



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon de
coquilles d'œufs.**

Lounis Hakim BEKKAR et Zakaria AOUAM

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI

Professeur

Mme Saliha HADDOUM

Maitre de Conférences B

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2019)

Composition du Jury :

Président	M. C.E. CHITOUR	Pr	ENP
Promotrices	Mme. F. MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme. S. HADDOUM	MCB	ENP
Examineurs	M. T.AHMED-ZAID	Pr	ENP
	M. A.SELATNIA	Pr	ENP



LAVALEF

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

**Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon de
coquilles d'œufs.**

Lounis Hakim BEKKAR et Zakaria AOUAM

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI

Professeur

Mme Saliha HADDOUM

Maitre de Conférences B

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2019)

Composition du Jury :

Président	M. C.E. CHITOUR	Pr	ENP
Promotrices	Mme. F. MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme. S. HADDOUM	MCB	ENP
Examineurs	M. T.AHMED-ZAID	Pr	ENP
	M. A.SELATNIA	Pr	ENP

*La patience est un arbre dont la racine est amère
et dont les fruits sont très doux*

Proverbe persan

Dédicaces

À ma mère, mon père et mes frères.

À ma famille et mes amis.

Lounis.

Dédicaces

Je dédie ce travail.

À ma famille qui m'a doté d'une éducation digne. Son amour
a fait ce que je suis aujourd'hui.

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour,
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de
mes études.

Particulièrement à ma mère, ceci est ma profonde gratitude
pour ton éternel amour. Que ce rapport soit le meilleur
cadeau que je puisse t'offrir.

À toi mon père, pour le gout à l'effort que tu as suscité en
moi de par ta rigueur.

À vous mes frères qui m'avez toujours soutenu et encouragé
durant ces années d'étude.

À tous mes Enseignants.

Zakaria.

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la foi et le courage de réaliser ce modeste travail et de nous avoir permis de travailler avec les bonnes personnes.

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

Nos plus chaleureux remerciements vont tout d'abord à nos encadreurs, Pre F. Mohellebi et Dre S. Haddoum pour leur aide, leurs conseils et la confiance qu'elles nous ont accordée. Nous les remercions également pour leur écoute, leur patience et leur permanente disponibilité. Sans elles, ce travail ne serait pas ce qu'il est. Qu'elles trouvent ici l'expression de notre profond respect et de notre sincère gratitude.

Nous remercions infiniment le Pr C. E. Chitour qui nous fait l'honneur de présider le jury, le Pr T. Ahmed-Zaid et le Pr A. Selatnia pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

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

Nos vifs remerciements s'adressent au corps professoral du Département de Génie Chimique. Nos enseignants, avec une patience exemplaire, une pédagogie et un savoir-faire de qualité, ont œuvré au bon déroulement de notre formation d'ingénieur.

Il n'existe point de phrase qui pourrait exprimer notre gratitude envers nos chers parents qui sans eux nous n'aurions pas pu atteindre cette réussite, nos proches qui nous ont soutenus et nos amis qui ont apporté la joie et la bonne humeur dans nos vies.

Nous remercions également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص: امتزاز ملوث صيدلاني على قشور البيض المنفحمة

هذه الدراسة اقيمت في إطار استعادة النفايات الناتجة عن صناعة الأغذية (قشر البيض) في حماية البيئة من خلال استخدامها في القضاء على مادة كيميائية دقيقة نوع المضادات الحيوية: أوكسي تتراسيكلين. مكنت الاختبارات التي أجريت في وضع الدُفَعَات من تحديد تأثير العديد من العوامل (درجة حرارة التكليل وتركيز الملوث الأولي وزمن التلامس وكتلة الممتزاز ورقم الأس الهيدروجيني لمحلول الأوكسي تتراسيكلين ودرجة الحرارة) على قدرة الامتصاص في قشر البيض المكلس عند درجتي حرارة: 800 درجة مئوية و 900 درجة مئوية. ارتفاع درجة حرارة التكليل إلى 900 درجة مئوية له تأثير إيجابي على معدل إزالة الملوث. نموذج شبه الدرجة الثانية هو النموذج الذي يمثل بشكل أفضل جميع حركيات الامتزاز. الانتشار في مسام الممتزاز هو الخطوة المحددة للعملية. . يتم وصف الأيسوترم بشكل جيد بواسطة نموذج لونجموير يتم الامتزاز بسهولة أكبر في الوسط الأساسي ، الدراسة الديناميكية الحرارية للامتزاز أبرزت انها ماصة للحرارة وعفوية في ظل الظروف المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، قشر البيض ، تلوث المياه ، أوكسي تتراسيكلين.

