

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

MEMOIRE de MAGISTER En Génie Chimique

Option : Génie Chimique

Présenté par :

Mme BOUDINA Nabila Epouse AMRAOUI
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique de l'ENP

Intitulé

Contribution au traitement des effluents pharmaceutiques par adsorption sur *Loofah Cylindrica*

Soutenu publiquement le : 15/12/2013

devant le jury composé de :

Président :	BENYOUSSEF EL-HADI	Professeur	ENP
Rapporteur :	MOHELLEBI FAROUDJA	Maitre de Conférences A	ENP
Examineurs :	BOUARAB RABAH	Professeur	ENP
	SELATNIA AMMAR	Professeur	ENP

ENP 2013

المساهمة في معالجة مياه الصرف الصيدلانية بواسطة الامتزاز على الليف

: _____

يندرج هذا العمل ضمن البحث عن مواد طبيعية ذات خاصية الامتزاز، و هذا بهدف استخدامها في معالجة مياه الصرف الصناعية الصيدلانية. وقد تم استخدام المادة الطبيعية الليف (*Loofah Cylindrica*) المتكونة من شبكة ليفية لامتزاز المضاد الحيوي الاوكسيتيتراسكلين (Oxytétracycline). بعد دراسة خصائص الليف الذي خضع لمختلف المعالجات الفيزيائية و الكيميائية، تطرقنا الى تجارب الامتزاز في النظام الغير مستمر والنظام المستمر بواسطة عمود مثبت. في النظام الغير مستمر تمت دراسة تأثير مختلف العوامل وتطويرها. في نظام مستمر قمنا بدراسة العوامل الاكثر الالهمية: ارتفاع العمود، سرعات التدفق و التركيز الاولي.

المفتاحية: الليف ، الاوكسيتيتراسكلين ، الامتزاز الغير مستمر ، الامتزاز المستمر ، عمود مثبت.

Contribution au traitement des effluents pharmaceutiques par adsorption sur la *Loofah Cylindrica*

Résumé :

Ce travail est une contribution à l'utilisation d'un adsorbant naturel dans le traitement des effluents pharmaceutiques. Le matériel végétal, la *Loofah cylindrica* (LCF) qui est constituée d'un réseau fibreux, a été testé comme un adsorbant de l'antibiotique Oxytétracycline. Après une caractérisation physico-chimique de l'adsorbant, des expériences d'adsorption en mode statique et en mode dynamique ont été réalisées. La spectrophotométrie UV a été utilisée comme technique d'analyse. Dans un système en mode batch, l'effet de divers paramètres (temps de contact, granulométrie de la matière végétale, concentration initiale d'Oxytétracycline, masse d'adsorbant et vitesse d'agitation) a été étudié et développé. En mode dynamique, l'incidence de paramètres clés tels que la hauteur du lit de fibres, le débit de la solution de l'Oxytétracycline et la concentration initiale de l'Oxytétracycline a été examinée.

Mots clés : *Loofah Cylindrica*, Oxytétracycline, Adsorption statique, Adsorption dynamique, Lit fixe.

Contribution to the pharmaceutical wastewater treatment by adsorption on *Loofah Cylindrica*

Abstract:

This work is a contribution to the use of a natural sorbent in pharmaceutical effluents treatment. *Loofah Cylindrica* plant material which comprises a fibrous network has been tested as an adsorbent of the antibiotic Oxytétracycline. After a physico-chemical characterization of the adsorbent, adsorption experiments in static and dynamic mode were carried out following the UV spectrophotometry as a method of analysis. In a batch system, the effects of various parameters: the contact time, size of the plant material, the initial concentration of Oxytétracycline, mass of the adsorbant and the stirring speed has been studied and developed. In dynamic mode, the most important parameters such as the design height of the fixed bed, the flow of the solution of Oxytétracycline, and the initial concentration of Oxytétracycline were studied.

Key-words: *Loofah Cylindrica*, Oxytetracycline, Static adsorption, Dynamic adsorption, fixed bed.

Remerciements

Au terme de ce mémoire je tiens à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.

Le présent travail a été réalisé au de catalyse au niveau du département de Génie Chimique l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Mme Faroudja MOHELLEBI et Mme S.HADDOUM .

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au M^{me} Faroudja MOHELLEBI pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide très précieuse, sa patience, sa compréhension, ainsi que ses conseils, recommandations et remarques constructives qui ont permis le bon déroulement des travaux et l'aboutissement de cette mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur El-Hadi BENYOUSSEF professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Que Monsieur Rabah BOUARAB, Professeur à l'ENP et Monsieur Ammar SELATNIA, Professeur à l'ENP, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de jury.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette mémoire.

Dédicaces

À mes très chers parents pour leurs amours, leurs soutiens et leurs sacrifices, à qui je dois tout

À mon mari : Sofiane pour son soutien et ses encouragements

À mon futur bébé Rayane

À mes frères Mohamed Amine et Oussama

À mes sœurs Hanane, Hayet, Sabrina et Yasmina

À mon neveu Abedelraouf et mes nièces Serine et Razane

À mes beaux parents

À toute ma famille

À tous mes amis et mes collègues

À tous ceux qui me sont chers.

Nabila

SOMMAIRE

Introduction.....	1
 Partie I : Etude Bibliographique	
 Chapitre I : Pollution des eaux par les effluents pharmaceutiques.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2 .Présence des médicaments dans l'environnement.....	3
I.3. Origine des substances médicamenteuses dans les eaux.....	4
I.4. Effets des substances pharmaceutiques sur les écosystèmes aquatiques.....	5
I.5. Présence dans les stations d'épuration.....	6
I.6. Présence dans l'eau potable.....	7
I.7 Généralités sur la contribution des procédés de traitement dans l'élimination des micropolluants.....	8
I.7.1. Les boues activées.....	8
I.7.2. Les procédés physico-chimiques.....	9
I.7.3. Le charbon actif.....	9
I.7.4. Les membranes.....	9
I.7.5. Les procédés d'oxydation.....	9
I. 8. L'Oxytétracycline.....	9
I.8.1. Structure de l'Oxytétracycline.....	10
I.8.2. Propriétés physico-chimiques.....	11
a. Propriétés physiques.....	11
b. Propriétés chimiques.....	11
c. Utilisations.....	12
I.8.3. Présence et devenir dans l'environnement.....	12
 Chapitre II :L'adsorption.....	14
II.1. Introduction.....	14
II.2. Définition de l'adsorption.....	14
II.3. Type d'adsorption.....	15
II.3.1. Adsorption physique ou physisorption.....	15
II.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	16
II.4. Les adsorbants.....	16
II.4.1. Les principaux types d'adsorbants.....	17
II.4.2. Structure poreuse et surface spécifique de l'adsorbant.....	17
II.5. Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	19
II.5.1. Transfert de masse externe (diffusion externe).....	19
II.5.2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide.....	19
II.5.3. Diffusion de surface.....	20
II.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	20
II.7. Applications de l'adsorption.....	21

II.8. Cinétique d'adsorption.....	21
II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	22
II.8.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	22
II.8.3. Modèle de transfert de matière intra-particulaire.....	23
II.8.4. Modèle de transfert de matière externe.....	24
II.9. Adsorption en système Batch.....	24
II.9.1. Isothermes d'adsorption.....	25
II.9.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	25
II.9.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	26
II.10. Adsorption en Continu.....	29
II.10.1. La méthode stochastique.....	30
II.10.2. La méthode mathématique.....	30
II.10.3. La méthode de la Zone de Transfert de Matière (ZTM).....	30
II.10.4. Modèles préétablis décrivant les courbes de percée.....	33
II.10.4.1 Modèle de Bohart et d'Adams.....	33
II.10.4.2 Modèle de Clark.....	34
II.10.4.3 Modèle de Wolborska.....	35
II.10.4.4 Modèle de Yoon et Nelson.....	36
II.10.5 Travaux antérieurs sur l'adsorption des produits pharmaceutiques.....	36

Chapitre III :La <i>Loofah Cylindrica</i>	38
III.1. Description de la <i>Loofah Cylindrica</i>	38
III.2. Stabilité chimique de la <i>Loofah</i>	39
III.3. Caractérisation de la <i>Loofah Cylindrica</i> brute.....	39
III.3.1. Observation à l'œil nu	39
III.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
III.4. Composition chimique.....	41
III.5. Les différentes utilisations.....	41

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre IV : Caractérisation de la <i>Loofah Cylindrica</i>	42
IV. 1. Traitements des fibres de <i>Loofah Cylindrica</i>	42
IV.1.1. Traitements physiques.....	42
IV.1.1.2. Traitements chimiques.....	42
IV.2. Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant.....	43
IV.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge.....	46
Chapitre V: Adsorption de l'Oxytétracycline sur la <i>Loofah Cylindrica</i> en mode batch	48
V.1. Préparation et étalonnage des solutions d'Oxytétracycline.....	48
V.2. Procédé expérimental.....	48
V.3. Adsorption en mode batch, de l'Oxytétracycline sur la <i>Loofah Cylindrica</i>	49
V.3.1. Effet du temps de contact.....	49

V.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	49
a. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	50
b. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre.....	50
V.3.3. Effet de la granulométrie.....	52
V.3.4. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline.....	53
a. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	54
V.3.5. Effet de la masse de <i>Loofah Cylindrica</i>	56
V.3.6. Effet de la vitesse d'agitation.....	57
V.4. Conclusion.....	59
Chapitre VI: Adsorption de l'Oxytétracycline sur colonne à lit fixe	60
V.1. Dispositif expérimental.....	60
VI.2. Influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption.....	61
VI.2.1. Effet de la taille du lit.....	61
VI.2.2. Influence du débit d'alimentation.....	64
VI.2.3. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline.....	65
VI.3. Conclusion.....	67
Conclusion générale	68
Bibliographie	70
ANNEXE	

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Les différentes sources de contamination par les médicaments.....	5
Figure I.2 : Structure de l'Oxytétracycline (OTC).....	10
Figure I.3 : Réactivité chimique de l'OTC.....	12

Chapitre II

Figure II.1 : Représentation des phénomènes de physisorption et chimisorptionsolide/liquide....	16
Figure II.2 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	19
Figure II.3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	20
Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption.....	26
Figure II.5 : Lit d'adsorbant à garnissage supposé.....	30
Figure II.6 : Progression du front de la zone de transfert de matière à travers un lit d'adsorbant....	32

Chapitre III

Figure III.1 : Fruit de <i>Loofah Cylindrica</i>	39
Figure III.2 : Fruit sec de <i>Loofah Cylindrica</i>	39
Figure III.3 : Coupe longitudinalede <i>Loofah Cylindrica</i>	40
Figure III.4 : Coupe transversalede <i>Loofah Cylindrica</i>	40
Figure.III.5 : SEM image de (a) surface de <i>L. cylindrica</i> traitée par NaOH (0,1N) et (b) section transversale de ses fibres traitées.....	40

Chapitre IV

Figure IV.1 : Répartition granulométrique des particules de <i>Loofah Cylindrica</i>	43
Figure IV.2 : Spectre Infra Rouge de la <i>Loofah Cylindrica</i>	47

Chapitre V

Figure V.1 : Effet du temps de contact sur la rétention de l'Oxytétracycline par <i>la Loofah Cylindrica</i> ($C_0=50$ mg/l, $m = 0,8$ g, $V = 50$ ml, $\omega = 500$ tr/min, $pH= 6,5$, $T=23^\circ C$)..	49
Figure V.2 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	50
Figure V.3 : Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	51
Figure V.4 : Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	52

Figure V.5 : Effet de la granulométrie sur l'adsorption de l'Oxytétracycline ($C_0=50$ mg/l, $m = 0.8$ g, $V = 50$ ml, $\omega = 500$ tr/min, $pH= 6,5$, $T=23^\circ C$).....	52
Figure V.6 : Isotherme d'adsorption de l'Oxytétracycline sur la <i>Loofah Cylindrica</i> ($m = 0,8$ g, $V = 50$ ml, $\omega = 500$ tr/min, $pH = 6,5$, $T=23^\circ C$, $t_{contact} = 130mn$).....	53
Figure V.7 : Transformée linéaire du modèle de Langmuir.....	55
Figure V.8 : Transformée linéaire du modèle de Freundlich.....	55
Figure V.9: Evolution du facteur de séparation R_L	56
Figure V.10: Comparaison entre les données expérimentales et les modèles théoriques (Freundlich etLangmuir).....	56
Figure V.11 : Effet de la masse de Loofah sur le taux d'élimination de l'Oxytétracycline ($C_0 = 50mg/L$, $V = 50$ ml, $\omega = 500$ tr/min, $pH = 6,5$, $T=23^\circ C$, $t_{contact} = 130mn$).....	57
Figure V.12 : Influence de l'agitation sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la <i>Loofah Cylindrica</i>	58

Chapitre VI

Figure VI.1 : Schéma du dispositif expérimental.....	61
Figure VI.2 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percée du système Oxytétracycline / <i>Loofah</i> ($C_0= 30mg/L$, $m=5g$, $Q= 0,3L/h$, $T= 25^\circ C$).....	62
Figure VI.3 : Influence du débit sur les courbes de percée du système Oxytétracycline/ <i>Loofah</i> ($C_0= 30mg/L$, $m=5g$, $H= 13,8cm$, $T= 25^\circ C$).....	64
Figure VI.4 : Influence de la concentration sur les courbes de percée du système Oxytétracycline/ <i>Loofah</i> ($m=5g$, $H = 13,8cm$, $Q = 0, 1$ L/h, $T= 25^\circ C$).....	66

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.....	04
Tableau I.2 : Concentrations en médicaments (en µg/l) en entrée et sortie dans différentes stations d'épuration	07
Tableau I.3 : Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable.....	08
Tableau I.4 : Présence de l'OTC dans les milieux aquatiques.....	13

Chapitre II

Tableau II.1 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	17
Tableau II.2 : Répartition des pores d'un adsorbant.....	19
Tableau II.3 : Relations décrivant le comportement d'une adsorption en lit fixe	32

Chapitre III

Tableau III.1 : Composition chimique (% massique).....	41
---	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la <i>Loofah</i> traitée.....	46
---	----

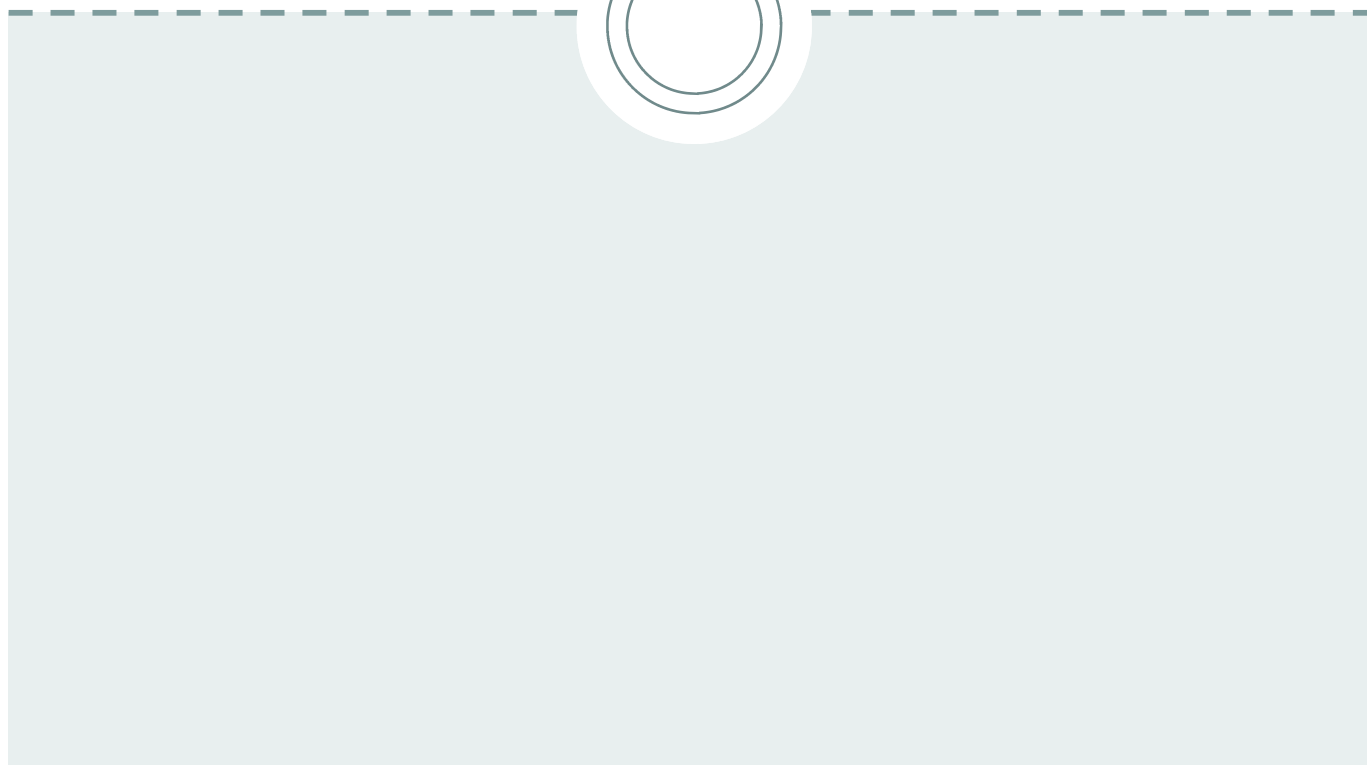
Chapitre V

Tableau V.1 : Constantes des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre.....	51
Tableau V.2 : Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich.....	52

Chapitre VI

Tableau VI.1 : Récapitulatif des calculs relatifs aux courbes de percée obtenues pour différentes hauteurs de lit, pour un débit d'alimentation $Q = 0,30$ L/h et une concentration en Oxytétracycline de 30mg/L.....	62
Tableau VI.2 : Récapitulatif des calculs relatifs aux courbes de percée obtenues pour différents débits d'alimentation (hauteur de lit de 13,8 cm et concentration en Oxytétracycline de 30mg/L).....	64
Tableau VI.3 : Récapitulatif des calculs relatifs aux courbes de percée obtenues pour différentes concentrations en Oxytétracycline, pour un débit d'alimentation $Q = 0,1$ L/h et une hauteur de lit de 13,8 cm.....	66

Introduction générale



Le développement durable se définit selon la "World Commission On Environment Development" (1987) comme «un développement qui réponde aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures de répondre à leurs propres besoins». Cette définition, largement employée et acceptée, est un véritable défi posé pour la gestion et le traitement de certains effluents issus des activités humaines dont les rejets liquides hospitaliers. Le retard sur le plan scientifique de technologies, permettant une maîtrise efficace des polluants présents dans ces rejets, ne fait qu'augmenter les inquiétudes.

Depuis la fin du siècle dernier, se pose au niveau mondial, le problème de la rareté de l'eau douce. La consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32% du volume total prélevé sur la ressource en eau [1] et les traitements industriels sont encore, à l'heure actuelle, responsables de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel. Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments notamment les antibiotiques, font, depuis tout récemment, l'objet d'une préoccupation environnementale croissante [2, 3, 4, 5, 6, 7]. La problématique se place dans le contexte de la faible potentialité du traitement par les stations d'épurations (STEP) où les résidus des médicaments quittent le plus souvent les STEP presque inchangés [8, 9, 10, 11,12]. Ces produits ont joué un rôle important dans l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles d'où leur consommation de plus en plus croissante en médecine humaine et vétérinaire. Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng L^{-1} au mg L^{-1} . Les temps de résidence des médicaments dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques. Malheureusement, en raison de cet usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques [13,14], l'espoir apporté par ces nouvelles substances a fait progressivement place à une constatation préoccupante. Cet emploi inconsidéré contribue au phénomène de l'émergence et de la dissémination de germes résistants, ainsi qu'à des échecs de l'antibiothérapie [15].

Face à ce problème, il est nécessaire de développer de nouvelles approches pertinentes et innovantes pour l'élimination de ces polluants et ce, en faisant appel à la technique d'adsorption sur une fibre végétale.

L'objectif de ce travail est de montrer l'intérêt de l'utilisation d'un nouveau matériau performant, économique, biodégradable et ne produisant pas de sous produits plus gênants que les produits de départ à savoir la fibre végétale connue sous le nom de *Loofah Cylindrica* dans l'élimination par adsorption en mode batch et en mode dynamique de l'antibiotique Oxytétracycline en solution aqueuse. Cet antibiotique a été choisi à cause de sa forte utilisation à l'échelle mondiale et de son impact environnemental.

Le présent travail est divisé en 6 chapitres. Une revue de la littérature portant sur la présence dans les milieux aquatiques de résidus de médicaments est présentée dans le premier chapitre.

Dans le chapitre II, des généralités sont données sur l'adsorption ainsi que sur les paramètres qui influent sur les échanges adsorbât-adsorbant et les différentes étapes du processus d'adsorption.

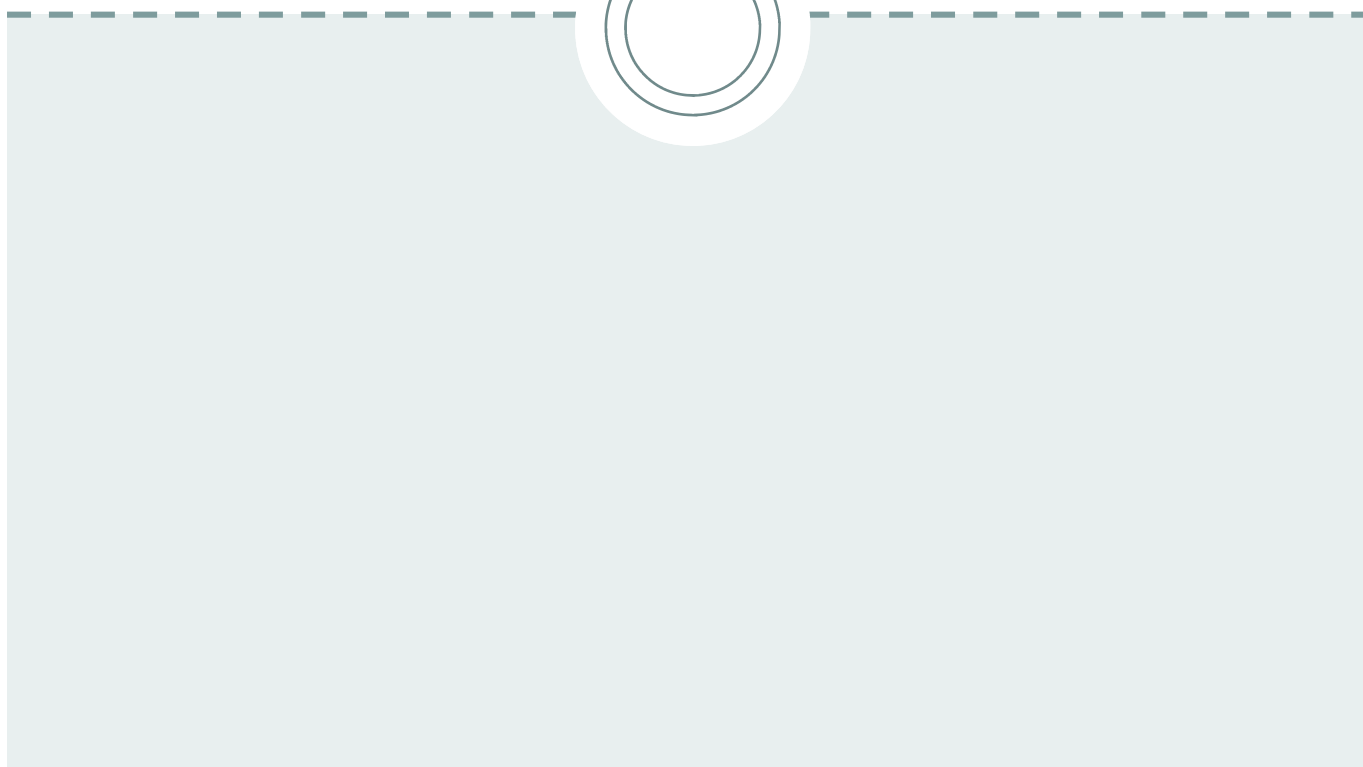
Le chapitre III est consacré à la description et la caractérisation structurale de l'adsorbant utilisé dans cette recherche : la *Loofah Cylindrica*.

