyrin deposition. *Poult. Sci.*, 70, 1236-1245. mineral composition of uterine fluid and rate of protoporphyrin deposition, *Poultry Science*, 1991, 70 (5): 1236-45

O

- Oke I.A., Olarinoye N.O., Adewusi S.R.A., Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. *Adsorption*, 2008, 14: 73–83, DOI 10.1007/s10450-007-9047-z
- Oliveira R., McDonough S., Ladewig J.C.L., Soares A.M.V.M., Nogueira A.J.A., Domingues I. Effects of oxytetracycline and amoxicillin on development and biomarkers activities of zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2013, Vol. 36, No. 3, pp. 903-912.
- Olivier B, Statut des médicaments non utilisés (MNU) : Examen des perspectives d'évolution des rejets médicaux. 50 p. Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique, Rennes (2003)
- Onal A., Overview on liquid chromatographic analysis of tetracycline residues in food matrices. *Food Chem*, 2011, 127:197–203

P

- Palominos R.A., Mondaca M.A., Giraldo A., Penuela G., Pérez-Moya M., Mansilla H.D., Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catal Today*, 2009, 144:100–105
- Pan X., Qiang Z., Ben W., Chen M., Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China. *Chemosphere*, 2011, 84:695–700
- Panagiotou E., Kafa N., Koutsokeras L., Kouis P., Nikolaou P., Constantinides G., Vyrides I., Turning calcined waste eggshells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water, *Journal of Cleaner Production*, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.014.
- Panizza M., Cerisola G., Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ Sci Technol*, 2004, 38:5470–5475

Références Bibliographiques

- Pedersen J.A., Soliman M., Suffet I.H., Human pharmaceuticals, hormones and personal care product ingredients in runoff from agricultural fields irrigated with treated wastewater, *J Agric Food Chem*, 2005, 53, 1625-1632
- Pépin Jean-Michel. Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Université de Sherbrook, Canada 2006. 66 p.
- Pettinato M., Chakraborty S., Arafat H.A., Calabro V., Eggshell: A green adsorbent for heavy metal removal in an MBR system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015.
- Pramanpol N. and N. Nitayapat., Adsorption of reactive dye by eggshell and its membrane. *Kasetsat J.: Nat. Sci.*, 2006, 40: 192-197.
- Putra E.K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., et Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 2009, Vol. 43, No. 9, pp. 2419-2430.

R

- Rachidi M.H., Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- Radjenovic J., Petrovic M., Ventura F., Barcelo D., Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res*, 2008, 42:3601–3610
- Rais A., Kumar R., Haseeb S.; Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 5, 353–359
- Rajeshwar K., Ibanez J., Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, San Diego, 1997
- Rehault S., Anton M., Nau F., Gautron J., Nys Y., Biological activities of the egg, *INRA Productions Animales*, 2007, 20 (4): 337-347
- Revue Française des Laboratoires, n°23, février 1992, p.101 à 106.
- Richter C.A., Birnbaum L.S., Farabollini F., Newbold R.R., Rubin B.S., Talsness C.E., Vandenberg J.G., Walser-Kuntz D.R., vom Saal F.S., In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. *Reproductive Toxicology*, 2007, 24, 199-224.

Références Bibliographiques

- Romanoff A.L., Study of the physical properties of the hen' eggshell in relation to the functional shell-secretory glands. *Biol. Bull.*, 1929, 56:351-356.
- Romanoff A.L., Romanoff A. J., *The avian egg*. New York, Wiley, 1949.
- Rossi A., Alves V.A., Da Silva L.A., Oliveira M.A., Assis D.O.S, Santos F.A., De Miranda R.R.S., Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO₂ electrode. *J Appl Electrochem*, 2009, 39:329–337
- Russo J., Hasan Lareef M., Tahin Q., Hu Y., Slater C., Ao X., Russo I.H., 17β-Estradiol is carcinogenic in human breast epithelial cells. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2002, 80, 149-162.
- Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S., *Pressure swing adsorption* VCH publishers, New York (1994).