Abstract: Adsorption of a pharmaceutical pollutant on activated carbon of eggshells

This study is part of the management and recovery of a leftover from the food industry (eggshells) in the protection of the environment by their use in the elimination of a pharmaceutical micropollutant antibiotic type: oxytetracycline. The tests, carried out in batch mode, made it possible to determine the influence of numerous factors (the calcination temperature, the initial pollutant concentration, the contact time, the mass of adsorbent, the pH of the oxytetracycline solution and temperature) on the sorption capacity of calcined egg shells at two temperatures: 800 ° C and 900 ° C. The elevation of the calcination temperature to 900°C has a positive effect on the removal of the pollutant's rate. The pseudo-second-order model is the one which represents well all the kinetics of adsorption. The diffusion in the pores of the adsorbent is the limiting step of the process. The adsorption isotherms are well represented by the Langmuir model. The adsorption is more easily done in basic environment. The thermodynamic study has highlighted the endothermicity and the spontaneity of the adsorption under the considered conditions.

Key words: Adsorption, eggshells, water pollution, oxytetracycline.

Résumé : Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon de coquilles d'œufs

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la gestion et de la valorisation d'un déchet de l'industrie agroalimentaire (les coquilles d'œufs) dans la protection de l'environnement par leur utilisation dans l'élimination d'un micropolluant pharmaceutique de type antibiotique : l'oxytétracycline. Les essais, effectués en mode batch, ont permis de cerner l'influence de nombreux facteurs (la température de calcination, la concentration initiale en polluant, le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH de la solution d'oxytétracycline et la température) sur la capacité sorptionnelle des coquilles d'œufs calcinées à deux températures: 800°C et 900°C. L'élévation de la température de calcination à 900°C a un effet positif sur le taux d'élimination du polluant. Le modèle de pseudo-second ordre est celui qui représente au mieux toutes les cinétiques d'adsorption. La diffusion dans les pores de l'adsorbant est l'étape limitante du processus. Les isothermes d'adsorption sont bien représentées par le modèle de Langmuir. L'adsorption se fait plus facilement en milieu basique..L'étude thermodynamique a mis en relief l'endothermicité et la spontanéité de l'adsorption dans les conditions considérées.

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

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SIGLES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....	20
Partie 1 : Synthèse bibliographique.....	24
Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique	25
1.1. Introduction.....	26
1.2. Historique des médicaments.....	26
1.3. Classification des médicaments.....	27
1.4. Marché pharmaceutique mondial.....	28
1.5. Consommation des médicaments à l'échelle mondiale.....	28
1.5.1. Médicaments à usage humain.....	29
1.5.2. Médicaments à usage vétérinaire.....	30
1.6. Rejets des médicaments dans l'environnement.....	30
1.6.1. Contamination environnementale.....	30
a. Contamination aquatique.....	30
b. Contaminations atmosphérique.....	33
b.1. Contamination directe.....	33
b.2. Contamination lors de l'incinération.....	33
c. Contamination des sols.....	33
1.7. Toxicité des médicaments.....	35

TABLE DES MATIERES

1.7.1. Eco toxicologie.....	35
a. Toxicité aiguë.....	35
b. Toxicité chronique.....	36
c. Toxicité conjuguée.....	36
1.7.2. Effets potentiels.....	36
a. La perturbation endocrinienne.....	36
b. L'antibiorésistance.....	36
c. La génotoxicité.....	37
1.8. Les antibiotiques.....	37
1.8.1. Définition.....	37
1.8.2. Historique.....	37
1.8.3. Classification des antibiotiques.....	38
1.8.4. Toxicité des antibiotiques.....	41
a. Usines de production des antibiotiques.....	41
b. Utilisation vétérinaire des antibiotiques.....	42
c. Utilisation des antibiotiques chez l'homme.....	43
1.9. L'oxytétracycline.....	44
1.9.1. Définition.....	44
1.9.2. Structure de l'oxytétracycline.....	44
1.9.3. Propriétés physiques.....	45
1.9.4. Propriétés chimiques.....	45
1.9.5. Toxicité de l'oxytétracycline.....	46
a. Toxicité létale.....	46
b. Toxicité sublétale.....	47

TABLE DES MATIERES

c. Toxicité chronique.....	47
1.9.6. Concentration et persistance de l'oxytétracycline dans l'environnement...	48
1.10. Traitements épuratoires.....	51
1.10.1. Mesures correctives.....	51
1.10.2. Evolution des traitements épuratoires.....	51
a. Méthodes existantes.....	51
a.1. Station d'épuration conventionnelle.....	51
a.2. Lagunage naturel.....	52
a.3. Filtre Planté.....	52
b. Méthodes innovantes.....	52
b.1. L'adsorption.....	53
b.2. La biodégradation.....	53
1.11. Conclusion.....	54
Chapitre 2 : L'adsorption.....	55
2.1. Introduction.....	56
2.2. Définition.....	56
2.3. Types d'adsorption.....	57
2.3.1. L'adsorption physique.....	57
2.3.2. L'adsorption chimique.....	58
2.4. Mécanismes d'adsorption.....	59
2.5. Paramètres influençant l'adsorption	60
2.5.1. La structure de l'adsorbant	60
2.5.2. Propriétés de l'adsorbat.....	61
2.5.3. Caractéristiques du milieu.....	61