La capacité d'adsorption d'un polluant est étroitement liée aux propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant ainsi qu'aux conditions de fonctionnement du processus d'adsorption. Par conséquent, les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant ont été étudiées dans le chapitre IV.

Dans le chapitre V, nous avons réalisé des essais d'adsorption en batch dans des conditions de fonctionnement variables pour optimiser l'efficacité d'adsorption de la *Loofah Cylindrica*. Les données d'adsorption ont été comparées aux modèles standards de cinétique et d'équilibre pour clarifier les mécanismes qui commandent l'adsorption de l'Oxytétracycline.

Dans le chapitre VI, nous avons étudié l'adsorption de l'Oxytétracycline en mode continu dans une colonne à lit fixe. Les paramètres les plus importants de conception tels que la hauteur du lit de colonne, la concentration initiale et le débit d'alimentation ont été étudiés.

Partie Théorique



Chapitre I



Pollution des eaux par les effluents pharmaceutique

I.1 Introduction

Les produits pharmaceutiques sont une préoccupation scientifique et publique car ils sont reconnus comme une nouvelle catégorie de polluants environnementaux [16].

Récemment, une attention croissante a été portée sur la présence des résidus de médicaments dans les milieux aquatiques (eaux de surface, eaux souterraines, milieux de transfert, sols) [17, 18,19] et sur leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. Cette attention s'inscrit dans un contexte plus général de préservation de l'environnement et des ressources en eau, notamment contre les micropolluants (substances susceptibles d'avoir une action toxique à faible dose dans un milieu donné).

Des études, menées dans plusieurs pays, ont permis de montrer la présence de plus de 150 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant de ng L^{-1} au mg L^{-1} . Les installations de traitement des eaux usées conventionnelles, sachant que celles-ci sont conçues et dimensionnées pour traiter les paramètres physico-chimiques dits « classiques » (matières en suspension, DBO_5 , DCO, azote, phosphore), ne sont pas en mesure d'éliminer complètement ces polluants [20] et par conséquent, les contaminants pharmaceutiques sont introduits dans le milieu aquatique. En outre, en raison de leur caractère polaire, plusieurs produits pharmaceutiques ne sont pas considérablement adsorbés dans le sous-sol et les sites d'enfouissement peuvent être lessivés dans les eaux souterraines [21, 22].

L'élimination de ces composés, particulièrement pendant le traitement de potabilisation de l'eau, est difficile et coûteux. Par conséquent, il est nécessaire d'envisager un traitement plus efficace par les stations d'épuration afin de les éliminer [23].

I.2 Présence des médicaments dans l'environnement

Des études récentes [24 à 33] ont relevé l'existence des antibiotiques dans les eaux de surfaces et dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées.

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés dans diverses matrices environnementales [34], incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

Le tableau I.1 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Tableau I.1. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [34]

Groupes	Produits pharmaceutiques
Antibiotiques	Ofloxacin, chlortétracycline, oxytétracycline, streptomycine, fluméquine, ciprofloxacine, triméthoprime, pénicilline, lincomycine, amoxicilline, spiramycine, azithromycine, clarithromycine, érythromycine, N4-acétyl-sulfaméthoxazole, sulfaméthoxazole, roxithromycine, sulfaméthazine
Antidépresseurs	Miansérine
Tranquillisants	Diazépam
Antiépileptiques	Carbamazépine
Anti-inflammatoires/analgésiques	Acide acétylsalicylique (aspirine), diclofénac, ibuprofène, acétaminophène, métamizol, codéine, indométhacine, naproxène, phénazone, fénoprophène, paracétamol
Agents de contraste	Diatrizoate, iohexol, ioméprol, iopamidol, iopromide, acide iothalamine, acide ioxithalamine
Estrogènes et hormones	17- β -estradiol, 17- α -éthynylestradiol, diéthylstilbestrol, estrone, diéthylstilbestrol acétate
Bêtabloquants	Métoprolol, propranolol, nadolol, aténolol, sotalol, bétaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, ifosfamide
Diurétiques	Furosémide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide clofibrique, fénofibrate, gemfibrozil

I.3 Origine des substances médicamenteuses dans les eaux

Les résidus de médicaments humains ont pour origine les effluents des hôpitaux et la médecine de ville, les réseaux d'évacuation des eaux usées contenant les excréments des patients. Ces effluents chargés de résidus sont traités en station d'épuration avant de rejoindre le milieu aquatique.

En revanche, les résidus vétérinaires rejoignent l'environnement sans stade d'épuration. Le cheminement des effluents issus de l'usage vétérinaire est complexe à suivre. En effet, les effluents d'élevage peuvent rejoindre les eaux souterraines par percolation des excréments animaliers (lors des pâtures) et par épandage des lisiers agricoles. Dans les effluents d'élevage industriels, des chercheurs [35] ont trouvé des concentrations pouvant aller jusqu'à plusieurs milligrammes de tétracycline par gramme de lisier de porcs ou de moutons.

A partir des laboratoires de fabrication des substances pharmaceutiques, des résidus de synthèse comme des solvants sont encore rejetés [36]. Avec le développement des techniques analytiques, la quantification de ces substances est réalisable dans les divers compartiments environnementaux tels que les eaux usées urbaines, les boues des stations d'épuration, les effluents d'élevage, les sols amendés par ces produits, les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux potables et les eaux estuariennes et côtières (Figure I.1).

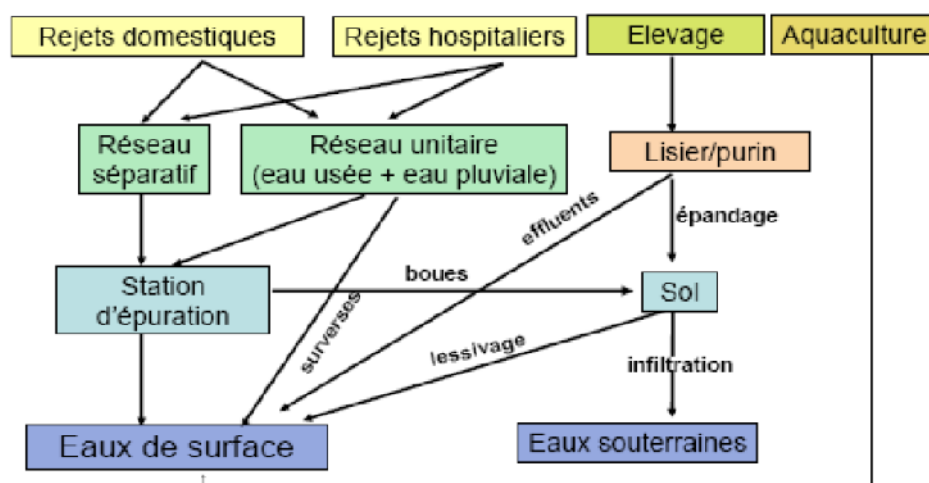


Figure I.1 : Les différentes sources de contamination par les médicaments [36].

I.4. Effets des substances pharmaceutiques sur les écosystèmes aquatiques

Les recherches en éco toxicologie se tournent actuellement vers l'étude des effets, sur les écosystèmes, de composés actifs à de très faibles concentrations (de l'ordre de la dizaine de ng/l).

La présence des médicaments dans les eaux peut présenter des dangers de toxicité pour les animaux et les hommes [37]. Cependant, bien que le risque des effets toxiques aigus des médicaments qui sont, la plupart du temps à de très faibles concentrations, soit peu probable, les effets de toxicité chronique ne peuvent pas être exclus car les données d'écotoxicité chronique ne sont pas complètement disponibles.

L'effet de ces micropolluants ne dépend pas seulement de leur concentration dans l'environnement mais également, d'autres facteurs tels que leur persistance, leur bioaccumulation, le temps d'exposition et les mécanismes de biotransformation et d'élimination. Certaines substances dans l'environnement subissent des biotransformations donnant des métabolites ou des sous-produits plus nocifs que les composés d'origine [38].

En plus des effets toxiques, certaines classes de médicaments comme les antibiotiques peuvent causer à long terme des changements irréversibles du génome des microorganismes, les rendant résistants en leur présence, même à faible concentration.

La plupart des molécules thérapeutiques subissent, après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques. Le taux d'excrétion de médicaments partiellement métabolisés varie avec la constitution physique des patients, la posologie et le mode d'administration [39].

De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : **60%** de la dose administrée en **24 heures** se retrouvent dans les urines sous forme de métabolites et **10%** sous forme inchangée. Au total, **70%** de la dose injectée ou ingérée sont éliminés par les urines et les fèces [40] et se retrouvent ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques.

Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse [41,42,43]. Certains métabolites de l'ibuprofène ont déjà été détectés dans l'environnement : l'hydroxy et carboxyibuprofène [26].

La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure à celle des composés parents [44,45].

Certaines études de dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composés parents [46].

I.5. Présence dans les stations d'épuration

La majeure partie des produits pharmaceutiques arrivant jusqu'aux stations d'épuration (STEP) provient des eaux résiduaires domestiques ou hospitalières ainsi que des rejets industriels (laboratoires pharmaceutiques). La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement aquatique, dans les fumiers et dans les sols met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration et dans l'environnement [27].

Effectivement, des études, dont le terrain est les STEP, montrent que plusieurs produits pharmaceutiques n'y sont pas complètement éliminés et sont rejetés sous forme de contaminants dans les eaux réceptrices [47,48]. Ainsi, des études récentes ont montré la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans des eaux de surface, avec des concentrations allant jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/l}$ (tableau I.2) [49 à 55].

Les composés les plus fréquemment détectés dans les STEP sont des antibiotiques, antiépileptiques, anti-inflammatoires, produits de contraste, régulateurs de lipides, bêtabloquants et tranquillisants. Or, ces composés sont fortement différents dans leur structure chimique et leurs propriétés physico-chimiques [56].

Tableau I.2 : Concentrations en médicaments (en µg/l) en entrée et sortie dans différentes stations d'épuration [53].

Composés	Entrée	Sortie	Elimination maximale (%)	Références
AINS, Analgésiques				
Aspirine	3,2	0,6	81	Ternes <i>et al.</i> (1999)
Naproxène	44,7	12,5	40 - 100	Metcalfe <i>et al.</i> (2003a)
	0,95	0,27	71 +/- 18	Quintana <i>et al.</i> (2005)
Diclofénac	3,0	2,5	17	Heberer (2002)
	2,8	1,9	23 +/- 30	Quintana <i>et al.</i> (2005)
Ibuprofène	3	n.r.	96	Buser <i>et al.</i> (1999)
	38,7	4	> 90	Metcalfe <i>et al.</i> (2003a)
	13,1 +/- 4	0 - 3,8	78 - 100	Lindqvist <i>et al.</i> (2005)
Kétoprofène	0,25 - 0,43	0,15 - 0,24	8 - 53	Taxe-Wuersch <i>et al.</i> (2005)
	2 +/- 0,6	0 - 1,25	51 - 100	Lindqvist <i>et al.</i> (2005)
Paracétamol	6,9	0	100	Roberts & Thomas (2005)
Dextropropoxyphène	0,03	0,06	0	Roberts & Thomas (2005)
Bêta-bloquants				
Propranolol	n.r.	n.r.	96	Ternes (1998)
	70	304	0	Roberts & Thomas (2005)
Hypolipémiantes				
Bézafigrate	2,6	0,24	91 +/- 4	Quintana <i>et al.</i> (2005)
	0,42 +/- 0,3	0 - 0,85	15 - 100	Lindqvist <i>et al.</i> (2005)
Gemfibrozil	0,7	1,3	n.r.	Metcalfe <i>et al.</i> (2003a)
	n.r.	n.r.	69	Ternes (1998)
Acide clofibrigue	0,15 - 0,25	0,15 - 0,25	0	Taxe-Wuersch <i>et al.</i> (2005)
	0,34	0	91	Roberts & Thomas (2005)
Neurotropes				
Carbamazépine	n.r.	n.r.	7 - 8	Ternes (1998)
	0,7	0,7	< 10	Metcalfe <i>et al.</i> (2003a)
Antinéoplasiques				
Ifosfamide	0,007 - 0,029	0,01 - 0,43	0	Kümmerer <i>et al.</i> (1997)
Tamoxifène	0,15	0,20	0	Roberts & Thomas (2005)
Produits de contraste	0,18 - 7,5	0,14 - 8,1	0	Ternes & Hirsch (2000)

I.6. Présence dans l'eau potable

Même si les procédés de traitement sophistiqués sont largement utilisés, des produits pharmaceutiques ont été trouvés dans l'eau potable (tableau I.3). Des chercheurs [57] ont trouvé un métabolite du médicament diméthylaminophenazone, le métabolite AMDOPH, à des concentrations de 0,9 µg/L dans l'eau potable de Berlin [57]. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques à des procédés avancés de traitement, ainsi que leur faible taux d'élimination par des procédés moins avancés [58].

Tableau I.3 : Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable [58]

Composés	Pays	Concentration maximale retrouvée (ng/L)
Bezafibrate	Allemagne	27
Bleomycine	Angleterre	13
Acide Clofibrique	Angleterre	Identification qualitative
	Allemagne	70
	Allemagne	165
	Allemagne	270
	Allemagne	170
Carbamazepine	Italie	5.3
	Canada	24
Diazepam	Etats Unis	258
	Angleterre	10
Diclofenac	Italie	23.5
	Allemagne	6
Gemfibrozil	Allemagne	70
Ibuprofene	Canada	3
Phenazone	Allemagne	250
	Allemagne	400
Propylphenazone	Allemagne	80
	Allemagne	120
Tylosin	Italie	1.7

I.7 Généralités sur la contribution des procédés de traitement dans l'élimination des micropolluants

Même s'il s'avère impossible d'éliminer la totalité des micropolluants, certains procédés de traitement sont nettement plus efficaces que d'autres pour réduire la concentration d'un large éventail de micropolluants.

I.7.1. Les boues activées

Les installations classiques de boues activées sont généralement peu aptes à traiter de manière significative un certain nombre de résidus particulièrement polaires ou peu biodégradables. Cependant, pour des composés biodégradables et/ou pour des composés facilement retenus par la biomasse, les procédés biologiques, tels que les boues activées ou la biofiltration, ont montré des fortes réductions de la concentration sortante [59,60].

I.7.2. Les procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques classiques tels que la coagulation, la floculation, les processus de précipitation sont largement inefficaces pour éliminer ce type de contaminants organiques en phase dissoute [61,62]. Certains chercheurs [63] affirment que les procédés conventionnels de traitement d'eau potable (par exemple, la coagulation et la filtration sur sable) se sont montrés inefficaces pour l'élimination des micropolluants dans l'eau de source.

I.7.3. Le charbon actif

Le charbon actif peut retenir la quasi-totalité des contaminants organiques. Toutefois, la capacité d'élimination est limitée par le temps de contact, les phénomènes de compétition avec des matières organiques naturelles, la solubilité des contaminants et le type de carbone [61, 64,65].

I.7.4. Les membranes

Les membranes d'osmose inverse (RO) et de nanofiltration (NF) sont des barrières efficaces pour la rétention de micropolluants, tandis que les membranes de microfiltration et d'ultrafiltration (UF) sont des barrières sélectives pour certains micropolluants avec des propriétés spécifiques [66].

I.7.5. Les procédés d'oxydation

Les procédés d'oxydation tels que la chloration et l'ozonisation sont efficaces pour réduire les concentrations de plusieurs types de micropolluants, mais l'efficacité d'élimination est fonction de la structure du contaminant et de la dose de l'oxydant [67, 68, 69,70]. Cependant, lors de ces études, la toxicité des produits dérivés possibles de l'oxydation n'est pas évaluée.

I. 8. L'Oxytétracycline [71]

L'antibiotique Oxytétracycline (OTC) est l'un des produits pharmaceutiques largement utilisés dans la médecine humaine et vétérinaire, mais aussi l'un des polluants émergents présentant un risque potentiel sur l'environnement.

L'Oxytétracycline est un antibactérien naturel de la famille des tétracyclines, isolé en 1948 par Finlay à partir d'échantillons de terre (d'où l'une de ses dénominations commerciales, la Terramycine). Produit par le procédé de fermentation d'un champignon inférieur de l'ordre des Actinomycetales (*Streptomyces rimosus*).

Il possède une activité bactériostatique à large spectre sur les bactéries à Gram positif et négatif. Il est également actif sur les bactéries anaérobies, les mycoplasmes, les Chlamydiae et les leptospires. Il possède enfin une activité sur les amibes, les coccidies ainsi que sur les Histomonas. Son effet bactériostatique repose sur l'inhibition de la synthèse des protéines bactériennes.

I.8.1. Structure de l'Oxytétracycline [72]

La structure chimique de l'Oxytétracycline est indiquée en figure I.2. Sa formule chimique est: $C_{22}H_{24}N_2O_9$ avec une masse molaire de 460,434 g/mol.

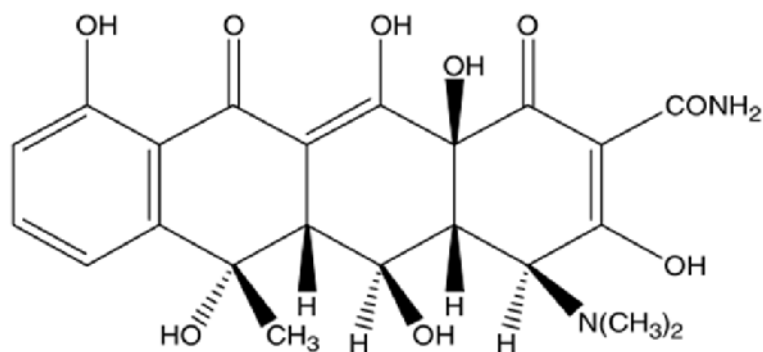


Figure I.2: Structure de l'Oxytétracycline (OTC)

L'Oxytétracycline (figure I.2) se caractérise par :

- 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 -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones,
 - un hydroxyle énolique,
- une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine), une fonction carboxamide.
-

I.8.2. Propriétés physico-chimiques

a. Propriétés physiques [73]

L'oxytétracycline chlorhydrate ($C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$) est la forme la plus utilisée dans les produits pharmaceutiques. C'est une poudre cristalline jaune très soluble dans l'eau (Solubilité >100 mg/mL à 21 °C) et les solvants organiques. Les solutions d'OTC/HCl sont très stables pendant 30 jours à pH de 1 à 2,5 et une température de 25°C et aussi à pH de 3 à 9 et une température de 5°C.

La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de ces molécules à des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet et le visible, avec un maximum, aux alentours de 354 nm pour l'Oxytétracycline dans l'eau. L'OTC en solution aqueuse est susceptible de subir une dégradation rapide si la lumière est intense et si la température est élevée.

b. Propriétés chimiques [74]

La présence d'un groupement diméthyl-amine en position 4 est à l'origine du caractère basique de l'OTC. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible (figure I.3).

L'OTC possède donc trois pKa à 3,3 (fonction énolique, carboxamide et cétone du cycle A), 7,3 (enchainement dicétophénolique) et 9,1 (groupement diméthylamine). En milieu aqueux ou polaire, l'OTC manifeste un caractère amphotère. Cette molécule est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent de calcium, fer, cuivre, cobalt ou zinc par

molécule. Par ailleurs, ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines.

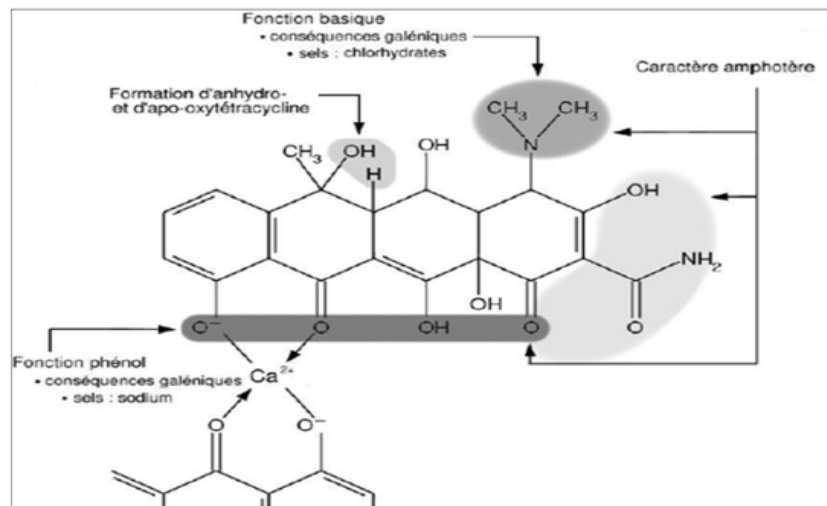


Figure I.3 : Réactivité chimique de l'OTC [74].

c. Utilisations [74]

L'Oxytétracycline est un antibiotique bactériostatique inhibant la protéosynthèse bactérienne dont le spectre d'activité s'étend des germes Gram positif aux germes Gram négatif. Les utilisations de l'OTC sont les suivantes :

- ♦ Thérapeutique humaine : L'OTC est utilisé dans le traitement local des infections ophtalmiques,
- ♦ Médecine vétérinaire : L'OTC est utilisé comme promoteur de croissance pour le bétail et l'aquaculture (poissons, algues...).
- ♦ Traitement des plantes : L'OTC est le seul antibactérien autorisé aux États-Unis pour un usage interne chez les plantes. Cet antibiotique est injecté dans les troncs de palmiers et d'ormes pour traiter des maladies mortelles à phytoplasmes.
- ♦ Détermination de l'âge des espèces aquatiques : L'Oxytétracycline, comme les autres tétracyclines, est utilisé comme marqueur du squelette en vue de la détermination de l'âge d'un certain nombre d'espèces aquatiques.

I.8.3. Présence et devenir dans l'environnement

La présence des niveaux de trace des antibiotiques dans l'environnement a été largement étudiée, parce qu'ils touchent la fonction de l'écosystème en écartant les gènes de résistance antibiotique et présentent une toxicité potentielle aux humains par le biais de l'eau potable et des fruits ou légumes irrigués par l'eau polluée [75].