S

- Saha P., Chowdhury S., Gupta S., Kumar I., Insight into adsorption equilibrium kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chem. Eng. J*, 2010, 165, 874–882.
- Sarmah A.K., Meyer M.T., Boxall ABA, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 2006, 65:725–759 Sczesny S, Nau
- Sauveur B., *Reproduction des volailles et production d'oeufs*. INRA Editions, Paris, France, 1988, 470p.
- Schaafsma A, Pakan I, Hofstede G.J, Muskiet F.A., Van Der Veer E., De Vries PJ. Mineral, amino acid, and hormonal composition of chicken eggshell powder and the evaluation of its use in human nutrition, *Poult Sci*. 2000 Dec;79(12):1833-8, DOI: 10.1093/ps/79.12.1833
- Schmidt L.J., Gaikowski M.P., Gingerich W.J., Dawson V.K., et Schreier T.M. An Environmental Assessment of the Proposed Use of Oxytetracycline-Medicated Feed in Freshwater Aquaculture. FDA, 2007
- Schnell S., Bols N.C., Barata C., Porte C., Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTLW1. *Aquatic Toxicology*, 2009, 93, 244-252.

Références Bibliographiques

- Schwartzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., von Gunten U., Wehrli B., The challenge of micropollutants in aquatic systems, *Science*, 2006, 313, 1072- 108.
- Sethupathi S., Yap C.K., Leong L.K., Yamuna M., Mohamed Jaber K.B., Nurshasabila I., Preliminary study of sulfur dioxide removal using calcined egg shell, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2017, Vol 21 No 3: 719 – 725 DOI: <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2103-21>
- Seveno N.A., Kallifidas D., Smalla K., Van Elsas J.D., Collard J.M., Karagouni A.D., Wellington E.M.H., Occurrence and reservoirs of antibiotic resistance genes in the environment, *Rev Med Microbiol*, 2002,13,15-27
- Shajoun J., Shourong Z., Daqiang Y., Lianhong W., Liangyan C., Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *J Environ Sci*, 2008, 20:806–813
- Shelver W.L., Hakk H., Larsen G.L., DeSutter T.M., Casey F.X.M., Development of an ultra-high-pressure liquid chromatography– tandem mass spectrometry multi-residue sulfonamide method and its application to water, manure slurry, and soils from swine rearing facilities. *J Chromatogr A*, 2010, 1217:1273–1282
- Silva J.P., Sousa S., Rodrigues J., Antunes H., Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, 2004, Volume 40, p. 309.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, 57: 603-619.
- Slimani R., El Ouahabi I., Abidi F., El Haddad M., Regti A., Laamari R., El Antri R., Lazar S., Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: Thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013.
- Snoeyink V.L., et Summers R.S. Adsorption of organic compounds in water quality an treatment, 5 th edition. McGraw-Hill, 1999.
- Solomon S.E., Egg and egg quality. Wolfe Publishing Ltd, London. Thompson B.K., Hamilton R.M.G. (Eds). Wolfe Publishing Ltd, Londres, UK, 1991, 149p.

Références Bibliographiques

- Spahn H., Schluder E. U., The Scale-Up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests II. *Chem. Eng. Sci.*, 1975, 30, 539-548.
- Spongberg A.L., Witter J.D., Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Sci Total Environ*, 2008, 397:148–157
- Stadelman W.J., Eggs and egg products. In: Francis, F.J. (Ed.), *Encyclopedia of Food Science and Technology*, second ed. John Wiley & Sons, New York, 2000, pp. 593–599.
- Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., O'Block S.T., Branson D.R. , Harris L.R., Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities. *Chemosphere*, 2000, 40, 521-525.