TABLE DES MATIERES

a. La température.....	61
b. Le pH.....	61
2.6. Isothermes d'adsorption.....	62
2.6.1. Classification des isothermes.....	62
2.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	64
a. Modèle de Freundlich.....	64
b. Modèle de Langmuir.....	65
c. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	66
d. Modèle de Temkin et Pyzhev.....	67
e. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	68
2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	68
2.7.1. Modèle du pseudo- premier ordre	69
2.7.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	69
2.7.3. Modèles de diffusion.....	70
a. Modèle de diffusion externe.....	70
b. Modèle de diffusion interne.....	71
2.8. Conclusion.....	72
Chapitre 3 : Les coquilles d'œufs	73
3.1. Introduction.....	74
3.2. Structure de la coquille d'œuf.....	74
3.2.1. Membranes coquillères.....	75
3.2.2. Noyaux mamillaires et couches de cônes.....	75
3.2.3. Couche palissadique.....	76
3.2.4. Couche supérieure de cristaux verticaux	76

TABLE DES MATIERES

3.2.5. Cuticule.....	76
3.3. Processus de minéralisation de la coquille d'œuf.....	76
3.4. La couleur de la coquille : une histoire de gènes.....	77
3.5. Caractéristiques physicochimiques et texturales des coquilles d'œufs.....	77
3.6. Valorisation des coquilles d'œufs.....	78
3.7. Conclusion.....	81
Partie 2 : Partie expérimentale	82
Chapitre 4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs.....	83
4.1. Introduction.....	84
4.2. Activation thermique des coquilles d'œufs.....	84
4.3. Caractérisation physico-chimique des coquilles d'œufs calcinées.....	85
4.3.1. Détermination du taux d'humidité.....	85
4.3.2. Détermination de la porosité.....	85
4.3.3. Détermination de la masse volumique apparente.....	86
4.3.4. Détermination de la masse volumique réelle.....	87
4.3.5. Détermination du pH.....	87
4.3.6. Détermination du pH au point de charge nulle pH_{zpc}	88
4.3.7. Détermination de la surface spécifique.....	89
4.4. Conclusion.....	95
Chapitre 5 : Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées.....	96
5.1. Introduction.....	97
5.2. Adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées.....	97
5.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	97
5.2.2. Essais d'adsorption de l'oxytétracycline.....	98

TABLE DES MATIERES

a. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline.....	98
a.1. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C.....	100
a.2. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C.....	103
b. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	104
b.1. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C.....	104
b.2. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C.....	106
c. Modélisation de la diffusion.....	110
c.1. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C.....	111
c.2. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C.....	113
d. Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées	116
e. Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline.....	119
f. Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline.....	121
5.3. Conclusion.....	124
Conclusion générale.....	125
Références. bibliographiques.....	127

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 :	Quelques classes de médicaments.	28
Tableau 1.2 :	Consommation annuelle des médicaments considérés dans divers pays.	29
Tableau 1.3 :	Répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde (2008).	29
Tableau 1.4 :	Contamination des eaux de rivières pour trois molécules résistantes.	31
Tableau 1.5 :	Contamination des eaux profondes pour quatre composés d'utilisation fréquente.	32
Tableau 1.6 :	Contamination des eaux côtières par la carbamazépine et le Triméthopine.	32
Tableau 1.7 :	Contamination des eaux de boisson par la Carbamazépine et le Diclofenac.	33
Tableau 1.8 :	Concentrations environnementales mesurées dans des sols et des sédiments.	34
Tableau 1.9 :	Quelques données de toxicité aiguë sur les crustacés <i>Daphnia magna</i> et <i>ceriodaphnia dubia</i>	35
Tableau 1.10 :	Dates de découverte des antibiotiques.	38
Tableau 1.11 :	Principales familles d'antibiotiques.	40
Tableau 1.12 :	Toxicité de l'oxytétracycline sur divers organismes.	47
Tableau 1.13 :	Présence des tétracyclines dans les eaux et les boues de stations d'épuration.	48
Tableau 1.14 :	Concentrations maximales en antibiotiques relevées dans des fumiers/lisiers d'animaux et dans les sols amendés par ceux-ci.	48
Tableau 1.15 :	Concentration en oxytétracycline et en tylosine dans les fèces, les litières et le fumier de veaux traités.	49
Tableau 1.16 :	Concentrations maximales en antibiotiques relevées dans les eaux de drainage et d'infiltration de sols agricoles amendés.	49
Tableau 1.17 :	Concentrations en oxytétracycline dans les sédiments situés sous les cages de salmonicultures et dans le périmètre proche.	50
Tableau 1.18 :	Concentration en oxytétracycline dans différentes natures d'eaux.	51
Tableau 2.1 :	Quelques différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	59
Tableau 2.2 :	Les différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir.	66
Tableau 3.1 :	Caractéristiques physiques et chimiques des coquilles d'œufs.	78
Tableau 3.2 :	Diverses utilisations des coquilles d'œufs.	79
Tableau 4.1 :	Taux d'humidité des coquilles d'œufs calcinées.	85
Tableau 4.2 :	pH des coquilles d'œufs calcinées.	86
Tableau 4.3 :	Porosité des coquilles d'œufs calcinées.	86
Tableau 4.4 :	Masse volumique apparente des coquilles d'œufs calcinées.	87
Tableau 4.5 :	Masse volumique réelle des coquilles d'œufs calcinées.	87
Tableau 4.6 :	pH au point de charge nulle des coquilles d'œufs calcinées.	88
Tableau 4.7 :	Evolution de la quantité adsorbée maximale en fonction de la nature du traitement des coquilles d'œufs.	94
Tableau 4.8 :	Evolution de la surface spécifique des coquilles d'œufs suite à la calcination.	95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 5.1:	Conditions opératoires d'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées.	99
Tableau 5.2:	Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre ($C_0=10$ mg/L, coquilles d'œufs calcinées à 800°C).	102
Tableau 5.3:	Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre ($C_0=30$ mg/L, coquilles d'œufs calcinées à 800°C).	103
Tableau 5.4:	Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (Coquilles d'œufs calcinées à 900°C).	104
Tableau 5.5 :	Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=10\text{mg/L}$ et coquilles d'œufs calcinées à 800°C).	108
Tableau 5.6 :	Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=30\text{mg/L}$ et coquilles d'œufs calcinées à 800°C).	109
Tableau 5.7 :	Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=10\text{mg/L}$ et coquilles d'œufs calcinées à 900°C).	109
Tableau 5.8 :	Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=30\text{mg/L}$ et coquilles d'œufs calcinées à 900°C).	110
Tableau 5.9 :	Coefficients de transfert de matière externe et interne (cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C).	115
Tableau 5.10 :	Coefficients de transfert de matière externe et interne (cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C).	115
Tableau 5.11 :	Conditions opératoires.	116
Tableau 5.12 :	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C).	118
Tableau 5.13:	Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C).	118
Tableau 5 .14:	Conditions opératoires.	119
Tableau 5 .15:	Comparaison entre le pH d'équilibre et le pH au point de charge nulle.	120
Tableau 5.16 :	Conditions opératoires.	121
Tableau 5.17:	Influence de la température sur la quantité adsorbée (Q_e) et sur l'efficacité (E).	122
Tableau 5.18 :	Propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées.	124