L'Oxytétracycline (OTC), en tant qu'antibiotique utilisé dans la médecine humaine et vétérinaire, est un membre important des Tétracyclines qui sont toxiques à l'écosystème [76, 77,78]. Les résidus des antibiotiques de Tétracycline ont été détectés non seulement en effluents des décharges de la production pharmaceutique [79], hôpitaux et traitements des eaux résiduaires municipaux [80,81] mais également dans les cours d'eaux [82] et les réservoirs [83] qui peuvent-être des ressources importantes pour l'eau de boisson et d'irrigation autour du monde. Le tableau (I.4) suivant donne l'occurrence de l'OTC détecté dans l'eau.

Tableau I.4 : Présence de l'OTC dans les milieux aquatiques [83]

Milieu aquatique	Concentration (ng/L)	Lieu
Eaux de surfaces	100	River water system, Australie
	7,7-105,1	Olona, Lambro, Po rivers, Italy
	80-130	Cache La Poudre, USA
	1-388	Choptank watershed, USA
	110-680	Arc River, France
	2-7	Alzette and Mess rivers, Luxembourg
	68000	River water, Japan
Effluents des hopitaux	14	
Eaux uses urbaines	70 / 20 / 100-340 / 5-842 / 5	

Des études ultérieures ont également mis en évidence la persistance de l'OTC dans l'environnement pendant de nombreux mois, principalement dans les sédiments où il perturbe la structure normale de la communauté bactérienne et favorise la croissance de la résistance

bactérienne à l'OTC [84]. Toutefois, l'adsorption d'OTC par les sédiments est réversible dans certaines conditions et l'OTC pourrait à nouveau être libéré dans les systèmes aquatiques.

L'OTC peut également inhiber le procédé de nitrification dans les stations d'épuration classiques. En effet, des études ont montré que des concentrations d'Oxytétracycline de l'ordre de 100 à 250 mg/L peuvent inhiber la nitrification de 50%, réduisant ainsi considérablement l'efficacité du procédé de traitement [85].

Les Tétracyclines sont difficiles à être dégradées par le processus de la biodégradation [67] ou de la chloration [86] pendant le traitement conventionnel et à être minéralisées par un traitement avancé tel qu'O₃ [87]. Par essais luminescents sur des bactéries [88], on a montré que quelques sous-produits de dégradation d'OTC et de Tétracycline sont plus toxiques que les molécules mères.

Chapitre II



Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours de ces dernières années. Elle représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux lourds, de différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques.

Le terme d'adsorption a été proposé la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [89].

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement quelques notions de base du transfert de masse utilisées dans notre étude, des généralités sur l'adsorption ainsi que les différents processus mis en œuvre. Enfin, nous mettrons l'accent sur l'étude de l'adsorption en continu dans une colonne à lit fixe.

II.2. Définition de l'adsorption

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate, dans certaines circonstances, que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide, variation due à la fixation de certains corps dissous sur les solides. Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide : c'est le phénomène d'adsorption [89].

C'est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé **adsorbat**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé **adsorbant**. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [90].

L'adsorption peut être statique ou dynamique. Lors d'une adsorption statique, les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui créent un champ de forces attractif. Ce champ a une portée limitée, de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques angströms) mais, il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface.

Lorsque l'adsorption est dynamique, la plus grande partie des opérations d'adsorption se fait en continu, soit en lit fixe, soit en lit mobile. Ces opérations consistent à faire passer le liquide

dans une colonne garnie de charbon actif et de récupérer à sa sortie un liquide traité. Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle l'adsorbat a tendance à se lier, l'énergie de liaison se matérialisant par une chaleur d'adsorption propre au système considéré [89].

II.3. Type d'adsorption

La force de cette adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées, au solide varient proportionnellement selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types ; déjà reconnus depuis longtemps, il s'agit de l'adsorption chimique ou chimisorption et de l'adsorption physique ou physisorption comme le montre la figure II.1 suivante [90].

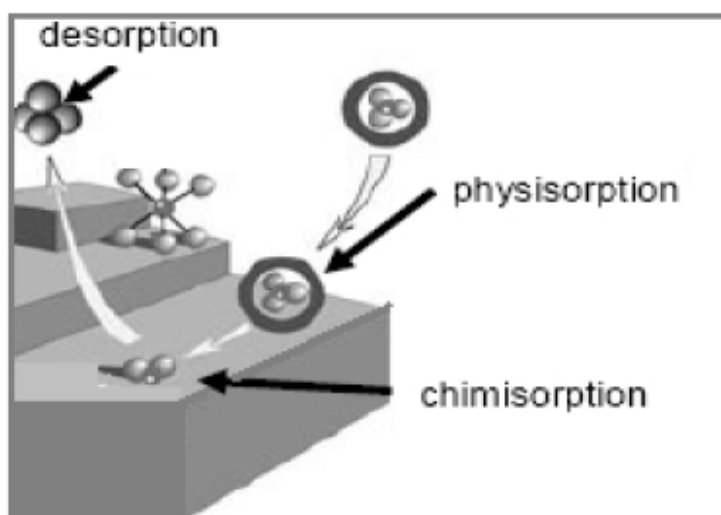


Figure II.1 : Représentation des phénomènes de physisorption et chimisorption solide/liquide [91].

II.3.1. Adsorption physique ou physisorption [89]

Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type « Van der Waals », lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches; elle est due à de faibles énergies mises en jeu (de l'ordre de quelques kcal.mole⁻¹).

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées; le phénomène est réversible.

II.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption est due aux liaisons chimiques établies entre le solide et la substance adsorbée. Elle se traduit par un transfert d'électrons. Le processus est généralement irréversible ; les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal.mole⁻¹ [91].

Le tableau II.1 suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.1 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Type de l'adsorption	ADSORPTION PHYSIQUE	ADSORPTION CHIMIQUE
Type de liaison	Liaison de VAN DER WAALS	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieure à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique

II.4. Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement **microporeux** avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou **mésoporeux** avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [90].

II.4.1. Les principaux types d'adsorbants [92]

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme.

- ❖ **Les charbons actifs** : adsorbants formés par calcination de différentes matières organiques, suivi d'une étape d'activation. Ils présentent une distribution de taille de pores assez large qui est fonction des conditions de fabrication. La surface interne est essentiellement hydrophobe et va permettre l'adsorption de molécules non polaires.
- ❖ **Les gels de silice** : adsorbants présentant une distribution assez large de taille de pores, se situant à l'échelle des mésopores. Ils ont une capacité à adsorber aussi bien les molécules polaires qu'apolaires, souvent par condensation capillaire.
- ❖ **Les zéolites** : adsorbants caractérisés par une structure cristalline régulière parfaitement définie, le plus souvent constitués de silico-aluminates. Cette structure, généralement microporeuse, varie selon la méthode de fabrication et la composition en silicium et aluminium. Les zéolites sont utilisés comme tamis moléculaires pour leur faculté à ne pas adsorber les molécules plus grandes que la taille de leurs pores.
- ❖ **Les polymères réticulés** : auxquels est conférée une structure micro- ou nanoporeuse, ou encore une fonctionnalité chimique, par exemple échangeuse d'ions. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques.

II.4.2. Structure poreuse et surface spécifique de l'adsorbant

♦ Structure poreuse des adsorbants [93]

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies (tableau II.2) :

- ✓ Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm,
- ✓ Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm,
- ✓ Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau II.2 : Répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

♦ **La surface spécifique des adsorbants**

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure II.2) [93,94].

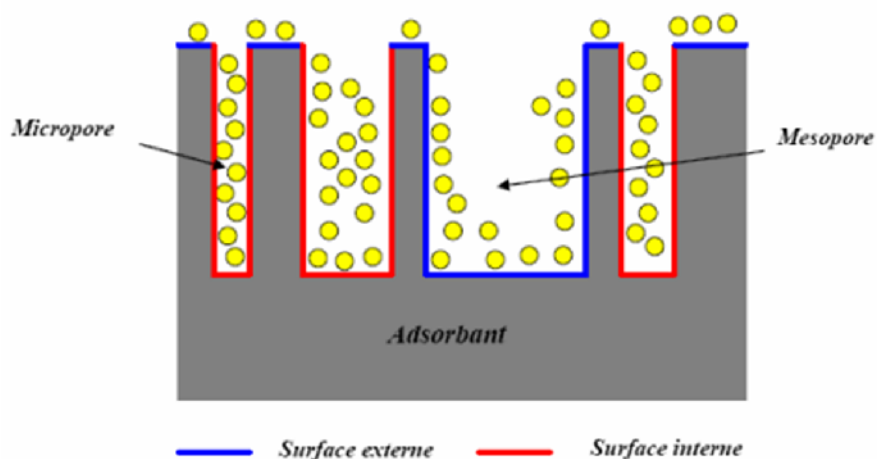


Figure II.2 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans

un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores [94].

II.5. Les différents processus de transport dans les adsorbants [92]

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure II.3).

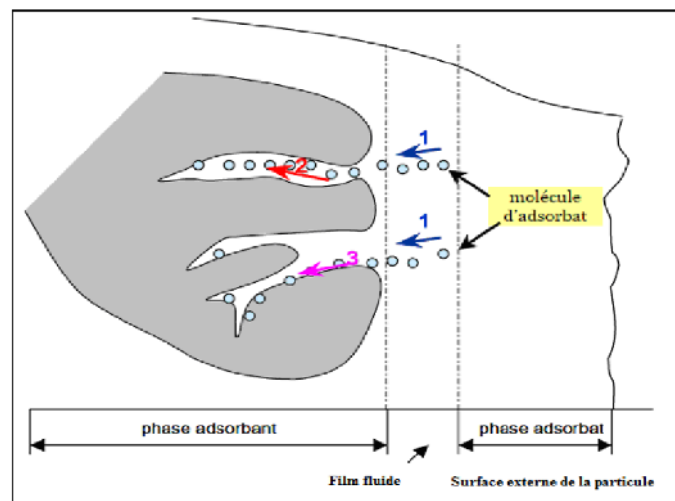


Figure II.3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain
1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

II.5.1. Transfert de masse externe (diffusion externe)

Il correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules. Ce transfert dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

II.5.2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide

C'est l'étape la plus lente et qui constitue l'étape limitante de la cinétique d'adsorption. Elle correspond au transfert qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration :

- diffusion moléculaire,

- diffusion de Knudsen (impliquée quand le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que la taille des pores),
- écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges.

II.5.3. Diffusion de surface

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), 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.

II.6. Facteurs influençant l'adsorption

Comme pour la plupart des phénomènes de transfert de masse, les paramètres qui influent sur l'adsorption sont :

➤ La nature de l'adsorbant

En règle générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire tels que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires.

➤ Type de l'adsorbant

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption. Ces caractéristiques sont : la surface spécifique, le volume des pores et leurs distributions, les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

➤ Nature des substances à adsorber

Elle est caractérisée par :

- **Sa solubilité** : Les composés les moins solubles sont adsorbés plus facilement,
- **Sa polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant polaire,
- **Son poids moléculaire** : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de sa masse moléculaire, Les grosses molécules sont généralement mieux adsorbées que les plus petites,
- **Sa structure moléculaire** : l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les pores de l'adsorbant.

➤ **Concentration des substances à adsorber**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [95].

➤ **Le pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur le processus de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [96].

➤ **Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange [97]**

La vitesse relative dans le cas de l'adsorption sur colonne entre les deux phases ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption quand elle se fait en continu.

II.7. Applications de l'adsorption [90]

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- la rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes,
- la rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit ,couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité,
- la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certain constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- ♦ le séchage, purification et désodorisation des gaz,
- ♦ le raffinage des produits pétroliers,
- ♦ la catalyse de contact,
- ♦ la déshumidification et la désodorisation de l'air,
- ♦ la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation,
- ♦ la décoloration des liquides,
- ♦ la chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

II.8. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion. La vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers la couche limite (première étape) et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape) [98]. Il existe plusieurs modèles dans la littérature permettant de décrire la cinétique d'adsorption, nous citons :

II.8.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) [99] a prouvé que le taux d'adsorption des corps dissous sur l'adsorbant est basé sur la capacité d'adsorption et suit une équation du pseudo premier ordre [100,101, 102]. La forme non linéaire de l'équation du pseudo premier ordre étant la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Où :

q_e et q_t sont les quantités adsorbées (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant (t) respectivement.

K_1 : est la constante de vitesse du pseudo premier ordre en (min^{-1}).

Après l'application des conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation (II.1) devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (\text{II.2})$$

La constante de vitesse K_1 est déduite de la pente de la droite représentant $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

L'équation de Lagergren décrit des cinétiques typiques dépendantes de la diffusion, ainsi que des cinétiques d'adsorption énergétique sur des surfaces hétérogènes [103].

II.8.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre [100]

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3})$$

L'intégration de l'équation (II.3) mène à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.4})$$

Où (k_2) est la constante de vitesse du pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

La constante de vitesse k_2 est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction du temps.

II.8.3. Modèle de transfert de matière intra-particulaire

a. Modèle de K. Urano et H. Tachikawa [104]

En raison de la nature poreuse de l'adsorbant, la diffusion intraparticulaire est prévue pour être l'étape limitante. Urano et Tachikawa ont proposé un modèle pour le calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire pour les temps longs. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse globale de sorption.

Ce coefficient, donné par la relation II.5, est calculé en traçant $-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = f(t)$

$$-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\tau^2 D_u t}{2.3d_p^2} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre,

D_u : Coefficient de diffusion dans le solide ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

d_p : le diamètre de la particule solide,

b. Modèle de Weber et Morris

A partir du modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [105], le coefficient de diffusion intraparticulaire est calculé pour les temps courts, à partir de l'équation II.6 suivante :

$$q_s = k_{diff} t^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

Où K_{diff} est le coefficient de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g.min}^{1/2}$).

II.8.4. Modèle de transfert de matière externe

Le modèle proposé par WEBER et MORRIS [105] suppose que la concentration de l'adsorbant à la surface (C_s) d'un adsorbant est négligeable à $t=0$ et par conséquent, la diffusion intra-particulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est défini par la relation :

$$\frac{dq}{dt} = \beta \cdot A (C - C_s) \quad (\text{II.7})$$

Avec :

C : La concentration du soluté dans le liquide (g.m^{-3})

C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g.m^{-3})

A : La surface spécifique par unité de masse de l'adsorbant ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

β : Le coefficient de transfert de masse externe (m.s^{-1})

q : La quantité de métal adsorbé par gramme d'adsorbant (g/g)

C_0 : La concentration initiale du soluté dans la solution (g.m^{-3})

C_b : La concentration de l'adsorbant (g.m^{-3})

La quantité adsorbée « q » est définie comme étant égale à :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_b} \quad (\text{II.8})$$

En dérivant l'équation (II.7), nous aboutissons à :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \cdot S (C - C_s) \quad (\text{II.9})$$

Avec:

S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1}). Elle est calculée à partir de la relation II.10 suivante:

$$S = \frac{\epsilon C_b}{d_p \rho_{app}} \quad (\text{II.10})$$

La détermination du coefficient de transfert de matière externe, par ce modèle, consiste à tracer le rapport $\text{Ln}(C/C_0)$ en fonction du temps.

II.9. Adsorption en système Batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption qui est très complexe peut se faire de différentes façons dépendantes des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la diffusion dans les pores.

II.9.1. Isothermes d'adsorption [95]

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Une isotherme d'adsorption représente la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité adsorbée à une température constante. Les isothermes d'adsorption sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants.

Ces isothermes sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'équilibre expérimentales dans une plage étendue de concentration et de température.

II.9.2. Classification des isothermes d'adsorption [106]

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (figure II.4)

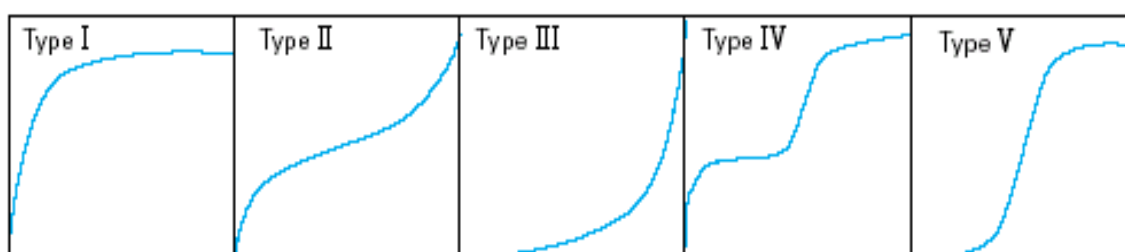


Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouches jusqu'à la condensation capillaire.

Une isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Enfin, **l'isotherme de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

II.9.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation de l'adsorption d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz dans des conditions réversibles. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à une température constante, la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution. L'équation générale s'écrit:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{II.11})$$

Où :

q_t : est la quantité du composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

C_0 : est la concentration initiale d'adsorbat (mg/L),

C_t : est la concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L),

V : est le volume de la solution (L),

m : est la masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe $q_e = f(C_e)$. Plusieurs isothermes ont été établies pour décrire les concentrations à l'équilibre, nous citons :

a. L'isotherme linéaire

Ce type d'isotherme est le premier en terme de simplicité puisqu'il se limite tout simplement à :

$$q_e = K_D C_e \quad (\text{II.12})$$

Où (K_D) est la constante de proportionnalité, désigné souvent sous le nom du coefficient de partage.

La description de l'adsorption à l'aide d'un coefficient de distribution présente l'avantage de la simplicité. L'adsorption d'un soluté peut souvent être considérée comme linéaire lorsque sa concentration est faible devant celle des autres solutés présents en solution et le domaine de validité est souvent restreint. L'utilisation d'un K_D donne dans certains cas de très bons résultats comme le montrent des travaux antérieurs [107], qui ont étudié l'adsorption du chrome sur trois types de résines échangeuses d'ions. Ce résultat est relativement peu fréquent et l'utilisation de K_D est en général très critiquée. Des chercheurs [108] ont remarqué que très peu d'isothermes obtenues expérimentalement ont un comportement linéaire. K_D est une fonction dépendante des conditions physico-chimiques de la solution aqueuse (présence de complexant, de certains compétiteurs), des quantités adsorbées et du pH.

b. L'isotherme de Freundlich

Le modèle décrit par Freundlich est peut être le plus largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface.

L'équation de cette isotherme prend la forme suivante :

$$q_e = K_{fr} C_e^{1/n} \quad (\text{II.13})$$

Où (K_{fr}) et (n) sont des constantes caractéristiques du système adsorbant – adsorbat déduites expérimentalement à une température donnée.

Certains auteurs attachent moins d'importance à ce modèle car il ne permet pas la mesure d'un maximum d'adsorption. Néanmoins, le coefficient de Freundlich K_{fr} est un indicateur intéressant de la quantité adsorbée [109]. K_{fr} peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents matériaux. L'ajustement des paramètres K_{fr} et n est rendu plus facile en écrivant l'équation (II.13) sous forme logarithmique.

$$\ln q_e = \ln K + 1/n \ln C_e \quad (\text{II.14})$$

L'équation (II.14) est celle d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $Ln K_{fr}$. La valeur de n décrit la nature de l'adsorption.

- Lorsque $0,1 < n < 1$ l'adsorption est favorable.
- Lorsque $n \gg 1$ l'adsorption est plus importante [110].
- Lorsque $n=1$, il y aurait une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide.
- Lorsque $n=0$, l'adsorption est irréversible.

Les constantes, déterminées en test batch, sont affectées par de nombreux facteurs comme les propriétés du matériau, le pH et la température de la solution. L'isotherme de Freundlich a été largement utilisée pour décrire l'adsorption des métaux lourds sur différents types d'adsorbants.

c. L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée, c'est-à-dire que la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant,
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule,
- A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé (q_m),
- L'adsorption est réversible,
- La surface du matériau est homogène et les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas considérées : l'énergie d'adsorption de tous les sites est donc identique et indépendante de la présence des molécules adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est basé sur un équilibre thermodynamique entre deux phénomènes : l'adsorption et la désorption (adsorption réversible), caractérisées respectivement par une constante de vitesse k_1 et une constante de vitesse k_2 . La relation II.15 suivante traduit cette double cinétique :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 C (q_m - q) - K_2 q \quad (\text{II.15})$$

A l'équilibre, $dq/dt = 0$, nous obtenons la relation de Langmuir donnée ainsi :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{II.16})$$

Où :

q_m : est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

b : est la constante de Langmuir ; elle représente le rapport des constantes de vitesse d'adsorption (K_1) et de désorption (K_2).

Il existe deux linéarisations possibles de la relation de Langmuir [111]. L'équation (II.17) est suggérée pour des concentrations à l'équilibre relativement faibles alors que l'équation (II.18) est satisfaisante essentiellement pour des échelles de concentrations élevées [112].

$$\text{Forme I} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (\text{II.17}) \quad \text{Forme II} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.18})$$

II.10. Adsorption en Continu

Il s'agit d'étudier maintenant le phénomène d'adsorption non plus dans un cas statique, c'est à dire, le cas où l'adsorbant est mis en contact avec un adsorbât de concentration connue, mais où l'adsorbant est en contact avec une phase liquide de concentration connue circulant à travers le lit d'adsorbant (figure II.5).

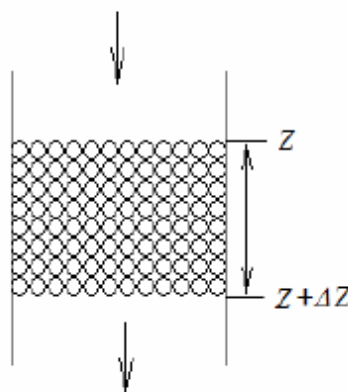


Figure II.5 : Lit d'adsorbant à garnissage supposé

Les lits fixes sont les configurations d'adsorbants les plus utilisées dans le traitement des eaux. Le profil de concentration à la sortie en fonction des variables de sortie tels que le temps et le volume traité représente un aspect critique du design d'un lit fixe.

Pour décrire l'adsorption du soluté, on utilise des relations de transfert entre les phases mobile (liquide) et solide (fixe). Pour cela, le profil de la concentration, dans les deux phases, doit être connu en fonction du temps et de l'espace. Une description mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes se déroulant lors du processus. Trois approches sont possibles :

II.10.1. La méthode stochastique

Le phénomène qui se déroule dans la colonne d'adsorption est considéré comme aléatoire, l'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune règle définie et l'étude doit donc faire l'objet d'une analyse statistique.

II.10.2. La méthode mathématique

Cette méthode tient compte de tous les paramètres intervenant dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique de la distribution de l'adsorbant entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons:

- ♦ Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption,
- ♦ Les relations mathématiques une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédite.

Mais tenir compte de tous les facteurs intervenant dans le processus est un travail difficile et fastidieux. De plus la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limités [113].

II.10.3. La méthode de la Zone de Transfert de Matière (ZTM)

Contrairement à la méthode précédente, cette méthode utilise le concept de l'étage théorique qui ne tient compte que de l'étape prépondérante dans le transfert.