T

- Tacon A.G.J., Utilisation of chick hatchery waste: The nutritional characteristics of day-old chicks and eggshells. *Agric. Wastes*, 1982, 4, 335–343.
- Thiele-Bruhn S. Aust M.O., Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil, *Arch Environ Contam Toxicol*, 2004, 47, 31-39
- Tolls J., Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental Science & Technology*, 2001, vol. 35, no 17, p. 3397-3406.
- Travel A., Nys Y., Lopes E., Facteurs physiologiques et environnementaux influençant la qualité de l'œuf. *Inra Prod. Anim.*, 2010, 23, 155-166.
- Tsai S-J., Cheng S., Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catal Today*, 1997, 33(1–3):227–237
- Tsai W.T., Yang J.M., Lai C.W., Cheng Y.H., Lin C.C., Yeh C.W., Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresource Technology*, 2005, 97, pp. 488–493.
- Tyler C., Moore D., Types of damage caused by various crushing methods used for measuring eggshell strength. *Br. Poult. Sci.*, 1965, 6:175-182.
- Tyler C., Geake R. H., A direct comparison of certain cracking and crushing methods used for measuring shell strength. *Br. Poult. Sci.*, 1964, 5: 37-43.

Références Bibliographiques

U

- Urano K., et Tachikawa H. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.2. Adsorption rates and breakthrough curves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991, Vol. 30, No. 8, pp. 1879-1899.
- USEPA, Environmental Protection Agency des États-Unis, Évaluation des risques pour la santé humaine de la contamination des métaux par la consommation de poisson. Disponible en ligne, <https://www.epa.gov/>

V

- Vidal, Article intitulé Base de données des prescripteurs libéraux, Fréquentation certifiée par l'ACPM/OJD [en ligne]. Disponible sur <<https://www.vidal.fr/>>, (2018).
- Viguera-Villaseñor R.M., Moreno-Mendoza N.A., Reyes-Torres G., Molina-Ortiz D., León M.C., Rojas-Castañeda J.C., The effect of estrogen on testicular gonocyte maturation. *Reproductive Toxicology*, 2006, 22, 513-520.
- Voisey P.W., Hunt J.R., Relationship between applied force, deformation of eggshells and fracture force. *J. agric. Engng. Res.*, 1967, 12:1-4.

W

- Willard J.T., Shaw R.H., Analyses of eggs. *Bull. Kans. St. agric. Coll.*, 1909, 159: 143-145.
- Wong M., Hendrix M.J., Von der Mark K., Little C., Stern R., Collagen in the egg shell membranes of the hen, *Developmental Biology*, 1984, 104 (1): 28-36

X

- Xie X., Zhou Q., He Z., Bao Y., Physiological and potential genetic toxicity of chlortetracycline as an emerging pollutant in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29:922–928
- Xu W., Zhang G, Li X, Zou S, Li P, Hu Z, Li J., Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Res*, 2007, 41:4526–4534

Y

- Yang R.T. *Adsorbents : fundamentals and applications*. Wiley, 2003.

Références Bibliographiques

- Ye M., Mingming S., Xu C., Yanfang F., Jinzhong W., Kuan L., Da T., Feasibility of sulfate calcined eggshells for removing pathogenic bacteria and antibiotic resistance genes from landfill leachates; Waste Management 2017.
- Yeddou N., Bensmaili A., Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature; Desalination 206, 2007, 127–134.
- Yedla S., et Dikshit A.K. Abatement of Pesticide Pollution : Removal of organochlorine Pesticide from water Environment. Narosa Publishing House, 2005.

Z

- Zhang H., Liu F., Wu X., Zhang J., Zhang D., Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. Asia Pac J Chem Eng, 2009, 4:568–573
- Zouaghi R., Zertal A., David B., Guittonneau S., Photocatalytic degradation of Monolinuron and Linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation. J Water Sci, 2007, 20:163–172
- Zulfikar M.A., Edeh D.M. and Samitha D.D., Adsorption of lignosulfonate compounds using powdered eggshell. Songklanakarin J. Sci. Technol. 34 (3), 309-316, May - Jun. 2012
- Zulfikar M.A. and Setiyanto H., Adsorption Of Congo Red From Aqueous Solution using Powdered Eggshell; International Journal of ChemTech Research CODEN (USA): IJCRGG ISSN : 0974-4290 Vol.5, No.4, pp 1532-1540, April-June 2013.