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Histoire chronologique du médicament.	26
Figure 1.2 :	Origines et principales voies d'introduction des résidus de médicaments dans le milieu aquatique.	31
Figure 1.3 :	Modes d'action des antibiotiques.	41
Figure 1.4 :	Structure de la molécule d'oxytétracycline (Delépée,2003).	45
Figure 1.5 :	Conséquences des propriétés chimiques de l'oxytétracycline.	46
Figure 2.1 :	Phénomène de physisorption.	58
Figure 2.2 :	Etapas de transfert d'un soluté lors de son adsorption(Cardot,1999).	60
Figure 2.3 :	Classification des isothermes selon l'IUPAC.	63
Figure 2.4 :	Représentation schématique de l'adsorption multicouches.	67
Figure 3.1:	Vue au microscope à balayage électronique, (a) d'une coquille entière (membranes coquillières, couche des cônes, couche palissadique), (b) de la cuticule, (c) de la couche de cônes, (d) des membranes coquillières.	74
Figure 3.2 :	Représentation schématique d'une coupe transversale de la coquille d'œuf.	75
Figure 4.1 :	Poudre de coquilles d'œufs à l'état naturel et broyées à 100 µm.	84
Figure 4.2 :	Poudre de coquilles d'œufs calcinées à 800°C (a) et à 900°C (b).	84
Figure 4.3 :	pH au point de charge nulle des coquilles d'œufs calcinées à 900°C.	88
Figure 4.4 :	Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible.	90
Figure 4.5 :	Longueur d'onde maximale d'un spectre d'absorbance.	92
Figure 4.6 :	Courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène.	92
Figure 4.7 :	Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œuf calcinées à 900°C (m=0,8g ; temps=30min ; V=100mL ; w=500tr/min).	93
Figure 4.8 :	Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquille d'œufs calcinées à 900°C(m=0,8g ; temps de contact=30min ; V=100mL ; w=500tr/min).	94
Figure 5.1 :	Balayage spectral de la solution à 50mg/L en oxytétracycline.	97
Figure 5.2 :	Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.	98
Figure 5.3 :	Dispositif expérimental utilisé en adsorption en mode batch : (a) pour éviter la photo dégradation de l'oxytétracycline (b) pour assurer un meilleur contact solide-liquide.	99
Figure 5.4 :	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C (C ₀ =10mg/L et 30mg/L ; m _{adsorbant} =1,5g V=100ml ; T=17°C ; w=500tr/min).	100
Figure 5.5 :	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C (C ₀ =10mg/L et 30mg/L ; m _{adsorbant} =2g ;V=100ml ; T=17°C ; w=500tr/min).	100
Figure 5.6 :	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C (C ₀ =10mg/L ; V=100ml ; T=17°C ; w=500tr/min).	101
Figure 5.7 :	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C (C ₀ =30mg/L ; V=100ml ; T=17°C ; w=500tr/min).	101
Figure 5.8 :	Evolution du taux d'élimination de l'oxytétracycline en fonction de la masse de coquilles d'œufs calcinées à 800°C (C ₀ =10 mg/L ; temps de contact = 120min; V=100mL ; T=17°C ; w=300tr/min).	102
Figure 5.9 :	Evolution du taux d'élimination de l'oxytétracycline en fonction de la masse de coquilles d'œufs calcinées à 800°C (C ₀ =30 mg/L ; temps de contact = 120min; V=100mL ; T=17°C ; w=300tr/min).	102