Ce concept a été élaboré par Michael [113] pour des lits de résines échangeuses d'ions puis a été appliqué aux lits d'adsorbants par Lukchis [114]. Il a été remarqué que quand l'adsorption se déroule dans une colonne garnie d'adsorbant (filtre), ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène d'adsorption, mais seulement une partie de ce dernier, dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 80% de l'échange de soluté entre les phases mobile et fixe. Cette portion de lit nommée « *Zone de Transfert de Matière* » se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation (figure II.6).

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement les corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique (tableau II.3). Cette méthode ne peut être appliquée que si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- ♦ Un lit uniforme,
- ♦ Un débit volumique et une concentration uniformes dans la phase liquide,
- ♦ Pas de changement de phase,

- ♦ Une énergie d'adsorption négligeable,
- ♦ Pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

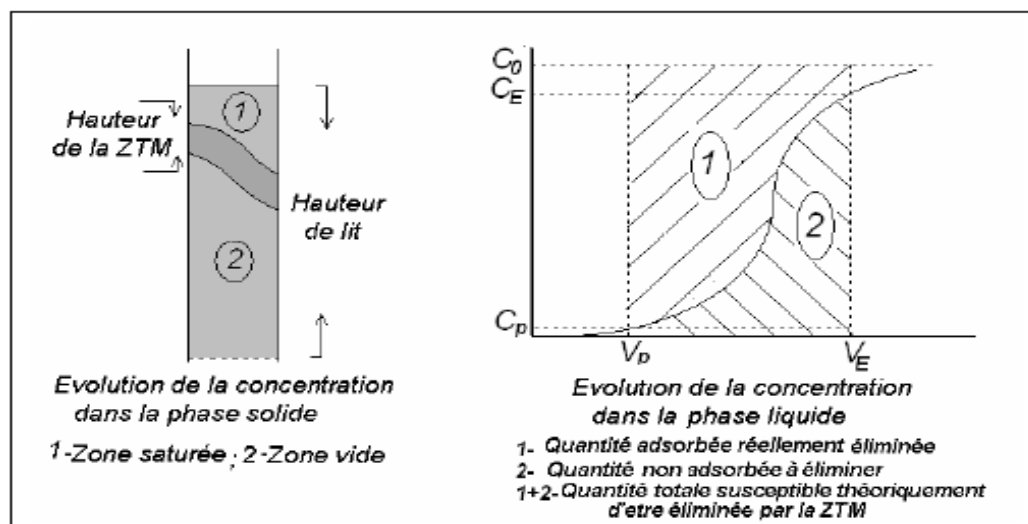


Figure II.6: Progression du front de la zone de transfert de matière à travers un lit d'adsorbant.

Les différentes relations (tableau II.3), décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe et permettant de caractériser le système, sont obtenues à partir de la courbe de percée qui donne l'évolution de la concentration de l'adsorbat à la sortie de la colonne.

Tableau II.3 Relations décrivant le comportement d'une adsorption en lit fixe.

Relation	Notation	Définition	Calcul mathématique
Volume de percée	V_p	Mesure de la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée	$V_p = D.t_p$
Capacité fractionnaire	F	Mesure de l'efficacité de l'élimination de l'adsorbant	$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0 (V_s - V_p)}$
Hauteur de la Z.T.M	H_z	Mesure de la vitesse d'élimination du soluté par l'adsorbant	$H_z = \frac{(V_s - V_p)}{V_s + F(V_s - V_p)}$
Vitesse de déplacement de la Z.T.M	U_z	Mesure de la vitesse de saturation du lit d'adsorbant	$U_z = \frac{H}{V_s + F(V_s - V_p)}$
Capacité utile	C_u	Mesure de la quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant	$C_u = \frac{1}{m} \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV$
Volume de saturation	V_s	Mesure du volume traité à la saturation	$V_s = D.t_s$

Avec :

t_p et t_s : les temps de percée et de saturation respectivement (min),

D : le débit d'alimentation (m^3/min).

C_o : la concentration de la solution à traiter (mg/L).

H : la hauteur du lit d'adsorbant (m).

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

II.10.4. Modèles préétablis décrivant les courbes de percée

La performance des colonnes d'adsorption sur lit fixe d'un adsorbant est généralement décrite au travers de courbes de percée. L'apparition du temps de percée ainsi que la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques très importantes pour prédire la durée de vie d'un filtre et donc prévoir son remplacement ou sa régénération afin qu'il présente toujours la même efficacité de rétention vis-à-vis des molécules à éliminer. Le dimensionnement et l'amélioration des performances de ces adsorbants nécessitent de pouvoir prédire ces courbes de percée en fonction de divers paramètres clés du système.

Pour cela, de nombreux modèles plus ou moins complexes, fondés sur la résolution simultanée d'équations décrivant les différents aspects de la cinétique d'adsorption, existent dans la littérature. Un ensemble d'équation a été proposés intégrant les bilans de matière, les transferts externes et internes avec des mécanismes diffusionnels ainsi que des équations décrivant l'écoulement du liquide dans l'adsorbant.

II.10.4.1 Modèle de Bohart et d'Adams

Bohart et Adams [115] ont établi des équations fondamentales décrivant le rapport entre (C/C_o) et (t) pour l'adsorption dans une colonne à lit fixe. Bien que le travail original de Bohart et d'Adams a été effectué pour le système d'adsorption gaz-charbon de bois, cette approche globale peut être appliquée avec succès dans la description quantitative d'autres systèmes. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{BA} N_o Z}{U_o} - K_{BA} C_o t \quad (\text{II.19})$$

Avec :

t : le temps de fonctionnement (min) ;

C : la concentration de la solution à l' instant t (mg.L^{-1}) ;

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}) ;

K_{BA} : le coefficient de taux d'adsorption ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;

N_0 : la capacité d'adsorption dynamique par volume du lit (mg.L^{-1}) ;

Z : la hauteur du lit (cm) ;

U_0 : la vitesse d'écoulement (cm.min^{-1}) ;

En traçant $\ln(C/C_0-1)$ en fonction de (t) , la pente conduit à la détermination de K_{BA} et N_0 .

II.10.4.2 Modèle de Clark

Ce modèle est développé par Clark [116] a été basé sur l'utilisation de concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre (K_{fr}) et $(1/n)$.

$$\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1 = Ae^{-rt} \quad (\text{II. 20})$$

Avec :

n : Paramètre de Freundlich.

A et r : Constantes de Clark.

$$A = \exp\left(\frac{K_c N_0 Z}{U}\right) \quad (\text{II. 21})$$

$$r = K_c C_0 \quad (\text{II. 22})$$

Où :

N_0 : la capacité d'adsorption dynamique par volume du lit (mg.L^{-1}).

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

K_c : la constante de Clark.

U : la vitesse d'écoulement (cm/mn).

Z : la hauteur du lit (cm).

Linéarisation de l'équation (II.20) donne :

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \text{Ln} A - rt \quad (\text{II.23})$$

A partir du tracé de $\text{Ln} [(C_0/C)^{n-1} - 1]$ en fonction du temps, on peut déterminer (r) et (A).

II.10.4.3 Modèle de Wolborska

Wolborska [117] a proposé un modèle basé sur les équations générales du transfert de matière pour des mécanismes de diffusion dans le domaine de faible concentration de la courbe de percée. Le modèle de Wolborska est donné par l'équation suivante :

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U_0} \quad (\text{II.24})$$

Avec :

$$\beta_a = \frac{U_0^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{U_0^2}} - 1 \right) \quad (\text{II.25})$$

Où :

N_0 : la capacité d'adsorption dynamique par volume du lit (mg.L^{-1}).

β_a : Coefficient cinétique pour le transfert de masse externe (min^{-1})

D : Coefficient de diffusion axiale (cm^2/min)

β_0 : Coefficient de transfert de masse externe avec dispersion axiale négligeable (min^{-1}).

U_0 : Vitesse superficielle du fluide (cm/min)

Z : Hauteur du lit fixe (cm).

Wolborska a observé que pour une faible hauteur du lit ou un débit élevé de la solution, la diffusion axiale est négligeable et $\beta_a = \beta_0$. La vitesse de migration (cm.min^{-1}) est donnée par la relation suivante, connue sous le nom de loi de Wicke :

$$v = \frac{U_0 C_0}{N_0 + C_0} \quad (\text{II.26})$$

A partir du tracé de $\text{Ln} \frac{C}{C_0}$ en fonction du temps, on peut déterminer le coefficient cinétique de transfert de masse β_a et la capacité d'adsorption N_0 .

On peut également calculer la vitesse de déplacement du front d'adsorption en utilisant l'équation (II.26).

II.10.4.4 Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson [118] ont proposé un modèle pour l'adsorption des vapeurs et des gaz par le charbon actif en continu. Il est moins compliqué que d'autres modèles, il n'exige aucune donnée détaillée portée sur les caractéristiques de l'adsorbat, le type d'adsorbant, et les propriétés physiques de l'adsorption sur lit. L'équation mathématique de ce modèle est donnée par la forme linéaire suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{YN}t - t_{1/2}K_{YN} \quad (\text{II. 27})$$

Avec :

K_{YN} : Constante de proportionnalité (min^{-1}) ;

$t_{1/2}$: Temps nécessaire pour adsorber 50% dans la courbe de percée (min).

Cette approche nécessite le tracé $\ln \frac{c}{c_0 - c}$ de en fonction du temps pour déterminer les paramètres K_{YN} et $t_{1/2}$.

II.10.5 Travaux antérieurs sur l'adsorption des produits pharmaceutiques

L'adsorption est une technique bien établie pour traiter les effluents domestiques et industriels. L'adsorption d'enroflaxacine, un antibiotique vétérinaire sur les zéolites naturelles et de la décontamination de la zéolite a été étudié par des études récentes [119]. Les effets du pH, de la température et la présence de l'ion ammonium sur le processus d'adsorption ont été examinés et évalués par les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Des chercheurs [120] confirment la présence de l'amoxicilline, l'un des antibiotiques les plus utilisés en Italie, dans les stations de traitement des eaux usées, avec une concentration supérieure à 120 ng/l. Le procédé d'ozonation de l'amoxicilline a été utilisé pour l'élimination de ce dernier. Les résultats trouvés montrent que le procédé d'ozonation est caractérisé par un faible degré de minéralisation, même pour de longues durées de traitement.

La cinétique et l'équilibre d'adsorption de l'amoxicilline sur la chitosane ont été étudiés dans un système batch dans des études antérieures [121]. Les courbes d'équilibres expérimentales indiquent que l'isotherme d'adsorption du système peut être modélisée par le modèle de Langmuir. Deux modèles mathématiques proposés dans la littérature sont utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. La validation des modèles a pour but d'optimiser des paramètres de transfert de masse, décrivant les phénomènes de la convection interne et externe de diffusion sur des pores de chitosane, ainsi que de déterminer la constante de vitesse cinétique.

Des chercheurs [122] ont examiné l'utilisation potentielle du *Rhizopus arrhizus* et de la boue activée sèche, comme produits de remplacement pour le charbon actif en poudre pour l'élimination de la pénicilline G, un des antibiotiques les plus utilisés. La biosorption/adsorption de la pénicilline G sur les trois adsorbants a été étudié dans un système de lots. L'adsorption maximale a été observée à la valeur initiale du pH de 6 et à une température de 35°C. Ils ont observé que l'équilibre d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en pénicilline G. La convenance des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich aux données d'équilibre à des différentes températures pour chacun des trois adsorbants.

Chapitre III



La loofah Cylindrica

L'adsorption est un procédé très efficace et économique qui peut être utilisé pour l'élimination des contaminants organiques et métalliques. Cependant, le coût des adsorbants à utiliser qui nécessitent d'être régénérés est un facteur important à restreindre en vue de l'applicabilité du processus d'adsorption. Par conséquent, l'utilisation de matériaux adsorbants, moins onéreux, renouvelables et ayant une bonne efficacité, constitue un important thème de recherche au cours des récentes décennies.

Dans ce cadre, nous proposons d'utiliser la *loofah Cylindrica*, un matériau végétal constitué d'un réseau très fibreux ayant une surface spécifique intéressante, susceptible d'enlever les métaux lourds, les colorants, le phénol ainsi que d'autres substances organiques, pour l'élimination de l'Oxytétracycline.

III.1. Description de la *Loofah Cylindrica*

Luffa ou *Loofah* (de l'arabe *لوف*), aussi appelée courge éponge ou éponge végétale, est une plante herbacée de la famille des Cucurbitacées. Ce sont des plantes grimpantes, tropicales et subtropicales, à feuilles lobées, à fleurs femelles jaunes, produisant, à la fin du printemps, des fruits dont la forme rappelle quelque peu celle des grosses courgettes ou concombres (figure III.1) [123]. Les fruits sont de forme cylindrique de taille très variable, 40 à 90 cm de long sur 10 à 40 cm de large. A un stade avancé de la maturation, le fruit de la *Loofah* ressemble à un réseau spongieux de fibres à la fois moelleux et très léger (figure III.2). Le fruit est un matériau ligno-cellulosique, composé de 60% de cellulose, de 30% d'hémicellulose et de 10% de lignine [124] qui forme un réseau fibro-vasculaire caractérisé par une structure micro-cellulaire avec des micro-canaux rendant le système poreux.

Les principaux pays producteurs de *Loofah* sont la Chine, la Corée, l'Inde, le Japon et l'Amérique centrale.



Figure III.1 : Fruit de *Loofah Cylindrica*



Figure III.2 : Fruit sec de *Loofah Cylindrica*

III.2. Stabilité chimique de la *Loofah* [125]

- **Action des acides** : L'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique concentrés détruisent les cordes du Loofah à la température ambiante et l'acide nitrique, moins concentré, transforme la cellulose en nitrocellulose.
- **Action des oxydants** : Les faibles concentrations des oxydants (eau de javel, peroxyde d'hydrogène) éliminent les colorants présents dans les fibres de loofah. Ces oxydants sont utilisés pour le blanchiment des cordes de la fibre végétale.

III.3. Caractérisation de la *Loofah Cylindrica* brute

III.3.1. Observation à l'œil nu [125]

Nous distinguons, sur le fruit, plusieurs parties distinctes (figures III.3 et III.4).

- La partie centrale du fruit, qui s'appelle le noyau ou bien le filet,
- Le lien entre le noyau et la paroi interne,
- Le mur interne,
- Le lien entre le mur interne et le mur externe,
- La couche superficielle et/ou paroi externe.

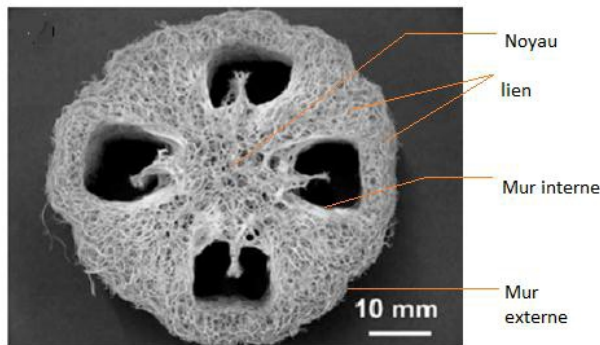


Figure III.3: Coupe longitudinale de la *Loofah Cylindrica*

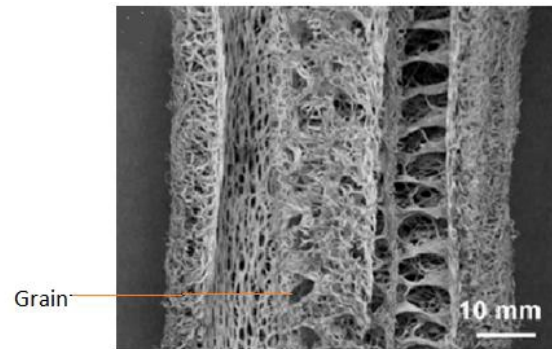


Figure III.4 : Coupe transversale de la *Loofah Cylindrica*

III.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées par Hanini et al. [1] dans le but de distinguer la composition des cordons et la géométrie des fibres.

Les observations ont montré que les cordons de Loofah sont constitués de fibres allongées avec des courbures tordues et irrégulières. Chaque fibre a la forme d'un cylindre creux plus ou moins elliptique et certaines fibres sont ponctuées.

Demir et al. (2008) [126] ont observé la surface et la section transversale des fibres de *Loofah cylindrica* au microscope électronique à balayage (SEM) (figure.III.5.b) et ont montré que les fibres de la *Loofah* comprennent de petits canaux vides ayant 1 à 10 μm de diamètre. La surface spécifique BET est ainsi déterminée et trouvée égale à 123 m^2/g .

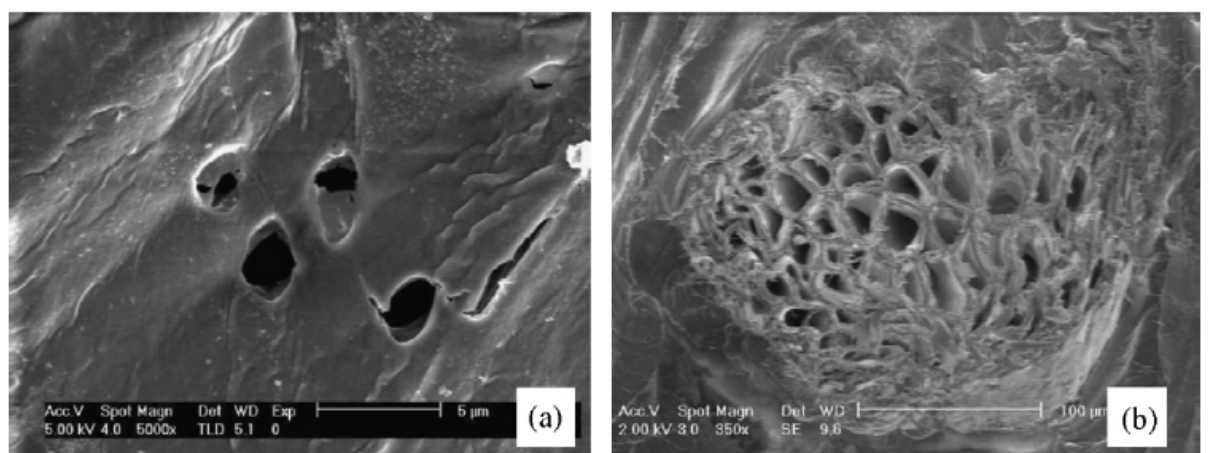


Figure.III.5: SEM image de (a) surface de *Loofah cylindrica* traitée par NaOH (0,1N) et (b) section Transversale de ses fibres traitées [4].

Cela nous montre la nature extrêmement poreuse des *Loofah Cylindrica* qui offrent une grande surface pour adsorber les contaminants. L'adsorption a lieu en raison de la force d'attraction entre les molécules des contaminants de l'eau et les molécules de la grande surface de *Loofah cylindrica*.

III.4. Composition chimique

Des travaux [117] spécifient que la *Loofah Cylindrica* est composée de β -cellulose (60- 63 % en poids), d'hémicellulose (19.4-22%) et de lignine (10.6-11.2 %).

Les pourcentages massiques de chaque élément, entrant dans la composition des cordes de loofah (mur externe, mur interne, lien et noyau), sont donnés en tableau III 1.

Tableau III.1 : Composition chimique (% massique) [125]

	C	H	N	O	autres
Mur interne	49.5	8.18	2.97	36.1	3.25
Mur externe	46.5	7.72	3.78	37.6	4.40
Lien	59.6	8.09	2.96	26.5	2.85
Noyau	66.1	6.75	5.03	21.3	0.82

III.5. Les différentes utilisations

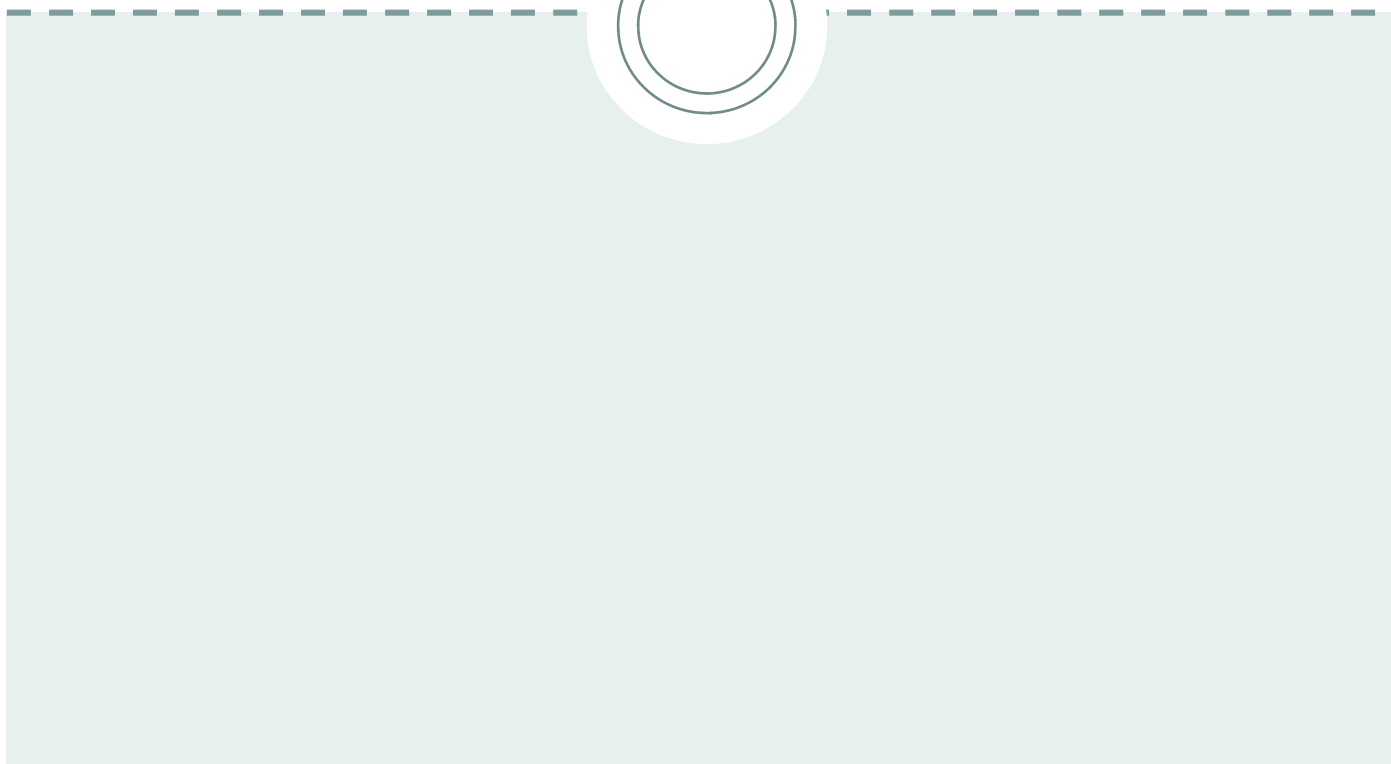
Les fruits de *loofah Cylindrica* sont consommés comme légumes en Asie et en Afrique. Mais ils sont généralement utilisés dans divers domaines [127] : comme éponges de bain, pour le nettoyage des sols et des voitures. En outre, les fibres de loofah sont aussi employées dans la fabrication de divers autres articles surtout les semelles de chaussures.

Grâce à leur caractère non abrasif, non toxique, à leur faible densité, à leur faible coût et à leurs propriétés biodégradables, elles entrent dans la fabrication des composants des amortisseurs, en tant que revêtements d'insonorisation, dans la fabrication des matériaux d'emballage ; dans cette dernière application, la loofah a un double avantage par rapport au polystyrène : elle est biodégradable donc non polluante et comprimable.

Dans le domaine de la recherche scientifique, à travers le monde, la *Loofah Cylindrica* a été utilisée dans de nombreuses expériences comme matrice de support pour l'immobilisation des micro-organismes [127]:

- support des cellules de levure pour la production d'éthanol à partir du saccharose et de la mélasse,
- support pour la formation d'un biofilm pour la bio-oxydation du fer ferreux (Fe^{2+}) présent dans les eaux usées industrielles,
- support pour le développement du biofilm des micro-organismes capables de métaboliser les composés organiques et inorganiques adsorbés sur la *Loofah*, en particulier ceux responsables de la nitrification [128].

Partie Expérimentale



Chapitre IV



**Caractérisation de
l'adsorbant
la *loofah cylindrica***

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Loofah Cylindrica* nécessite la caractérisation de cette dernière. L'objectif de ce chapitre est la détermination des différents paramètres qui permettent de définir les propriétés intrinsèques qui ont une relation avec les phénomènes d'adsorption.

IV. 1. Traitements des fibres de *Loofah Cylindrica*

L'objectif étant d'améliorer la capacité d'adsorption de la *Loofah Cylindrica* par l'élimination des impuretés et des matières non cellulosiques (cires, pectines, colorants naturels,...), nous avons fait subir à ce matériau différents traitements qui, de ce fait, permettront d'accroître le nombre de sites sur la paroi de la fibre.

IV. 1.1. Traitements physiques

- Après le découpage de la *loofah* en plusieurs morceaux, nous avons enlevé les graines et l'avons lavée avec de l'eau distillée pour éliminer les poussières et les impuretés indésirables.
- Par des lavages répétés d'une durée de 30 min chacun avec de l'eau distillée, portée à ébullition, suivis d'un séchage durant 24 heures dans une étuve à 105°C, la fibre se débarrasse des colorants naturels, des débris de fibre et des sels minéraux. Les pertes sont estimées à 5%.

IV. 1.2. Traitements chimiques

- **Traitement à la soude :** les morceaux de *Loofah* sont mis en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 12% pendant 15 min, l'opération est répétée trois fois. Nous avons, ensuite, procédé au rinçage à l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète de la solution alcaline puis au séchage pendant 24 H dans une étuve réglée à 105°C. Le traitement à la soude permet de transformer et de solubiliser les matières non cellulosiques [129].
- **Traitement à l'eau de javel :** les fibres *Loofah* sont ensuite blanchies avec une solution d'hypochlorite de sodium à 12° pendant 90 minutes et ce, à température ambiante. Plusieurs rinçages à l'eau distillée sont alors nécessaires pour éliminer le chlore de l'eau de javel. Après toute cette série d'opérations, les fibres de loofah sont séchées à l'étuve réglée à 105°C pendant 24h. Les fibres jaunâtres ou grises passent au blanc clair. Le blanchiment à l'eau de Javel fait dissoudre la lignine, l'hémicellulose,

les résines et les colorants naturels ainsi que les impuretés, ce qui engendre la création d'une microporosité interne.

Après le traitement chimique, la *Loofah* a été broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène et tamisée afin de recueillir la fraction granulométrique comprise entre 250 et 630 μm .

IV.2. Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant

La caractérisation de notre fibre végétale traitée a consisté en la détermination de divers paramètres dont notamment la granulométrie, l'humidité, la masse volumique et la porosité. Pour affiner quelque peu cette caractérisation, nous avons fait appel à la spectroscopie Infra Rouge.

IV.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

IV.2.1.1. Granulométrie

Les différentes granulométries des poudres sont obtenues par broyage, suivi d'un tamisage à l'aide d'un tamiseur à travers un certain nombre de tamis de dimensions de maille différentes. Nous avons recueilli différentes fractions de la *Loofah Cylindrica* dont les particules ont une granulométrie comprise entre 250 et 630 μm .

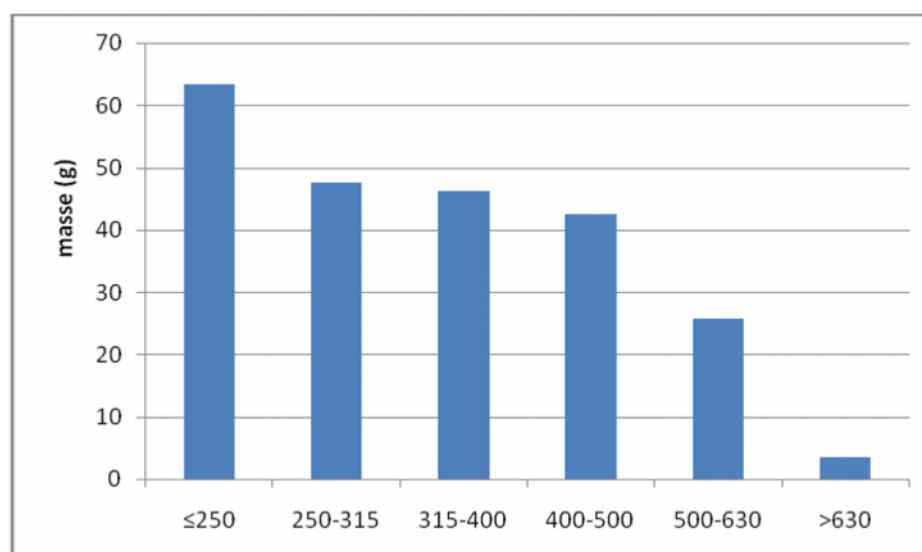


Figure IV.1 : Répartition granulométrique des particules de *Loofah Cylindrica*

Le diamètre moyen le plus utilisé est celui défini par Sauter [130], ce diamètre est défini par la relation suivante:

$$d = d_{[3,2]} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^k n_i d_i^2} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

n_i : nombre de particule de la $i^{\text{ème}}$ classe granulométrique,

d_i : diamètre moyen de la $i^{\text{ème}}$ classe granulométrique,

k : nombre de classes granulométriques.

Ce diamètre permet de comparer les effets de volume (inertiel) aux effets de surface. Physiquement, il représente le diamètre de la particule qui a le même rapport surface/volume que celui développé par l'ensemble des particules de la distribution. Pour une analyse en masse comme le tamisage, les données obtenues sont les m_i (masse de particules retenue dans chaque classe) et dans ce cas, il est pratique d'écrire la formule précédente comme suit, sachant que :

$$m_i = n_i * d_i^3, \quad d = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{\sum_{i=1}^k d_i} \quad (\text{IV.2})$$

IV.2.1.2. Humidité

Le taux d'humidité d'un adsorbant est calculé à partir de l'équation (IV.3) et ce, en introduisant une quantité m_0 (g) de l'adsorbant dans un four à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant.

$$h \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

h : l'humidité en pourcentage massique (%).

m_0 : la masse de l'adsorbant avant le séchage (g).

m_1 : la masse de l'adsorbant après le séchage (g).

IV.2.1.3. Masse volumique apparente

Pour mesurer la masse volumique apparente, nous introduisons une quantité de loofah m_0 (g) dans un pycnomètre de volume ($V= 5\text{mL}$). Ce paramètre est calculé par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_0}{V} \quad (IV.4)$$

IV.2.1.4. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume $V = 5\text{ mL}$ dans lequel, nous avons introduit une masse m_0 de la *Loofah* broyée et séchée jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par le méthanol de masse volumique $\rho_e = 0.792\text{ g/cm}^3$. Connaissant la masse totale (loofah+méthanol), nous pouvons déduire la masse de méthanol m_e et par conséquent son volume V_m .

La masse volumique est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_r = \frac{m_0}{[V - V_m]} = \frac{m_0}{[V_0 - m_m/\rho_e]} \quad (IV.5)$$

Avec :

ρ_r : masse volumique réelle (g/cm^3),

m_0 : masse de loofah qui occupe le volume V dans un pycnomètre de 5 ml (g),

m_e : masse de méthanol remplissant le pycnomètre de 5 ml en présence de loofah (g),

ρ_e : masse volumique du méthanol égale 0.792 g/cm^3 .

V : volume total du pycnomètre (ml).

IV.2.1.5. Porosité externe

La porosité est définie comme étant le rapport du volume de vide au volume total du matériau. Pour la mesure de la porosité ϵ_e , nous avons mis une certaine quantité de Loofah sèche dans une éprouvette de 50 ml jusqu'à un volume V_1 correspondant à une masse m_1 , puis nous avons ajouté du méthanol jusqu'à un volume V_T correspondant à une masse m_2 . La porosité se calcule de la manière suivante :

$$\epsilon_e = \frac{V_{vide}}{V_{matériau}} = \frac{V_1 - (V_T - V_e)}{V_1} = 1 - \frac{V_T}{V_1} \frac{m_2 - m_1}{\rho_m} \quad (IV.6)$$

Avec :

V_1 : volume du solide en cm^3 ;

V_T : volume total en cm^3 ;

V_e : volume du méthanol en cm^3 ;

ρ_m : masse volumique du méthanol en g/cm^3 .

IV.2.2. Résultats

L'ensemble des résultats relatifs aux caractéristiques physiques de la *Loofah Cylindrica* traitée sont présentés dans le tableau (IV.1).

Tableau VI.1 : Caractéristiques physiques de la *Loofah* traitée

Diamètre moyen (μm)	370
Humidité (%)	4.07
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0.253
Masse volumique réelle (g/cm^3)	1.175
Porosité externe	0.803

IV.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

L'Infra Rouge peut fournir des renseignements très précieux sur les structures moléculaires de l'adsorbant utilisé. L'échantillon en poudre de *Loofah Cylindrica*, dissous dans du nujol spectroscopique, a été pastillé à l'aide du chlorure de sodium. Le spectre d'absorption Infra Rouge a été enregistré entre 4000cm^{-1} et 500cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN Acclab9. La Figure IV.2 montre le spectre infrarouge obtenu sur la surface des différentes fibres.

L'examen de ce spectre indique la présence de quelques pics caractéristiques suivants :

- Les pics situés entre 1050 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} caractérisent la vibration des groupes de (C-O-C),
- Les pics à 1330 cm^{-1} et à 1370 cm^{-1} caractérisent les groupes alcooliques (C-OH) de la cellulose,
- Le pic à 1429 cm^{-1} est attribué au groupement (CH_2) de la cellulose,
- Le pic situé à 1645 cm^{-1} est attribué à la vibration des groupements d'hydroxyles (OH) libres,
- La région située entre 2500 et 3500 cm^{-1} est liée aux groupements (OH) et (CH_2).

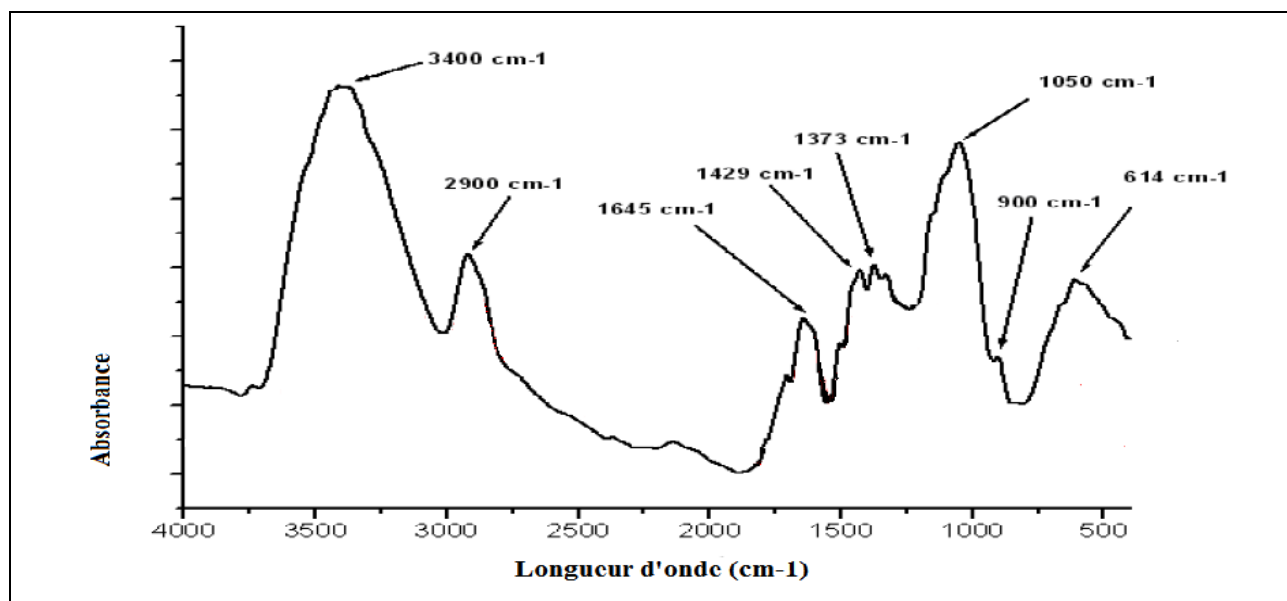


Figure IV.2 : Spectre Infra Rouge de la *Loofah Cylindrica*

Chapitre V



**Adsorption de
l'oxytétracycline
sur la *loofah cylindrica***

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressées à l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Loofah Cylindrica* selon un système fonctionnant en mode batch. L'effet de paramètres physicochimiques (temps de contact, granulométrie de la matière végétale, concentration initiale d'Oxytétracycline, masse d'adsorbant et vitesse d'agitation), régissant l'adsorption de manière générale, a été étudié et développé.

V.1. Préparation et étalonnage des solutions d'Oxytétracycline

Les solutions d'Oxytétracycline testées sont préparées par dilutions successives d'une solution mère de concentration donnée (250 mg/L) et ce, dans un domaine de pH compris entre 6.5 et 6.8. La méthode d'analyse utilisée est la spectrométrie UV visible. Une étude du spectre UV visible de l'Oxytétracycline à des longueurs d'ondes comprises entre 190 et 1100nm, réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre type 6705 Jenway, a permis de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale de l'Oxytétracycline à savoir $\lambda_{\max} = 354$ nm. Les différentes concentrations résiduelles en Oxytétracycline sont déterminées sur la base d'une courbe d'étalonnage préalablement établie et qui donne la relation entre la concentration et la densité optique (annexe 1).

V.2. Procédé expérimental

Dans des flacons de 150 ml de volume, nous introduisons des volumes de 50ml de solution d'Oxytétracycline de concentration connue et une masse m de *Loofah* de granulométrie bien définie. Après agitation continue à des temps de contact solide -liquide prédéterminés, nous récupérons les différents filtrats préalablement centrifugés pour analyse. La quantité adsorbée en Oxytétracycline a été déterminée sur la base de l'équation (V.1).

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

Avec :

q_t : La quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

C_0 : La concentration initiale en Oxytétracycline (mg/L),

C_t : La concentration en Oxytétracycline à l'instant t (mg/L).

m : La masse de l'adsorbant (g).

V.3. Adsorption en mode batch, de l'Oxytétracycline sur la *Loofah Cylindrica*

V.3.1. Effet du temps de contact

Les essais réalisés ont abouti à la courbe de la figure V.1 où est représentée l'évolution de la capacité sorptionnelle de la fibre végétale en fonction du temps de contact solide liquide.

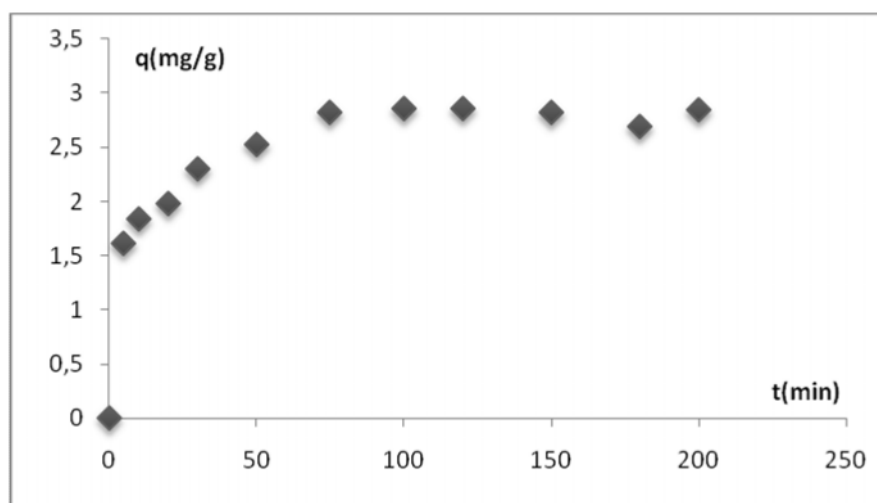


Figure V.1 : Effet du temps de contact sur la rétention de l'Oxytétracycline par la *Loofah Cylindrica* ($C_0=50$ mg/l, $m = 0,8$ g, $V = 50$ ml, $\omega = 500$ tr/min, $pH= 6,5$, $T=23^\circ C$).

D'après la figure V.1, nous remarquons que l'adsorption est rapide en début de processus. En effet, après 30 minutes de contact, 70% d'Oxytétracycline ont été retenus par la fibre végétale. Cette rétention devient de plus en plus lente au cours du temps pour enfin atteindre l'équilibre après 130min de contact. Au-delà, nous ne remarquons aucun changement significatif dans la quantité adsorbée en Oxytétracycline. Ceci pourrait s'expliquer par la grande disponibilité des sites actifs libres du support en début d'expérience, disponibilité de sites qui devient de plus en plus faible avec le temps.

V.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle et dans la maîtrise des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant. Deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles de connaissance des phénomènes qui prédominent les processus d'adsorption des systèmes : Les équations de pseudo premier ordre [131] et les équations de pseudo second ordre [132].

a. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

La cinétique de pseudo premier ordre est représentée par l'équation (V.2) suivante:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (V.2)$$

Avec :

k_1 : la constante de vitesse en min^{-1} ,

q_t et q_e : les quantités adsorbées respectivement à l'instant t et à l'équilibre en mg/g .

La constante de vitesse k_1 est déduite à partir de la pente de la droite représentant $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (figure V.2).

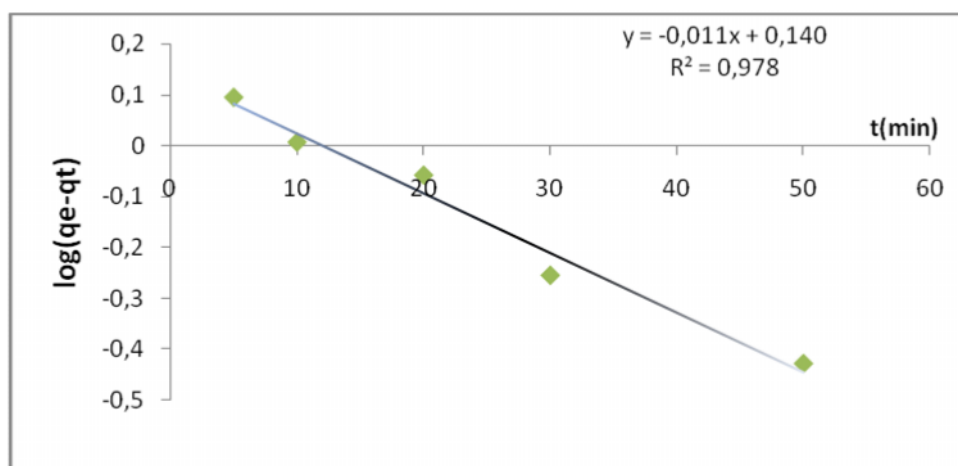


Figure V.2 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre

b. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre

La cinétique de pseudo second ordre est représentée par l'équation (V.3) ci-après:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (V.3)$$

Où k_2 est la constante de vitesse du pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La constante de vitesse k_2 est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction du temps (figure V.3).

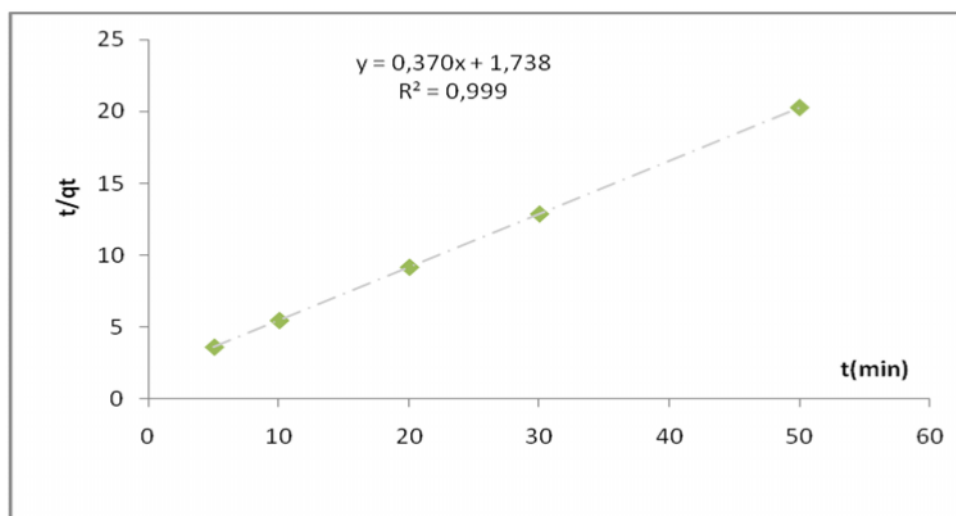


Figure V.3 : Modèle cinétique de pseudo second ordre

Le tableau V.1 et les figures V.2 et V.3 mettent en évidence les résultats de l'application des deux modèles cinétiques à notre système.

Tableau V.1 : Constantes des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre.

Cinétique de Pseudo premier ordre				Cinétique de Pseudo second ordre			
$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ cal.}}(\text{mg/g})$	$q_{e, \text{ exp.}}(\text{mg/g})$	R^2	$k_2(\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ cal.}}(\text{mg/g})$	$q_{e, \text{ exp.}}(\text{mg/g})$	R^2
0,026	1,380	2,811	0,978	0,079	2,703	2,811	0,999

Nous constatons, au vu des valeurs des quantités adsorbées d'Oxytétracycline à l'équilibre, que la cinétique d'adsorption d'Oxytétracycline est plus proche du modèle cinétique de pseudo second ordre.

Afin de vérifier si la cinétique d'adsorption d'Oxytétracycline sur la *Loofah Cylindrica* suit bien une cinétique de pseudo second-ordre, nous avons représenté sur une même figure les courbes expérimentales et théoriques obtenues. D'après la figure V.4, nous constatons que les données expérimentales vérifient correctement la cinétique de pseudo seconde ordre.