LISTE DES FIGURES

Figure 5.10 :	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=10\text{mg/L}$; $V=100\text{mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	103
Figure 5.11 :	Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900 °C ($C_0=30\text{mg/L}$; $V=100\text{mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	103
Figure 5.12 :	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=1,5\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	104
Figure 5.13 :	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=2\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	105
Figure 5.14 :	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=30\text{ mg/L}$; $m=1,5\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	105
Figure 5.15 :	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=30\text{ mg/L}$; $m=2\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	106
Figure 5.16:	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=1,5\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	106
Figure 5.17 :	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=10\text{ mg/L}$; $m=2\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	107
Figure 5.18 :	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=30\text{ mg/L}$; $m=1,5\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	107
Figure 5.19 :	Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=30\text{ mg/L}$; $m=2\text{g}$; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	108
Figure 5.20:	Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	111
Figure 5.21 :	Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	111
Figure 5.22 :	Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 30\text{ mg/L}$).	112
Figure 5.23 :	Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 30\text{ mg/L}$).	112
Figure 5.24 :	Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	113
Figure 5.25 :	Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 10\text{ mg/L}$).	113
Figure 5.26 :	Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 30\text{ mg/L}$).	114
Figure 5.27 :	Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 30\text{ mg/L}$).	114
Figure 5.28 :	Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C et à 900°C ($m=2\text{g}$; temps de contact = 120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{ tr/min}$).	116
Figure 5.29 :	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($m=2\text{g}$; temps de contact = 120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).	117

LISTE DES FIGURES

- Figure 5.30 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($m=2g$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=17^{\circ}C$; $w=500tr/min$). **117**
- Figure 5.31:** Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($m=2g$; $C_0 = 10mg/L$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=17^{\circ}C$; $w=500tr/min$). **119**
- Figure 5.32:** Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($m=2g$; $C_0 = 10mg/L$; temps de contact = 120min ; $V=100$ mL ; $T=17^{\circ}C$; $w=500tr/min$). **120**
- Figure 5.33 :** Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH. **121**
- Figure 5.34 :** Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($m=2g$; $C_0=30mg/L$; temps de contact = 120min ; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL). **123**
- Figure 5.35:** Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($m=2g$; $C_0=30mg/L$; temps de contact = 120min ; $w = 500$ tr/min ; $V=100$ mL). **123**

LISTE DES SIGLES

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	-
C _e	Concentration du soluté à l'équilibre	mg/L
C _t	Concentration du soluté au temps t	mg/L
C _{St}	Concentration du soluté à l'interface liquide solide	mg/L
C ₀	Concentration initiale du soluté	mg/L
DL50	Dose létale à partir de laquelle 50% des espèces aquatiques diverses (algues, zooplanctons, poissons, etc.) meurt	mg/L
k _e	Coefficient de transfert de matière externe	m/s
k _i	Coefficient de matière interne	m ² /s
d _p	Diamètre de la particule	µm
E	Efficacité	%
I ₀	Intensité du faisceau incident	Cd
I	Intensité du faisceau transmis	Cd
H	Taux d'humidité	%
k ₁	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre	min ⁻¹
k ₂	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second-ordre	min ⁻¹
K _d	Constante de distribution d'adsorption	-
k _L	Constante de Langmuir	L/mg
k _F	Constante de Freundlich	(mg/L)(L/mg) ^{1/n}
K _T	Constante de Temkin et Pyzhev	L/mg
n	Constante caractéristique de l'adsorbant	-
C	Constante due à la résistance dans le film liquide	-
m	Masse de l'adsorbant	Mg
m _i	Masse initiale de l'adsorbant	Mg
m _f	Masse de l'adsorbant après séchage	Mg
m _M	Masse de méthanol versé	Mg
N _A	Nombre d'Avogadro	mole ⁻¹
Q _e	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	mg/g
Q _{e,cal}	Quantité de soluté calculée à l'équilibre	mg/g
Q _{e,exp}	Quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre	mg/g
Q _m	Quantité adsorbée maximale pour une monocouche	mg/g
B	Constante de BET	-
Q _t	Quantité de soluté adsorbée au temps t	mg/g
S _{BM}	Surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène	m ² /g
S	Aire occupée par une molécule de bleu de méthylène	(Å°) ²
T	Température	K
t	Temps	Min
V	Volume de la solution	mL
V _M	Volume de méthanol versé	mL
w	Vitesse d'agitation	tr/min
ΔG°	Variation de l'énergie libre	J/mole
ΔH°	Variation de l'enthalpie standard	J/mole

LISTE DES SIGLES

ΔS°	Variation de l'entropie standard	J/mole/K
ρ_{app}	Masse volumique apparente	g/cm ³
ρ_r	Masse volumique réelle	g/cm ³
ρ_M	Masse volumique du méthanol	g/cm ³
ε	Porosité	%
βi	Coefficient de vitesse de diffusion	mg/g.min
r_p	Rayon de la particule de l'adsorbant	μ m
V_0	Volume du pycnomètre	mL
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm
$\varepsilon \lambda$	Coefficient d'extinction massique	L/mg/cm
I	Longueur du trajet optique	cm

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
ANCA	Association Nationale des Commerçants et Artisans
ARN	Acide RiboNucléique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
Cal	Calculé
CEC	Capacité d'échange cationique
Exp	Expérimental
FAO	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
NOAEL	No Observable Adverse Effect Level
pHzpc	pH au point de charge nulle
STEP	Station d'épuration
UV	Ultraviolet

Introduction générale

Introduction générale

« L'eau n'est pas nécessaire à la vie. L'eau est la vie » (Saint Exupéry). Aucune autre phrase ne peut si bien exprimer l'importance de l'eau pour l'humanité. Certains scientifiques avanceraient même que la vie est née de la rencontre entre les énergies cosmiques, un grain de silice et d'une goutte d'eau.

L'eau est présente partout. Elle recouvre 74% de la surface de la terre. Cependant, la moitié de la population mondiale n'a pas accès à une eau potable. Dans certains pays, elle est banalisée mais dans d'autres, moins chanceux, elle se fait si rare qu'on l'appelle « or bleu ». Elle est devenue un enjeu social, économique, environnemental et politique. L'homme, dans son paradoxe, cherche avec beaucoup de soins l'eau dans les planètes où il pose son pied mais continue de polluer l'eau qui se trouve dans sa planète.

La pollution de l'eau peut être définie comme étant l'ajout de matières pouvant dégrader sa qualité. Autrement dit, n'importe quelle matière ajoutée à l'eau qui est au-delà de sa capacité à la détruire est considérée comme de la pollution.

Parmi ces matières polluantes, des produits chimiques utilisés dans la fabrication des biens de consommation courants se retrouvent dans l'eau puis jetés dans l'environnement après que les eaux aient été traitées. De nombreuses études (Halling-Sorensen et al., 1998; Daughton et Ternes, 1999 ; Halling-Sorensen, 2000 ; Heberer, 2002) ont levé le voile sur l'existence d'une nouvelle source de pollution des eaux : les substances pharmaceutiques. En effet, ces scientifiques et écologistes ont attiré l'attention du public sur la présence de traces de médicaments dans l'eau.

La contamination des milieux aquatiques, par les résidus de médicaments, est souvent le signe d'une forte urbanisation. Le profil de consommation des médicaments est très dépendant de l'âge de la population, des tonnages, des habitudes de prescription. Des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux usées de plusieurs municipalités américaines et européennes. Plusieurs effluents municipaux présentent des concentrations de produits pharmaceutiques variant du nanogramme (ng) au microgramme (μg) par litre.

Cette pollution a pour origine, d'une part, les rejets des industries pharmaceutiques, des hôpitaux et des élevages industriels d'animaux, gros consommateurs d'antibiotiques et d'hormones de croissance et d'autre part, elle provient des médicaments non utilisés, des urines humaines ainsi que de celles des animaux de compagnie évacuées dans les eaux domestiques.

Ce sont donc des eaux chargées en polluants pharmaceutiques qui se retrouvent dans les ruisseaux, les rivières et les eaux souterraines où ces molécules se diluent. Les traitements de

Introduction générale

potabilisation, qui prennent en compte une soixantaine de paramètres, notamment microbiologiques, laissent de côté les substances pharmaceutiques car leur présence est à des concentrations allant de quelques dizaines de ng/L au µg/L.

La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'ils ont généralement été développés pour occasionner des effets biologiques. Ces effets, généralement bénéfiques pour l'humain, sont susceptibles d'avoir des impacts nocifs chez les organismes terrestres et aquatiques (Pépin, 2006).

En comparant les concentrations environnementales aux mesures de toxicité, l'étude faite par Pépin en 2006 a montré que les médicaments concernés par l'étude causent des dangers écotoxiques sublétaux chez divers organismes aquatiques comme le gammare, l'escargot aquatique, la lentille mineure et plusieurs espèces de bactéries et de poisson (truite arc-en-ciel, méné tête-de-boule et poissons zèbre et médaka).

Les antibiotiques, depuis leur découverte vers la fin du XX^{ème} siècle, ont révolutionné à la fois la médecine humaine et vétérinaire. Pour pouvoir pénétrer dans le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes, les antibiotiques doivent nécessairement être absorbables, hydrosolubles et liposolubles (Halling-Sorensen et al., 1998). De plus, ils sont assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés (Halling-Sorensen et al., 1998). Cependant, ils possèdent plusieurs propriétés leur permettant d'occasionner des impacts et des effets néfastes en étant rejetés dans la nature pendant une longue durée.