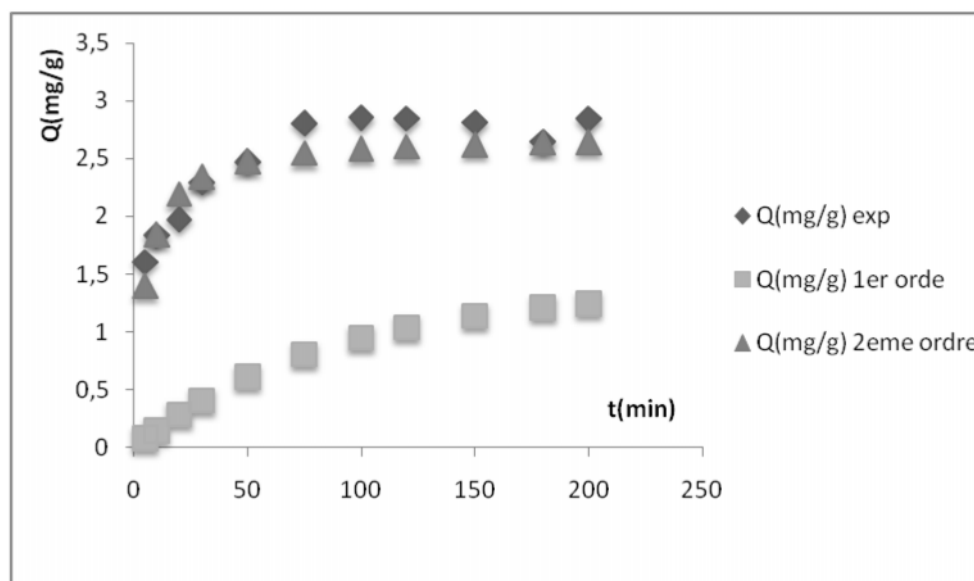


Figure V.4 : Modélisation de la cinétique d'adsorption

V.3.3. Effet de la granulométrie

La réduction en poudre de cette fibre végétale a été ardue. Pour cela, nous avons voulu voir si réellement, il pouvait y avoir une amélioration notable dans le pouvoir de sorption de cette fibre du fait de son broyage. Pour ce faire, nous avons utilisé deux classes granulométriques de fibres de Loofah : Loofah broyée ($250 < d < 630 \mu\text{m}$) et Loofah non broyée mais juste découpée en petits morceaux (figure V.5). Les essais sont effectués selon le même protocole expérimental que précédemment.

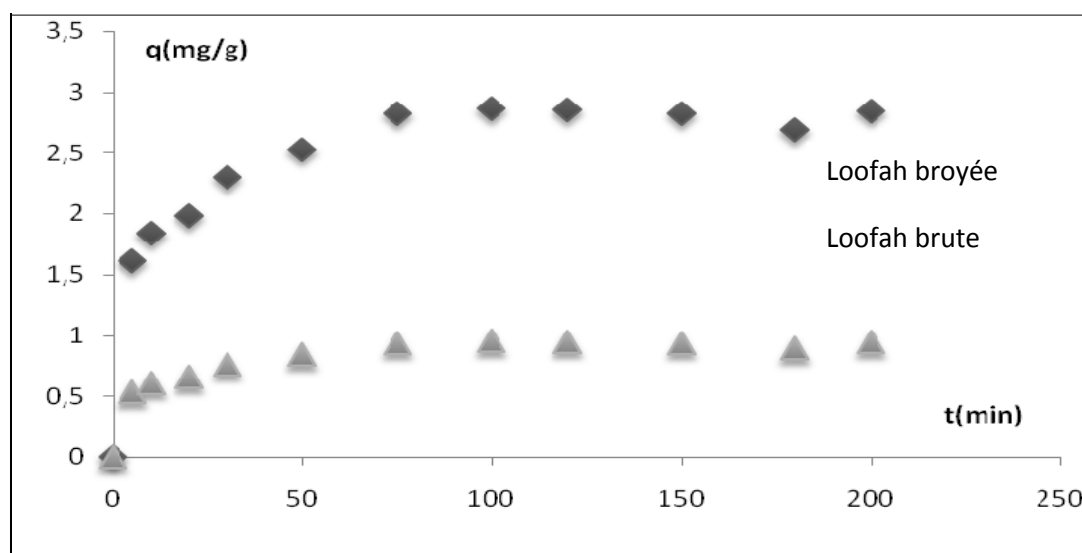


Figure V.5 : Effet de la granulométrie sur l'adsorption de l'Oxytétracycline ($C_0=50 \text{ mg/l}$, $m = 0,8 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\omega = 500 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 6,5$, $T=23^\circ\text{C}$).

Nous constatons que la granulométrie a une influence notable sur le taux d'adsorption (figure V.5). Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'un broyage mécanique des cordons de *Loofah* induit une modification des fibres à la fois géométrique (micro fractures dans les parois, fibrillation, coupure de la fibre) et physico-chimique (libération de groupements -OH des chaînes cellulose qui favorisent l'hydratation). Ces changements vont provoquer une souplesse accrue de la fibre qui conduirait à une structure fibreuse fermée (formation de petits pores). En plus, la réduction de la taille de fibre modifie la mouillabilité de la *Loofah* elle-même et favorise l'oxydation [133].

L'ensemble de ces considérations permet de conclure que l'efficacité d'adsorption est liée à la fois à la structure géométrique du matériau fibreux et à l'état de surface des cordes cellulose.

V.3.4. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline

Cette investigation permettra de déduire l'efficacité du présent système d'adsorption avec des effluents chargés en antibiotiques de concentration variable (dans notre cas, de 10 à 163 mg/L) et d'étudier le mécanisme mis en jeu à travers les isothermes d'adsorption.

La figure V.6 met en relief l'isotherme d'adsorption de l'Oxytétracycline sur la fibre végétale.

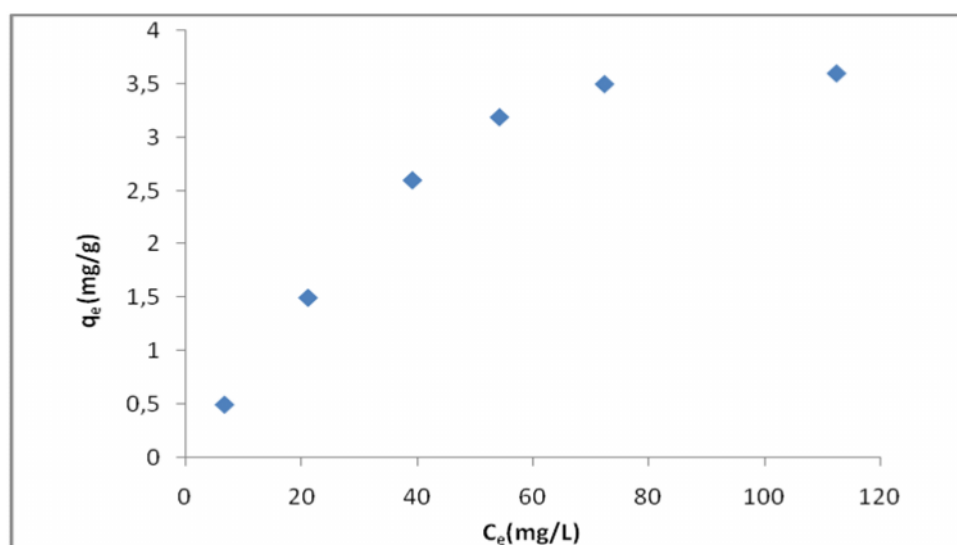


Figure V.6 : Isotherme d'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Loofah Cylindrica* ($m = 0,8$ g, $V = 50$ ml, $\omega = 500$ tr/min, $pH = 6,5$, $T = 23^\circ C$, $t_{contact} = 130$ mn)

La figure (V.6) montre que la capacité d'adsorption de l'Oxytétracycline par les fibres de la *Loofah* augmente avec l'augmentation de la concentration initiale d'Oxytétracycline.

Au-delà de la concentration de 70 mg/L, la fixation de l'Oxytétracycline reste approximativement constante. La saturation des sites actifs de la *Loofah* devient alors effective. L'isotherme obtenue est de type I.

a. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est, par conséquent, essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat adsorbant sont généralement caractérisées par des **isothermes d'adsorption** déterminées à une température donnée. Parmi les diverses corrélations proposées, nous pouvons citer celles de Langmuir (équation V.4) et celle de Freundlich (équation V.5).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{V.4})$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (\text{V.5})$$

Avec :

q_e : La quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_m : La capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e : La concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L),

b : La constante relative à l'énergie d'adsorption (L/mg).

K, n : Les constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Les figures V.7 et V.8 et le tableau V.2 donnent respectivement les allures des courbes selon les modèles de Langmuir et Freundlich et les différentes constantes.

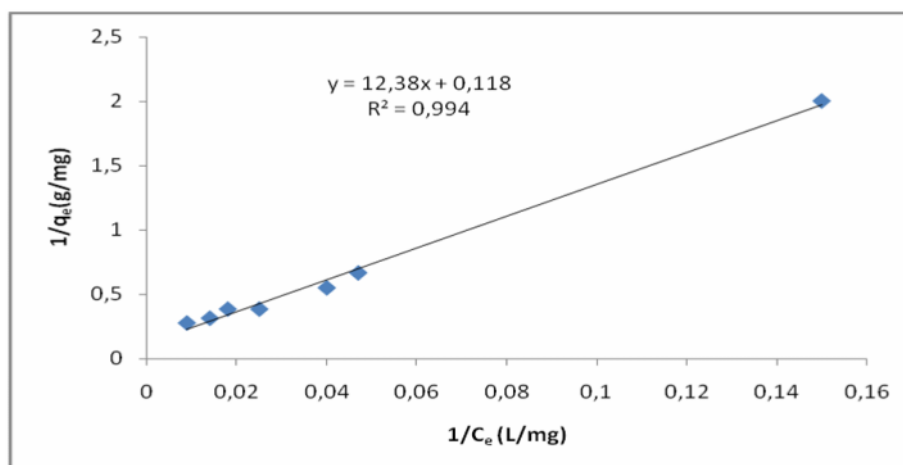


Figure V.7 : Transformée linéaire du modèle de Langmuir

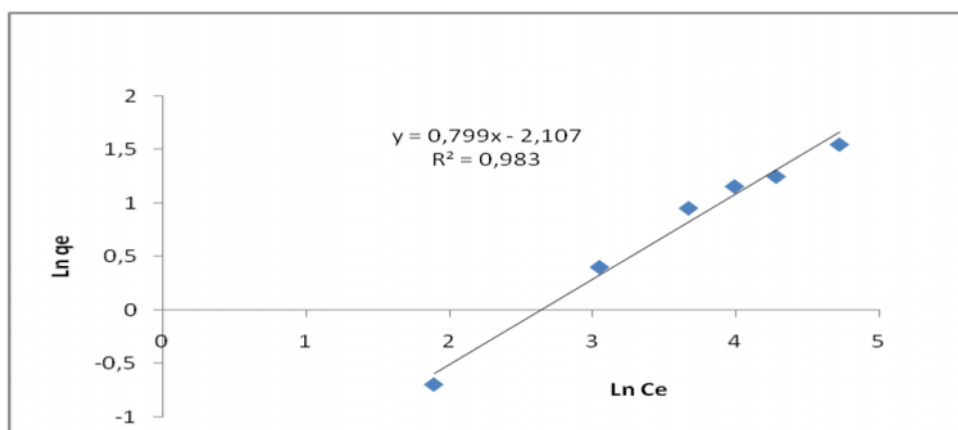


Figure V.8 : Transformée linéaire du modèle de Freundlich

Tableau V.2 : Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir	
q _m (mg/g)	8,47
b (l/mg)	9,5.10 ⁻³
R ²	0,994
Modèle de Freundlich	
K	0,122
n	1,251
R ²	0,983

L'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Loofah* est bien décrite par le modèle de Langmuir (figures V.7 et V.10). Une autre façon de confirmer cette modélisation est de calculer R_L qui est donné par l'équation V.6 [134]. Pour une valeur de R_L comprise entre 0 et 1, l'équation de Langmuir est applicable au système étudié (figure V.9).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (V.6)$$

Avec :

b : constante de Langmuir et C_0 : concentration initiale en oxytétracycline (mg/L).

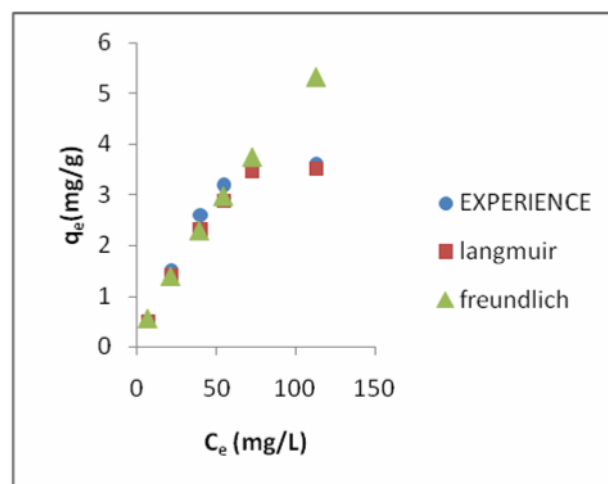
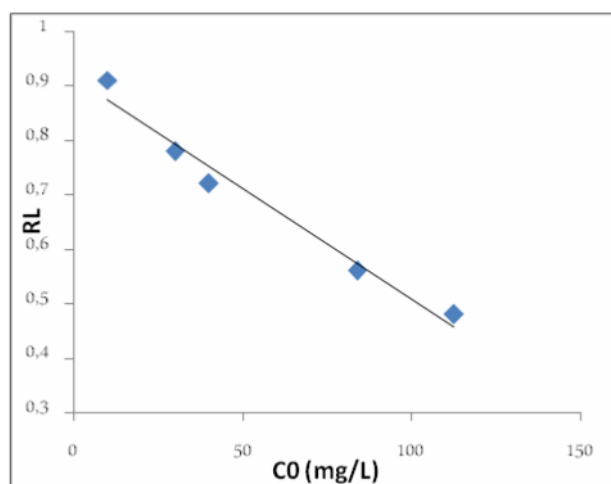


Figure V.9 : Evolution du facteur de séparation R_L **Figure V.10:** Comparaison entre les données expérimentales et les modèles théoriques (Freundlich et Langmuir).

Les valeurs de R_L sont inférieures à 1, l'isotherme de Langmuir serait alors mieux applicable pour l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Loofah*.

V.3.5. Effet de la masse de *Loofah Cylindrica*

La masse de l'adsorbant est un paramètre très important dans la rétention du polluant. A cet effet, nous avons examiné l'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité d'Oxytétracycline adsorbée à l'équilibre.

Le taux d'élimination est défini par l'équation suivante :

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (V.7)$$

La figure V.11 représente l'évolution du taux d'adsorption de l'Oxytétracycline en fonction de la masse de *Loofah*.

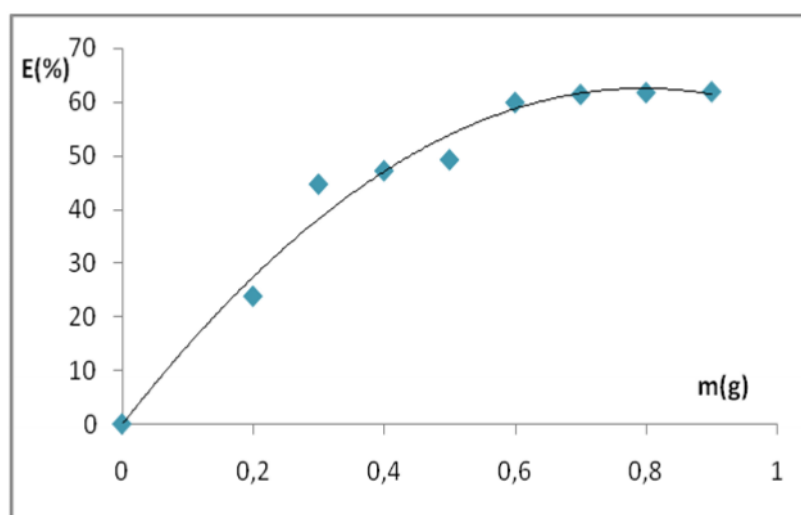


Figure V.11 : Effet de la masse de *Loofah* sur le taux d'élimination de l'Oxytétracycline ($C_0 = 50\text{mg/L}$, $V = 50\text{ ml}$, $\omega = 500\text{ tr/min}$, $\text{pH} = 6,5$, $T=23^\circ\text{C}$, $t_{\text{contact}} = 130\text{mn}$).

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de l'Oxytétracycline augmente avec la masse en *Loofah*. Nous constatons aussi que la valeur optimale du taux d'élimination d'Oxytétracycline est obtenue pour une masse de 0,8 g.

V.3.6. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel dans l'élaboration des processus d'adsorption car, une bonne agitation permet d'avoir une suspension uniforme des particules dans le fluide et un bon contact adsorbant-adsorbât en réduisant la résistance diffusionnelle autour des particules solides. L'étude de ce paramètre a porté sur 5 vitesses d'agitation (200, 250, 500, 600, 900 t/min) selon les conditions opératoires suivantes : $C_0 = 50\text{mg/L}$, $V = 50\text{ mL}$, $\text{pH} = 6,5$, $T=23^\circ\text{C}$, $t_{\text{contact}} = 130\text{mn}$, $m = 0,8\text{ g}$. La figure V.12 schématise les résultats obtenus.

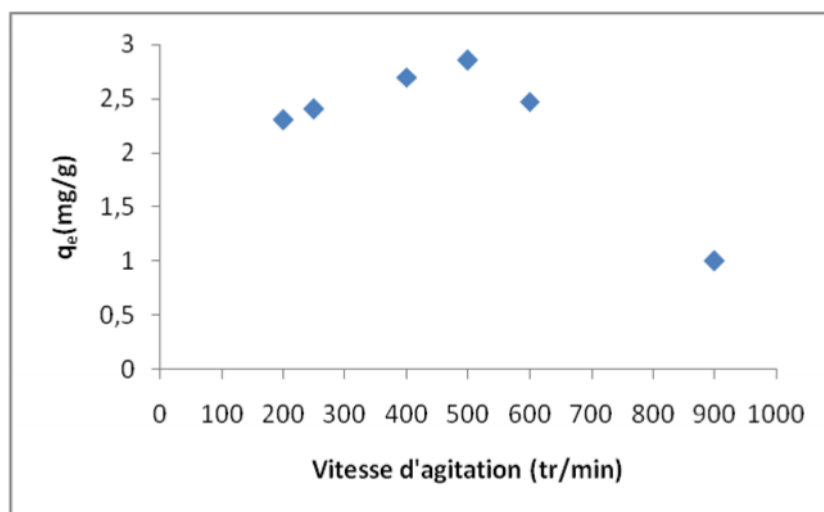


Figure V.12 : Influence de l'agitation sur l'adsorption de l'Oxytétracycline sur la *Loofah Cylindrica*.

Les résultats représentés sur la figure V.12, montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 500tr/min fait augmenter la capacité d'adsorption. Au-delà de cette vitesse, on observe une diminution de la quantité adsorbée probablement due à l'apparition du phénomène du vortex rendant la solution non homogène.

Une vitesse de 500tr/min semble être celle qui soit favorable au contact solide/liquide. A vitesses d'agitation plus élevées, nous assistons à un moins bon contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ce qui conduit à un effet de décroissance de la quantité retenue en Oxytétracycline.

V. 4. Conclusion

Les expériences réalisées en batch dans différentes conditions opératoires (temps de contact, concentration initiale d'Oxytétracycline, masse, granulométrie de la matière végétale et vitesse d'agitation) ont montré que la *Loofah Cylindrica* a un potentiel considérable pour la rétention des eaux chargées en Oxytétracycline. Les résultats obtenus ont révélé que :

- l'adsorption d'Oxytétracycline sur la *Loofah Cylindrica* est relativement rapide avec un temps de contact à l'équilibre de 130 min. La cinétique est de pseudo second ordre.
- Les effets du broyage des fibres du *loofah*, de la vitesse d'agitation, de la concentration initiale en Oxytétracycline ainsi que de la masse d'adsorbant ont une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention de l'Oxytétracycline.
- L'isotherme trouvée est de type 1 ce qui implique que les molécules adsorbées sont en présence d'un adsorbant possédant des pores de diamètre équivalent aux dimensions de la molécule d'Oxytétracycline et donc l'adsorption privilégie la monocouche en premier lieu. le modèle de Langmuir représente mieux l'équilibre d'adsorption en régime statique.

Chapitre VI



Adsorption de l'Oxytétracycline sur colonne à lit fixe

Après avoir montré que l'Oxytétracycline peut s'adsorber sur *la Loofah Cylindrica* en mode batch, il s'agit maintenant d'examiner le comportement de ce même adsorbant en mode continu sur une colonne à lit fixe. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence de divers paramètres opératoires tels que : la hauteur du lit, la concentration et le débit d'alimentation.

V.1. Dispositif expérimental

L'une des premières tâches, à laquelle nous nous sommes attelées, a été de réaliser le montage expérimental. Les essais d'adsorption ont donc été effectués dans un système fonctionnant en colonne à la température ambiante. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure (VI.1). Il est constitué des éléments suivants :

- (1) Un réservoir d'alimentation,
- (2) Une pompe d'alimentation qui permet de fixer un débit et une vitesse de circulation dans le lit de l'adsorption,
- (3) Un support de lit en billes de verre en fond de colonne,
- (4) Un tamis de diamètre 2 mm pour éviter les problèmes de colmatage au cours du temps,
- (5) L'adsorbant *Loofah Cylindrica* de granulométrie comprise entre 250 et 630 μ m,
- (6) Une colonne en verre de 20 cm de hauteur et de 1.7cm de diamètre,
- (7) Un réservoir de récupération.

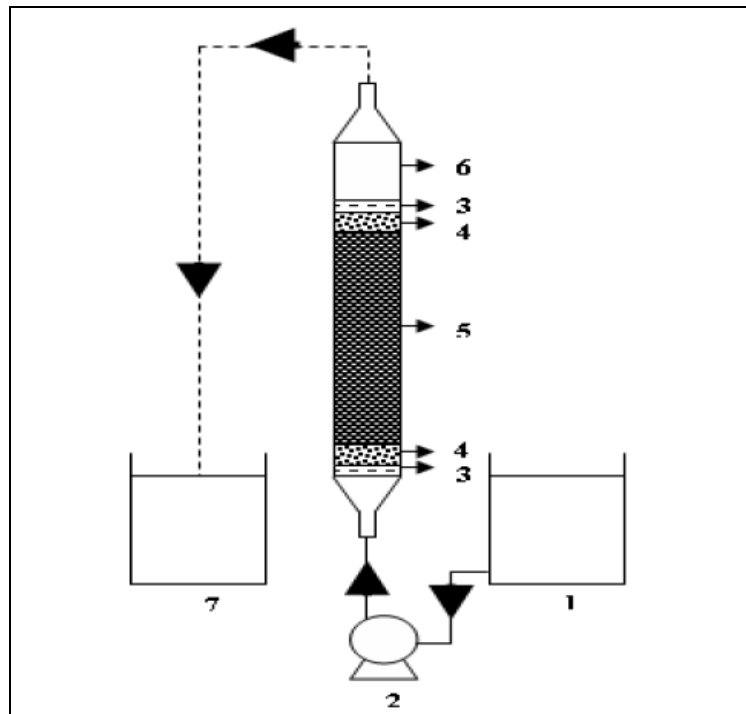


Figure VI.1 : Schéma du dispositif expérimental

VI.2. Influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption

VI.2.1. Effet de la taille du lit

L'étude de l'influence de la hauteur du lit sur la dynamique d'adsorption de l'Oxytétracycline sur les cordes de loofah s'est faite sur la base de trois hauteurs de lit (6,8 cm ; 9,8 cm et 13,8cm), d'une masse d'adsorbant de 5g, d'un débit d'effluent de 0,3L/h et d'une concentration en Oxytétracycline de 30 mg/L.