Dans ce contexte d'actualité et dans la dynamique de résolution des problèmes environnementaux en valorisant des déchets, le présent travail vise à compléter les travaux réalisés précédemment au niveau du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique. Notre travail s'inscrit dans une perspective de valorisation d'un déchet agroalimentaire, les coquilles d'œufs, par son utilisation dans le traitement d'eaux chargées en polluant pharmaceutique de la famille des antibiotiques : l'oxytétracycline.

Avec une capacité de production mondiale de 62,57Mt d'œufs en 2007, selon l'Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et 5 Milliards d'œufs en Algérie, selon l'Association Nationale des Commerçants et Artisans (ANCA, 2017), les coquilles d'œufs se présentent comme un candidat de choix pour notre étude.

Ce travail est structuré en deux parties essentielles :

Introduction générale

- ❖ Une première partie qui consiste en une revue bibliographique donnant un aperçu sur :
 - ✓ les médicaments notamment les antibiotiques de la famille des tétracyclines, leur devenir dans l'environnement, leur toxicité ainsi que les techniques appliquées pour la dépollution de ces polluants émergents,
 - ✓ les aspects théoriques de l'adsorption,
 - ✓ les caractéristiques des coquilles d'œufs, leurs valorisations et utilisations.

- ❖ Une deuxième partie expérimentale qui traite de :
 - ✓ l'activation des coquilles d'œufs et de leur caractérisation,
 - ✓ l'adsorption, proprement dite, de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées par l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (température de calcination, temps de contact, concentration initiale de l'adsorbat, masse de l'adsorbant, pH et température).

Partie 1 :
Synthèse
bibliographique

Chapitre 1 :

La Pollution

pharmaceutique

1. La pollution pharmaceutique

1.1. Introduction

Afin de préserver la qualité des ressources en eau pouvant impacter les écosystèmes aquatiques et la santé humaine de nouveaux polluants organiques sont continuellement ajoutés à la très longue liste des « molécules à rechercher » dans l'environnement. Les résidus de médicaments figurent dans cette liste. Cependant, les données relatives à leur présence, à leur devenir et à leur impact restent encore approximatives et ce, malgré les progrès de l'analyse physico-chimique.

1.2. Historique des médicaments

Les premières traces d'utilisation de traitements thérapeutiques par l'Homme remontent à l'Antiquité. Au moyen âge et jusqu'au début du XIXème siècle, la guérison des maladies garde un caractère magico religieux. On cherchait à extirper le mal par le biais des saignées (phlébotomie). Cependant, dès le XVIème siècle, Paracelse (alchimiste et médecin suisse né en 1494) a eu l'intuition de la nécessité d'un médicament spécifique pour chaque maladie.

Le XIXème siècle marque une étape nouvelle en pharmacologie grâce au progrès de la chimie et de la physiologie.

L'ère moderne du médicament débute en 1937x avec la découverte de l'action antibactérienne des sulfamides. En 1960, les chercheurs mettent au point une nouvelle méthode d'évaluation des médicaments existants qui va permettre l'élaboration de nouveaux produits pharmaceutiques (figure 1.1) (Genopole ®).

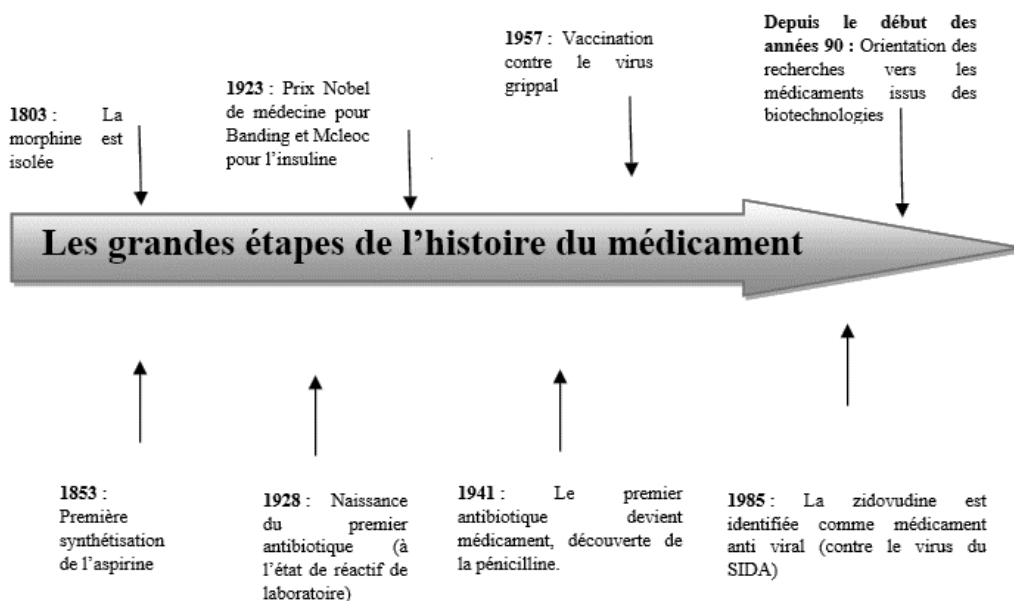


Figure 1.1 : Histoire chronologique du médicament.