La figure (VI.2) montre l'évolution temporelle de la concentration réduite en antibiotique pour différentes tailles de lit.

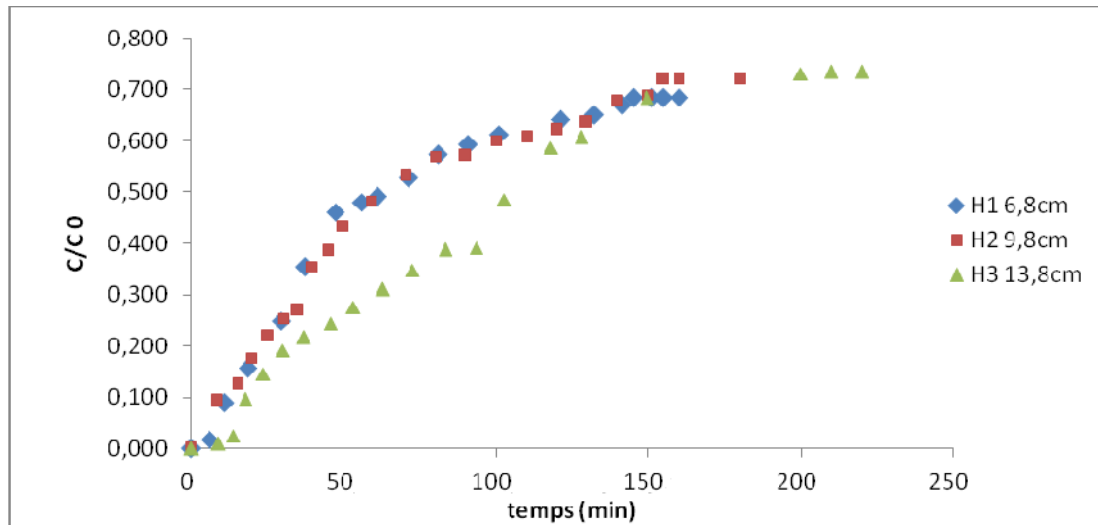


Figure VI.2 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percée du système oxytétracycline/Loofah ($C_0= 30\text{mg/L}$, $m=5\text{g}$, $Q= 0,3\text{L/h}$, $T= 25^\circ\text{C}$).

De ces trois courbes de percée, nous pouvons calculer les paramètres propres à la zone de transfert de matière (*ZTM*) et qui sont la capacité fractionnaire du lit (F), la hauteur de la *ZTM* (H_z) et sa vitesse de déplacement (U_z). Les différents résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Récapitulatif des calculs relatifs aux courbes de percée obtenues pour différentes hauteurs de lit, pour un débit d'alimentation $Q = 0,30 \text{ L/h}$ et une concentration en Oxytétracycline de 30mg/L

Paramètres	$H_1=6,8\text{cm}$	$H_2=9,8\text{cm}$	$H_3=13,8\text{cm}$
t_p (min)	6	10	15
V_p (L)	0,03	0,05	0,075
t_s (min)	140	160	220
U_z (cm/min)	0,06	0,052	0,043
$R(\%)$	42,74	46,24	46,79

Avec :

$R(\%)$: le taux d'élimination qui représente le ratio de la quantité de soluté réellement adsorbée (m_{ad}) par rapport à la quantité totale injectée dans la colonne.

$$R \% = \frac{m_{ad}}{m_{total}} = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{Q C_0 t_s} \quad (VI.1)$$

Les résultats obtenus (figure VI.2) montrent que les courbes de percée sont relativement plates pour toutes les tailles du lit examinées et que la courbe de percée varie en fonction de la hauteur du lit. Par contre une légère variation est constatée entre 6,8 et 9,8 cm. Pendant l'adsorption de l'Oxytétracycline, la diffusion intraparticulaire joue habituellement un rôle significatif, qui est dû à l'existence de deux classes différentes des pores dans la structure d'adsorbant, c.-à-d., les macropores et les micropores. Par conséquent, l'adsorption devient un processus à multi-étapes, avec un long retard entre le temps de percée et le temps d'épuisement (saturation) de la colonne, ayant comme conséquence des courbes de percée plates.

Le temps de percée et temps de saturation croit avec l'augmentation de la taille de lit. La pente de la courbe de percée entre t_p et t_s (dC/dt) diminue avec l'augmentation de la taille du lit de 6,8 à 13,8cm, indiquant que la courbe de percée devient plus rapide avec la diminution de la taille de lit.

Nous observons très bien qu'on peut améliorer la capacité utile et le taux d'élimination d'OTC en augmentant la porosité du lit. Cette observation est évidente car une porosité élevée assure une grande surface d'échange entre les deux phases solide- liquide, un accès plus facile aux micropores, une épaisseur de la couche limite (film) plus réduite, et par conséquent une résistance au transfert plus faible, et donc une fixation de nombre maximal de molécules d'adsorbat.

De plus, nous avons constaté une augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la hauteur du lit (Tableau VI.1) de 6,8 à 13,8 cm. Ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant qui offre plus de sites actifs de fixation de l'adsorbat et permet ainsi d'augmenter le volume du liquide à traiter. De plus, l'augmentation de la hauteur du lit entraîne l'augmentation du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, d'où l'accroissement du rendement d'adsorption.

VI.2.2. Influence du débit d'alimentation

Le débit est une caractéristique importante affectant la performance de l'adsorption en mode continu. La figure VI.3 montre les courbes de percée obtenues pour les différents débits utilisés (0.1-0.6 L/h). Dans ces expériences, la taille de lit et la concentration en Oxytétracycline ont été maintenues respectivement égales à 13.8cm et à 30 mg/L.

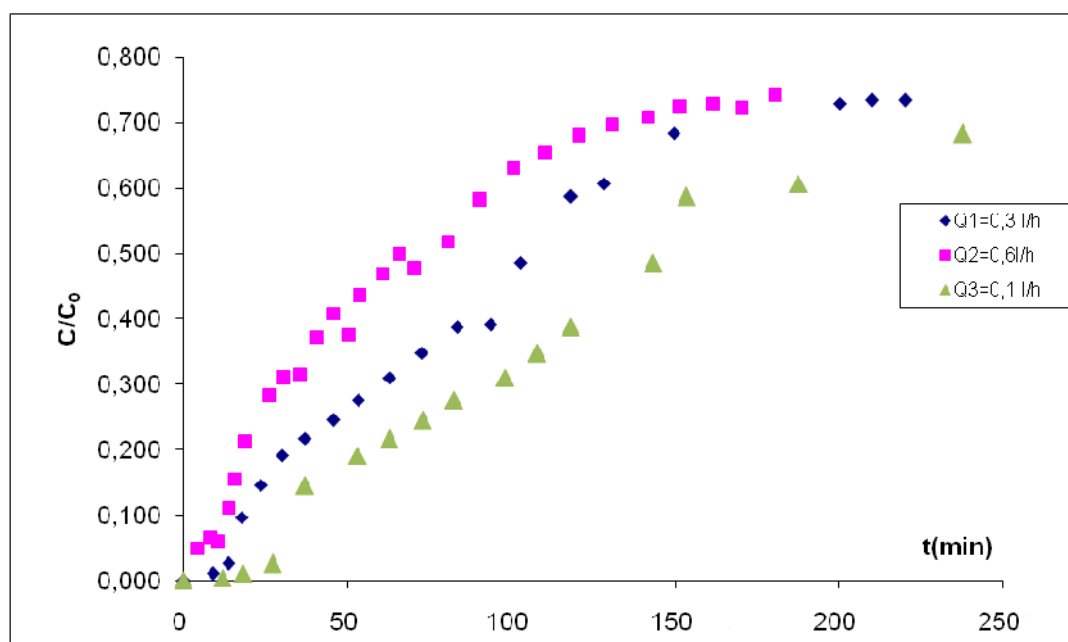


Figure VI.3 : Influence du débit sur les courbes de percée du système oxytétracycline/Loofah ($C_0 = 30\text{mg/L}$, $m=5\text{g}$, $H= 13,8\text{cm}$, $T= 25^\circ\text{C}$)

Les résultats expérimentaux, relatifs aux courbes de percée obtenues, sont rassemblés dans le tableau (VI.2).

Tableau VI.2 : Récapitulatif des calculs relatifs aux courbes de percée obtenues pour différents débits d'alimentation (hauteur de lit de 13,8 cm et concentration en Oxytétracycline de 30mg/L)

Paramètres	$Q_1=0,1\text{L/h}$	$Q_2=0,3\text{ L/h}$	$Q_3=0,6\text{L/h}$
t_p (min)	23	15	8
V_p (L)	0,038	0,075	0,08
t_s (min)	225	220	160
V_s (L)	0,375	1,1	1,6
R (%)	61,51	46,79	46,83

Les résultats montrent que le temps de percée et le temps de saturation ainsi que le taux d'élimination diminuent avec l'augmentation du débit d'alimentation.

Le temps de séjour à l'intérieur de la colonne est un paramètre important dans la conception d'un procédé d'adsorption en colonne. Le transfert de masse externe ainsi que la diffusion intra particulaire commanderont le processus quand le débit est très bas; réciproquement, des débits plus élevés sont moins favorables à des systèmes de diffusion intra-particulaire. Avec des débits élevés, l'Oxytétracycline n'aura pas tous un temps suffisant pour pénétrer et réagir avec les groupements fonctionnels, d'où des temps de percée très court. Toutefois, le profil de vitesse de passage du fluide qui est étroitement lié aux conditions hydrodynamiques, peut être un autre paramètre à prendre en considération dans le dimensionnement de la colonne; ainsi par exemple, pour des faibles débits, un chemin préférentiel peut se créer à travers le lit de l'adsorbant rendant une partie de l'adsorbant non opérationnelle. De ce fait, le débit devient un paramètre à optimiser dans le cas des procédés de traitement en colonne.

VI.2.3. Effet de la concentration initiale en Oxytétracycline

Des expériences ont été également entreprises à différentes concentrations en Oxytétracycline pour examiner la performance de l'adsorption en continu. Les courbes de percée obtenues, en faisant varier la concentration en Oxytétracycline de 10 à 50 mg/L pour un lit de taille de 13,8 cm et de débit 0, 1L/h, sont illustrées dans la figure VI.4 suivante :

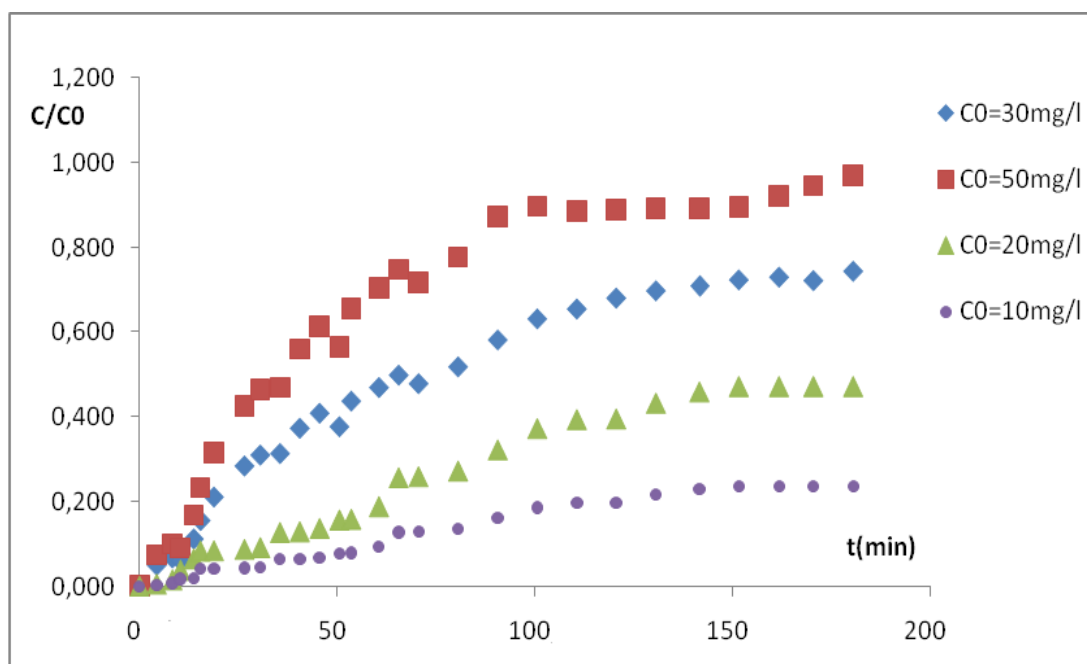


Figure VI.4 : Influence de la concentration sur les courbes de percée du système Oxytétracycline/Loofah ($m=5g$, $H = 13,8cm$, $Q = 0,1 L/h$, $T= 25^{\circ}C$)

En observant les courbes de percée, nous constatons que les temps de percée et de saturation diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en Oxytétracycline car une concentration élevée mène à la saturation rapide de l'adsorbant ce qui induit des courbes de percée plus rapides.

Les résultats expérimentaux, relatifs aux courbes de percée obtenues, sont rassemblés dans le tableau (VI.3).

Tableau VI.3 : Récapitulatif des calculs relatifs aux courbes de percée obtenues pour différentes concentrations en Oxytétracycline, pour un débit d'alimentation $Q = 0,1L/h$ et une hauteur de lit de 13,8 cm

Paramètres	$C_1=10mg/L$	$C_2=20mg/L$	$C_3=30mg/L$	$C_4=50mg/L$
t_p (min)	35	20	8	5
V_p (L)	0,35	0,2	0,08	0,05
t_s (min)	190	180	160	120
V_s (L)	1,9	1,8	1,6	1,2

VI.3. Conclusion

Les performances d'adsorption de la *Loofah Cylindrica* ont été étudiées dans un lit fixe pour le traitement d'une solution aqueuse contenant de l'Oxytétracycline.

Les expériences en continu ont montré l'importance de la hauteur du lit, du débit et de la concentration en Oxytétracycline. L'augmentation de la hauteur du lit et de la concentration de l'Oxytétracycline entraîne une augmentation des performances de la colonne. Par contre, la diminution des débits entraîne une augmentation des temps de percée et de saturation ; ceci met en relief la concurrence existante entre les phénomènes de transfert de masse externe et la diffusion intra-particulaire.

Globalement, les résultats de nos expériences avec ceux acquis avec les travaux en batch démontrent que *la Loofah Cylindrica* a toutes les caractéristiques intrinsèques pour être utilisée dans le traitement des eaux usées chargées en produits pharmaceutiques notamment en antibiotiques.

Conclusion générale



Les ressources en eau, menacées par les activités humaines (ménagères, agricoles et industrielles), et par les changements climatiques, sont devenues un problème majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement quel qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

Aujourd'hui, l'eau potable est bien sûr le point essentiel de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants mais, à long terme, il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace pour les réserves d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

L'objectif de cette étude était d'étudier les aptitudes d'une fibre végétale *la Loofah Cylindrica* à éliminer l'antibiotique Oxytétracycline par adsorption en mode batch et dans une colonne à lit fixe.

Les expériences, réalisées en batch dans différentes conditions opératoires en termes de temps de contact, de concentration initiale d'Oxytétracycline, de masse, de granulométrie de la matière végétale et de vitesse d'agitation, ont montré que la *Loofah Cylindrica* a un potentiel considérable pour la rétention des eaux chargées en Oxytétracycline. L'étude de la cinétique de rétention montre que cette dernière est rapide et réellement conforme à une cinétique du second ordre. Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre montre que l'isotherme est décrite par le modèle de Langmuir.

Les performances d'adsorption de *la Loofah Cylindrica* ont été également étudiées dans une colonne à lit fixe. Les expériences en continu ont montré l'importance de la hauteur du lit, du débit et de la concentration en Oxytétracycline. L'augmentation de la hauteur du lit et de la concentration de l'Oxytétracycline entraîne une augmentation des performances de la colonne. Par contre, la diminution des débits entraîne une augmentation des temps de percée et de saturation. Ceci met en relief la concurrence existante en l'occurrence entre les phénomènes de transfert de masse externe et la diffusion intra-particulaire.

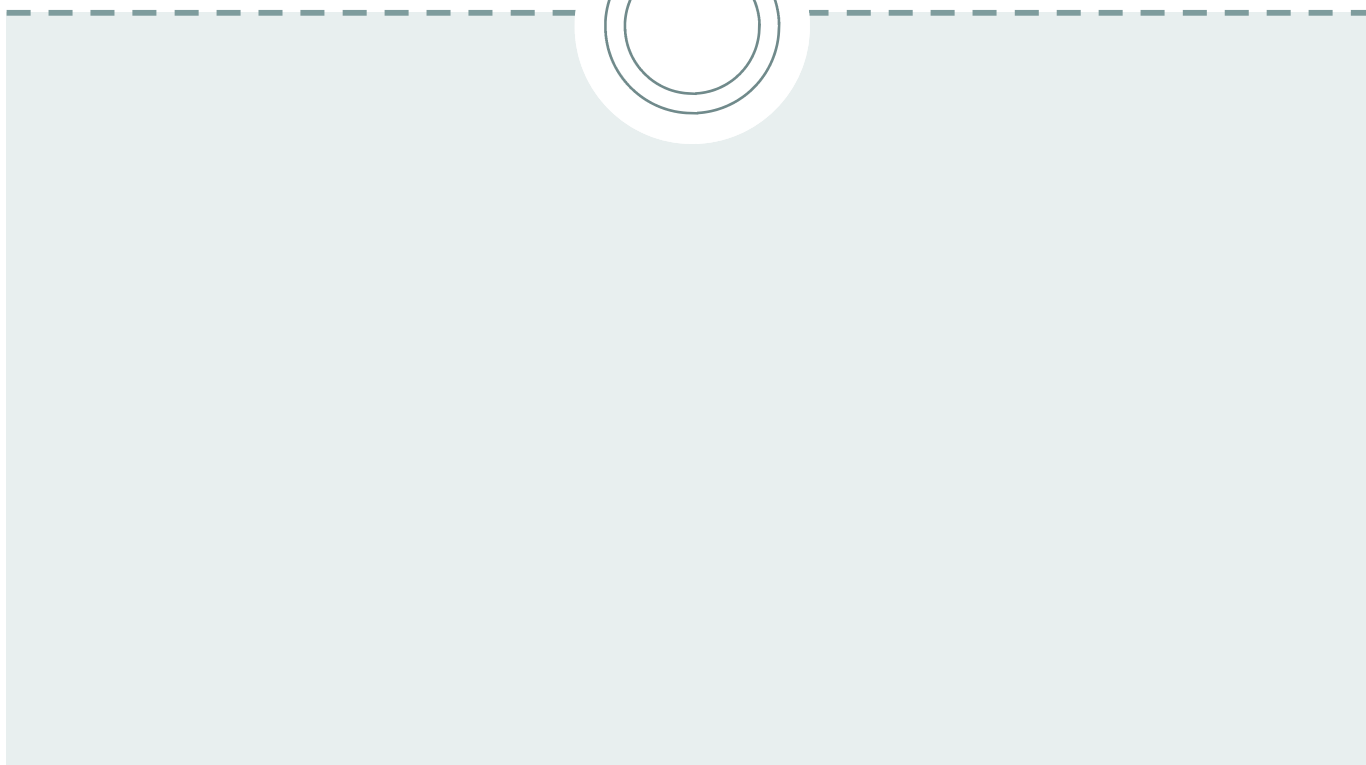
En résumé, nous pouvons dire que l'adsorption de l'Oxytétracycline sur un matériau végétal de type *Loofah Cylindrica* est une méthode efficace qui peut être appliquée avec succès et de manière économique pour le traitement des effluents pharmaceutiques. Cependant, une étude des mécanismes d'adsorption et des expériences dans des installations pilotes et sur des effluents réels doivent être effectuées pour suggérer l'adaptabilité de cette étude dans la pratique.

Conclusion générale

Il serait souhaitable de compléter cette étude par une modélisation complète du phénomène d'adsorption en tenant en compte de l'échange de matière à l'interface fluide/surface de l'adsorbant et de prendre en compte l'influence d'autres paramètres opératoires.

Il serait aussi intéressant de tester l'efficacité de la *Loofah Cylindrica* sur d'autres polluants et d'améliorer sa performance par d'autres traitements.

Bibliographie



- [1] **C. Blieffert, R. Perraud**, Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris: Editions Deboek Université, Paris (2001), pages 102-477.
- [2] **B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lankzy, F. Ingerslev, H. C. Holten Lutzhoft, Jorgensen, S. E.**, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. Chemosphere, 36 (1998), pages 357-393.
- [3] **C.G. Daughton, T.A. Ternes**, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives, 107 (1999), pages 907- 938.
- [4] **S.E. Jørgensen, B. Halling- Sørensen**, Drugs in the environment. Chemosphere, 40 (2000), pages 691-699.
- [5] **E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli**, Presence of therapeutic drugs in the environment. The Lancet, 355(2000), pages 1789-1790.
- [6] **T. Heberer**, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. Toxicology Letters, 131 (2002), pages 5-17.
- [7] **O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis**, Pharmaceuticals: a threat to drinking water? Trends in Biotechnology, 23 (2005), pages 163-167.
- [8] **M.L. Richardson, J.M. Bowron**, The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. Journal of Pharmacy & Pharmacology, 37 (1985), pages 1-12.
- [9] **St. Gartiser, L. Brinkler, T. Erbe, K. Kümmerer, R. Willmund**, Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. Acta hydrochimica et Hydrobiologica 24 (1996), pages 90-97.
- [10] **K. Kümmerer**, Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate and risks. Springer, Berlin, Germany, (2001).
- [11] **I.A. Bacioglu, M.Otker**, Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. Chemospherem, 50 (2003), pages 85-95.
- [12] **M. Sprehe, S.U. Geiben, A. Vogelpohl**, Treatment of AOX-containing wastewater from hospital-Degradation of iodized X-ray contrast medium. Korrespondenz Abwasser, 46 (1999), pages 548-558.
- [13] **J.D. Saye, O.A. Ogunseitan, G.S. Saylor, R.V. Miller**, Transduction of linked chromosomal genes between *pseudomonas aeruginosa* strains during incubation in situ a freshwater habitat. Applied and Environmental Microbiology, 56 (1990), pages 140-145

- [14] **K. Ashelford, J.C. Fry, M.J. Day, K.E. Hill, M.A. Learner, J.R. Marchesi, C.D. Perkins, A.J. Weightman**, Using microsoms to study gene transfer in aquatic habitats. *FEMS Microbiology Ecology*, 23 (1997), pages 81-94.
- [15] **M.L. Cohen**, Epidemiology of drug resistance: implications for a post-antimicrobial era. *Science*, 257 (1992), pages 1050-1055.
- [16] **M.M. Schultz, E.T. Furlong**, Trace analysis of antidepressant pharmaceuticals and their select degradates in aquatic matrixes by LC/ESI/MS/MS. *Anal Chem*, 80 (2008), pages 1756–1762.
- [17] **C. Zwiener**, Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment. *Anal Bioanal Chem*, 387(2007), pages 1159–1162.
- [18] **S.K. Khetan, T.J. Collins**, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chem Rev* 107 (2007), pages 2319–2364.
- [19] **D. Barceló, M. Petrovic**, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment *Anal. Bioanal Chem* 387 (2007), pages 1141–1142.
- [20] **J.B. Ellis**, Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environ Pollution* 144 (1), (2006), pages 184–189.
- [21] **J.D. Puyt, G. Faublée**, Médicaments anti-infectieux en médecine vétérinaire. Bases de l'antibiothérapie. Edition 2006, pages 1-27.
- [22] **S.D. Costanzo, J. Murby, J. Bates** Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar Pollut Bull* 51 (1–4) (2005), pages 218–223,
- [23] **M. Bernhard, J. Müller, T.P. Knepper**, Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research* 40 (2006), pages 3419-3428.
- [24] **M. Gros, M. Petrovic, D. Barcelo**, Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. *Analytical and bioanalytical Chemistry* (2006), pages 941-952.
- [25] **R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.L. Krqtw**, Occurrence of antibiotics in aquatic environment, *Science of the total Environment*, 225 (1999), pages 109-118.
- [26] **K. Kümmerer, A. Al-Ahmad**, Biodegradability of the anti-tumour agent's 5-fluorouracil, cytarabine and gemcitabine: impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluents. *Acta Hydroch. Hydrob.* 25 (2000), pages 166-172.
- [27] **K. Kümmerer**, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45 (2001), pages 957-969.

- [28] **Havva Merih Ötker, I il Akmehmet-Balcio lu**, Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005), pages 251-258.
- [29] **J.G.M. Derksen, G.B.J. Rijs, R.H. Jongbloed**, Diffuse pollution of surface water by pharmaceutical products, *Water Science and Technology*, 39 (2004), pages 213-221.
- [30] **E. Zuccato, S.Castiglioni, R. Fanelli**, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J Hazard Mat* 122 (2005) , pages 205–209.
- [31] **R. Lindberg, P.Å. Jarnheimer, B. Olsen, M. Johansson, M. Tysklind**, Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere* 57(2004) , pages 1479-1488.
- [32] **R. H. Lindberg, P. Wennberg, M. I. Johansson, M. Tysklind, B. A. V. Andersson** Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden." *Environmental Science & Technology* 39 (2005), pages 3421-3429.
- [33] **R. H. Lindberg, U. Olofsson, P. Rendahl, M. I. Johansson, M. Tysklind, B. A. V. Andersson**, Behavior of Fluoroquinolones and Trimethoprim during Mechanical, Chemical, and Active Sludge Treatment of Sewage Water and Digestion of Sludge. *Environmental Science & Technology* 40 (2006), pages 1042-1048.
- [34] **L. Delgado, C. Albasi**, Médicaments dans l'eau : présence, risques et potentialités de traitement», *Techniques de l'ingénieur*.
- [35] **K. Carlson, S. Yang, K. Doeslen, J. Davis**, Antibiotics in Animals Waste Lagoons and Manure Stockpiles, *Colorado State Univ Agronomy News* (2004), pages 24-3.
- [36] **P. Dunn, S. Galvin, K. Hettenbach**, The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate (Viagra™) and its assessment by green chemistry metrics. *Green Chem.* 6, pages 43-48.
- [37] **M. Bocaly**, Eaudoc - OIEau - Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, (2010).
- [38] **S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, H. Hühnerfuss**. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites, *Chemosphere*, 56 (2004), pages 583-592.

- [39] **T. Heberer**, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (1-2) (2002), pages 5-17.
- [40] **A. L. Boreen, W. A. Arnold, K. Mc Neill**, Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. *Aquat. Sci.* 65 (2003), pages 320-341.
- [41] **C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Müller**, Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37(2003), pages 1061-1068.
- [42] **L. Lishman, S.A. Smyth, K. Sarafin, S. Kleywegt, J.Toito, T. Peart, B. Lee, M. Servos, M. Beland, P. Seto**, Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.*, 367 (2006), pages 544-558.
- [41] **R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas**, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50 (2003), pages 1319-1330.
- [42] **T.E. Doll, F.H. Frimmel**, Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV- light. *Chemosphere*, 52 (2003), pages 1757-1769.
- [43] **M. Della Greca, A. Fiorentino, M. Isidori, M. Lavorgna, L. Previtiera, M. Rubino, F. Temussi**, Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms, *Chemosphere*, 54 (2004), pages 629-637.
- [44] **A. Joss, H. Andersen, T. Ternes, P.R. Richle, H. Siegrist**, Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimisation. *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004), pages 3047-3055.
- [45] **M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, H. Kroiss**, Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39 (2005), pages 4797-4807.
- [46] **T.A. Ternes**, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32. (1998), pages 3245-3260.
- [47] **O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester**, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environ. Technol.* 22 (2001), pages 1383-1394.
- [48] **T. Heberer**, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131(1-2) (2002), pages 5-17.
- [49] **D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M. T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton**, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S.

streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), pages 1202-1211.

[50] **W.Giger, A.C. Alder, E.M. Golet, H.P.E. Kohler, C.S. McArdell, E.Molnar, H. Siegrist, M.J.F. Suter**, Occurrences and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewater, sewage sludges, and surface waters, *Chimia* 57 (2003), pages 485-491.

[51] **K. Fent, A.A. Weston and D. Caminada**. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76 (2006), pages 122-159.

[52] **Z. Moldovan**, Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64 (2006), pages 1808-1817.

[53] **A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta**, Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem* 387 (2007), pages 1225–1234.

[54] **T.A. Ternes, A. Joss**, Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances – The challenge of micropollutants in urban water management. ed. ; IWA Publishing 2006, London, UK

[55] **Pedersen, K., Heberer, T., Dunbier, U.** Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*, 49 (2002), pages 539-544.

[56] **O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis**, Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* 23 (2005), pages 163-167.

[57] **S.A. Snyder, J. Leising, P. Westerhoff, Y. Yoon, H. Mash, B.J. Vanderford**, Biological attenuation of EDCs and PPCPs: implications for water reuse. *Ground Water Monit. Rem.* 24 (2004), pages 108–118.

[58] **A. Joss, E. Keller, A.C. Alder, A. Göbel, C. S. McArdell, T. Ternes, H. Siegrist**, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water research* 39 (2005), pages 3139-3152.

[59] **T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, H.J. Brauch, H.G. Brigitte, G. Preuss, U. William, N. Zulei-Seibert**, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, (2002), pages 3855–3863.

[60] **P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert**, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), pages 6649–6663.

- [61] **S.A. Synder, P. Westerhoff, Y. Yoon, D. Sedlak**, Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine in water: implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.* 20 (2003), pages 449-469.
- [62] **S. Kim, J. Cho, S. Kim In, B. J. Vanderford, S.A. Snyder**, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41 (2007), pages 1013 – 1021.
- [63] **Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Synder, M. Esparza**, HPLC fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17βestradiol, and 17α-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Res.* 37 (2003), pages 3530–3537.
- [64] **Zwiener, C., Frimmel, F.H.** Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res.* 34 (2000), pages 1881–1885.
- [65] **C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer**, Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128, (2002), pages 253–260.
- [66] **Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U.** Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), pages 4290–4299.
- [67] **H. Shemer, Y.K. Kunukcu, K.G. Linden**, Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes, *Chemosphere* 63 (2006), pages 269–276.
- [68] **T.A. Ternes, J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, N. Kampmann, B. Teiser**, Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* 37 (2003), pages 1976–1982.
- [69] **K.E. Pinkston, D.L. Sedlak**, Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004), pages 4019–4025.
- [70] **P. Jagobsen, L. Berglund**, Persistence of Oxytétracycline in sediments from fish farms. *Aquaculture* (1998), pages 365-370.
- [71] **R. Delépée, D. Maume, B. Le Bizec, H. Pouliquen**, Preliminary assays to elucidate the structure of oxytetracycline's degradation products in sediments. Determination of natural tetracyclines by high-performance liquid chromatography-fast atom bombardment mass spectrometry, *J Chromatogramme B*, 748 (2) (2000), pages 369-381.

- [72] **D. RAPHAËL** Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'Oxytétracycline, l'acide Oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisées en thérapie piscicole. 2003.
- [73] **S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas**, Occurrence and fate of pharmaceutical products and byproducts, from resource to drinking water, *Environ. Int.* (2009), pages 803–814.
- [74] **J.C. Madden, S.J. Enoch, M. Hewitt, M.T.D. Cronin**, Pharmaceuticals in the environment: good practice in predicting acute ecotoxicological effects, *Toxicol. Lett.* (2009), pages 85–101.
- [75] **A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall**, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere* (2006), pages 725–759.
- [76] **E. Kaale, M. Chambuso, J. Kitwala**, Analysis of residual Oxytétracycline in fresh milk using polymer reseeded phase column, *Food Chemistry* 107 (2008), pages 1289-1293.
- [77] **C.S.G. Ferreira, B.A. Nunes, J.M.M. Henriques-Almeida, L. Guilhermino**, Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* (2007), pages 452–458.
- [78] **T. Heberer**, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* (2002), pages 5–17.
- [79] **J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barcel**, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Res.* (2009), pages 831–841.
- [80] **A.L. Batt, S. Kim, D.S. Aga**, Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations, *Chemosphere* 68 (2007), pages 428–435.
- [81] **A.L. Batt, I.B. Bruce, D.S. Aga**, Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges, *Environ. Pollut.* 142 (2006), pages 295–302.
- [82] **S.J. Aitchison, J. Arnett, K.R. Murray, J. Zhang**, Removal of aquaculture therapeutants by carbon adsorption: Equilibrium adsorption behavior of single components. *Aquaculture* Vol. 183, n°3-4, pages 269-284.
- [83] **J. L. Campos, J. M. Garrido, R. Méndez, J. M. Lema**, Effect of Two Broad-Spectrum Antibiotics on Activity and Stability of Continuous Nitrifying System. *ABAB* 2001, Vol. 95, n°1, pages 01-10.

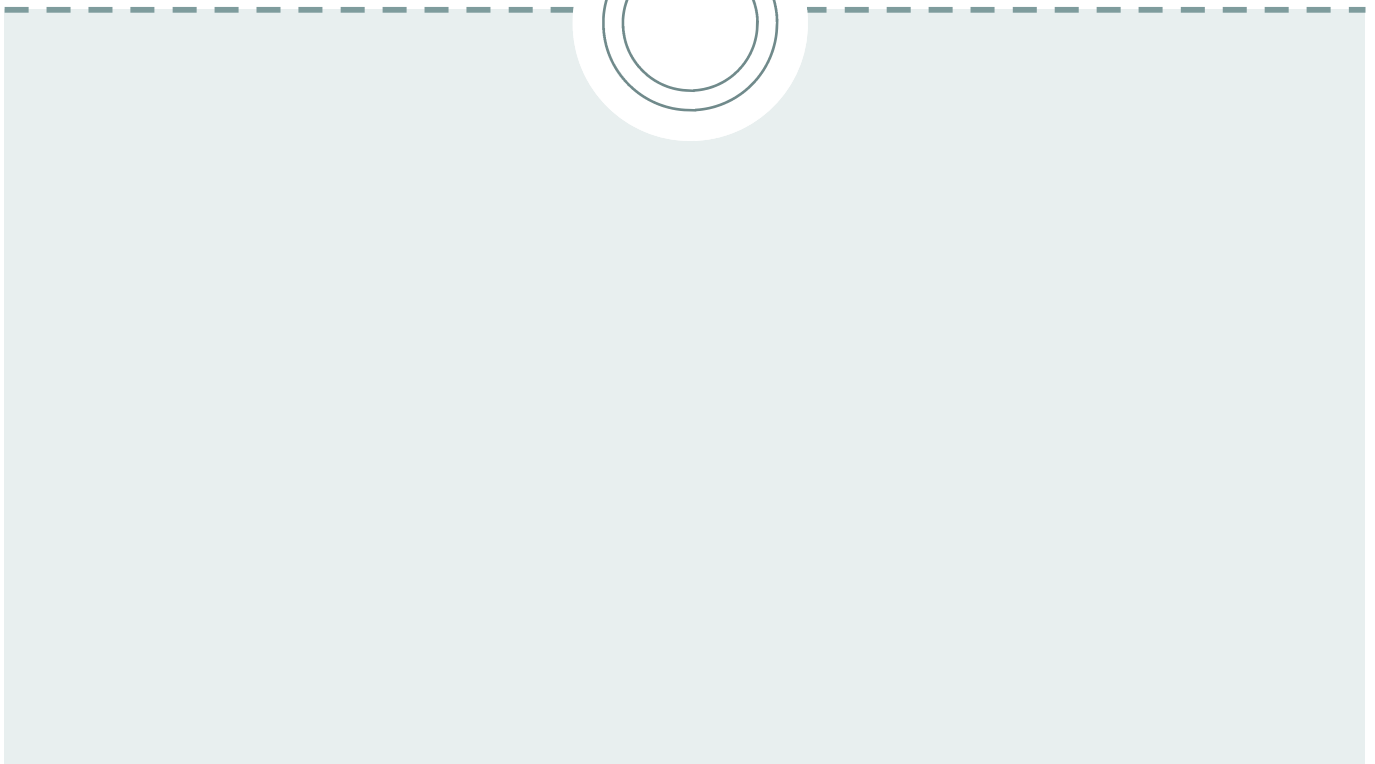
- [84] **P.E. Stackelberg, J. Gibs, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, R.L. Lippincott**, Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Sci. Total Environ.* (2007), pages 255–272.
- [85] **T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. Mcdowell, F. Sacher, H. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert**, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol* (2002), pages 3855–3863.
- [86] **I. Dalmio, M.O. Almeida, R. Augusti, T.M.A. Alves**, Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* (2007), pages 679–687.
- [87] **S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, L. Chen**, Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria, *Chemosphere* (2008), pages 377–382.
- [88] **S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, L. Chen**, Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process, *J. Environ. Sci.* (2008), pages 806-813.
- [89] **C.E. Chitour**, *Physico-chimie des Surfaces*, volume 2, les interfaces gaz-solide et liquide-solide, OPU, (1992).
- [90] **L. Sun, F. Meunier**, *Adsorption, Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur*.
- [91] **G. Arditti**, *Technologies chimiques industrielles*, Tome (III), Ed. Eyrolles, Paris, (1968).
- [92] **E.L. Cussler**, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, (1997).
- [93] **G. Crini, P.M. Badot**, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique*: Presses Univ. Franche-Comté, (2007).
- [94] **S.J. Gregg, K.S. Sing**, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, (1982).
- [95] **F. Edeline**, *L'épuration physico-chimique, théorie et technologies des eaux*, Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, (1998).
- [96] **W.J. Masschelein**, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, (1996).
- [97] **S. Gendrault Derveaux**, *Etude d'un traitement combiné biophysicochimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine*. Thèse de doctorat: Ecole Doctorale Chimie Procédés et Environnement de Lyon, France, (2004).
- [98] **J. DeLaat**, *Contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif engrains, Interactionentrele processus d'adsorption et de biodégradation*, thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2002).

- [99] **S. Lagergren**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K.Sven.Vetenskapsakad. Handl.* 24 (4), (1898), pages 1–39.
- [100] **Y.S. Ho, G. McKay**, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J70* (1998), pages 115-124.
- [101] **S. Ricordel, S. Taha, I. Cisse, G. Dorange**, Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, *Separation and purification Technology*, 24 (2001), pages 389-401.
- [102] **I. Uzun**, Kinetics of adsorption of reactive dyes by chitosane, *Dyes and Pigments* 70 (2006), pages 76- 83.
- [103] **A. Marczewski**, Kinetics and equilibrium of adsorption of organic solutes on mesoporous carbons, *Applied Surface Science*, 253 (2007) pages 5818-5826.
- [104] **K., Urano, H., Tachikawa**, Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent. *Ind Eng Chem Res*, 30, (1991), pages 1897-1899.
- [105] **W.J.WEBER, J.C.MORRIS**. Advances in water pollution research ind, *Proc.Int.Conc.Onwater pollution Sym*, (1992), pages 266-162.
- [106] **G. Limousin, J-P. gaudet, L. Charlet, S. zenknet, V. Barthèse, M. Krimissa** « Sorption isothermes : a review on physical bases, modeling and measurement », *Applied Geochemistry*, vol.22, (2007), pages 294-275.
- [107] **S. Rengaraj, K.J. Cheol, K. Younghun, Y. Jongheop**, « Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: *1200H, 1500H and IRN97H* », *Journal of Hazardous Materials*, B102 (2003), pages 257-275.
- [108] **R.N. Yong, B.P. Warkentin**, « Principles of contaminant transport in solids », *E.D.Elsevier*, (1992), pages 327.
- [109] **B. Noroozi, G.A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami**, « Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa », *Journal of Hazardous Materials*, B139 (2007), pages 167-174.
- [110] **T. Karthikeyan, S. Rajgopal, R.M. Lima**, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, B124 (2005), pages 192-199.
- [111] **R.J. Juang, F.C. Wu, R.L. Tseng**, Adsorption isotherms of phenolics compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers, *Journal of Chemical Engineering*, 41 (1996), pages 487-492.

- [112] **G. McKay**, Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies, *Journal of Chem. Technol. Biotechnol.*, 32 (1982), pages 759-772.
- [113] **S. Michael**, Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange, engineering and process development, vol.44, N°8 (1952), page 1922.
- [114] **G.M. Lukchis**, Adsorption system-Design by mass transfer concept. *Chem. Eng.* 80, (1973), pages 111-116.
- [115] **G. Bohart, E.N. Adams**, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine », *J. Am. Chem. Soc.* 42,(1920), pages 523-544.
- [116] **R.M. Clark**, Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems », *Environ Sci Technol*, 21 (1987), pages 573-580.
- [117] **A. Wolborska**, « Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous Solution », *Water Res*, 23(1989), pages 85-91.
- [118] **Y.H. Yoon., J.H. Nelson**, « Application of gas adsorption kinetics, A theoretical model for respirator cartridge service time », *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45(1984), pages 509-516.
- [119] **H. Merrih**, Is Otker, il akmeht, Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on naturel zeolite, *Journal of hazardous Materials*, 122 (2005), pages 251-258.
- [120] **A. Roberto, M. Cantrino, R. Marrotta**, Antibiotic removal from wastewater: The ozonation of amoxicillin, *Journal of hazardous Materialism*, 122 (2005), pages 132-137.
- [121] **W.S Andriano, C.Veredas, C. Santana**, Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: kinetics, equilibrium and validation of finite batch models, *biochemical Engineering Journal*, 27 (2005), pages 132-137.
- [122] **Z. Asku, J.A Yener**, Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon, *Process Biochemistry* 40 (2005), pages 831-847.
- [123] **S. Hanini et Col**, Usage de la fibre de courgette mexicaine pour le traitement des eaux usées » Partie 1 : Etude statique d'adsorption phénol/fibres. Séminaire sur le traitement des eaux, Boumerdes les 5 et 6 Juin (1999).
- [124] **I.O. Mazali, O.L. Alves**, Morph synthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*LuffaCylindrica*), *An. Acad. Bras*, Vol. 77, N°1 Mars (2005),
- [125] **H. Cherifi, S. Hanini, F. Bentahar**, Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent, *Desalination*, 244 (2009), pages 177-187.
- [126] **H. Demir, A. Top, D. Balköse, S. Ülkü**, Dye adsorption behavior of *Luffa Cylindrica* fibers, *Journal of Hazardous Materials*. 1 mai 2008, Vol. 153, n°1-2, pages 389-394.
- [127] **Oboh, Aluyor**, *Luffa cylindrica* - an emerging cash crop, 2009.

- [128] **J. T. De Sousa, I.N. Henrique, R. Oliveira, W.S. Lopes, V.D. Leite**, Nitrification in a submerged attached growth bioreactor using *Luffa cylindrica* as solid substrate, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 7, n°15, 2010.
- [129] **P. Saueprasearsit, M. Ta Nuanjaraen, M. Chinlapa**, Biosorption of Lead (Pb^{2+}) by *Luffa cylindrical* Fiber, *Environmental Research Journal*. Vol. 4, n°1 (2010) Pages 157–166.
- [130] **J.P. Euzen, P. Trambouze, J.P. Wauquier**, *Méthodologie pour l'extrapolation des procédés chimiques*, Editions THECHNIP Paris, 1993.
- [131] **S. Lagergren**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K.Sven.Vetenskapsakad. Handl.* 24 (4) (1898), pages 1–39.
- [132] **Y.S. Ho, G. McKay**, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* (2000), pages 735–742.
- [133] **D. T. Trinh**, The measurement of lignin in kraft pulping liquors using an automatic colorimetric method, *Journal of pulp and Paper Sciences*, 78 (15) (1975), pages 549-552.
- [134] **D. Ghosh, G.K. Bhattacharyya**, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20 (2002), pages 295–300.

Annexes



Annexe I

- **Courbe d'étalonnage :**

La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant la densité optique d'échantillon de différentes concentrations obtenues à partir de dilutions d'une solution mère de concentration initiale $C_0 = 50\text{mg/l}$. Les différents résultats sont regroupés :

Tableau I.1 : résultats expérimentaux de l'étalonnage

<i>Echantillon</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>C(mg/l)</i>	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
<i>D.O</i>	0,21	0,37	0,525	0,679	0,868	0,947	1,137	1,317	1,556	1,636

- **Représentation graphique:**

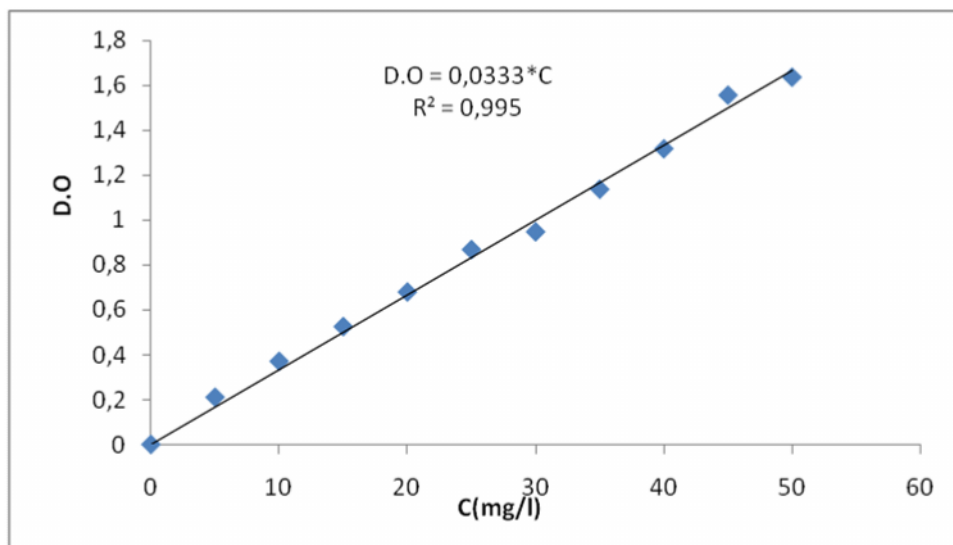


Figure I.1: Courbe d'étalonnage.