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Aujourd'hui et pour les années à venir, c'est vers les biotechnologies que s'orientent les recherches autour des médicaments. En effet, grâce à de nouveaux outils puissants tels que le génie génétique, la biologie moléculaire, le clonage, etc. , les chercheurs possèdent maintenant une approche génétique des pathologies humaines. Les bio médicaments, que développent actuellement les entreprises pharmaceutiques, pourront apporter des solutions à certaines pathologies pour lesquelles il n'existe pas encore de remède satisfaisant.

1.3. Classification des médicaments

Le médicament fait partie intégrante de la vie quotidienne de l'Homme. Il est l'une des pièces maîtresses du système de santé et certains principes actifs, comme le paracétamol, sont devenus d'usage courant dans notre société (Idder, 2012).

Le médicament est décrit comme * toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, de corriger ou de modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique * (Article L.5111-1 du Code de la santé publique française, 2007).

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont le mode d'action, l'origine, la nature chimique, la modalité d'action et le spectre d'action (Vicens, 2002). Le tableau 1.1 donne un aperçu de quelques classes de médicaments.

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Tableau 1.1: Quelques classes de médicaments.

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Analgésiques et Antalgiques	Aspirine	Anticancéreux	Cyclophosphamide
	Paracétamol	Ifosfamide	
	Phénazone	Anticoagulants	Warfarine
	Tramadol	Anticonvulsifs	Carbamazepine
Anti arythmique	Amiodarone	Anti diabétique	Metformine
Anti asthmatiques	Salbutamol	Antifongiques	Amphotericine B
Antibiotiques	Aminoglycosides - Apramycine - Kanamycine β-Lactamines, Pénicillines - Amoxicilline - Ampicilline Tétracycline - Oxytétracycline - Doxycycline - Chlorotétracycline	Antigoutteux	Allopurinol

1.4. Marché pharmaceutique mondial

En 2017, le marché mondial du médicament a dépassé le seuil des 1000 milliards de dollars de chiffres d'affaires, en croissance de 6% par rapport à 2016. Le marché américain (Etats Unis) reste le plus important avec 45% du marché mondial, loin devant les principaux marchés européens (Allemagne, France, Royaume Uni et Espagne) qui réalisent 16,5% de parts de marché, le Japon (7,8%) et les pays émergents (Chine et Brésil) 10,7%. Les zones Afrique, Amérique latine et Turquie/Moyen- Orient/ Eurasie représentent respectivement 0,7%, 4% et 3% du marché pharmaceutique mondial soit, un faible total d'environ 8% du chiffre d'affaires du marché pharmaceutique mondial (Sandres, 2017).

1.5. Consommation des médicaments à l'échelle mondiale

En raison de leur grande importance, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont produits et consommés chaque année. Le tableau 1.2 donne, par exemple, un aperçu de cette consommation pour trois classes pharmacologiques que sont l'ibuprofène, les tétracyclines et les hormones œstrogènes (Pépin, 2006).

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Tableau 1.2: Consommation annuelle des médicaments considérés dans divers pays.

Pays	Consommations annuelles (tonne/an)			
	Ibuprofène	Tétracyclines	Hormones œstrogènes	
			17 α -Ethinyl œstradiol	17 β -œstradiol
Allemagne (2001)	344,89	82,36	0,050	/
Australie (1998)	14,20	/	/	/
Autriche (1997)	6,70	3,84	/	/
Canada (2001)	250,00	/	0,080	
Danemark (1997)	33,79	13,00	0,038	0,119
Etats Unis (2000)	2300,00	2575,00	/	/
France (1998)	166,00	63,25	/	/
Italie (2001)	1,90	10,87	/	/
Royaume Uni (2000)	162,20	228,00	0,029	/
Suisse (2004)	25,00	1,00	/	/

1.5.1. Médicaments à usage humain

Les pays industrialisés sont les plus gros consommateurs en produits pharmaceutiques. Les médicaments les plus vendus sont ceux concernant l'appareil cardiovasculaire, le système nerveux central, l'appareil digestif, les maladies respiratoires et les anti infectieux (tableau 1.3), Rapport de l'Académie nationale française de pharmacie (2008).

Tableau 1.3: Répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde (2008).

Achat de médicaments par les pharmacies de détail dans le monde			
Cardiovasculaire	76083	Agents sanguins	15090
Système nerveux central	73361	Dermatologie	10649
Digestif	55263	Organes sensoriels	8098
Respiratoire	34348	Agents de diagnostic	7188
Anti infectieux systémique	29425	Hormones	6251
Musculo-squelettiques	22250	Divers	4907
Antinéoplasiques +Immuno	22182	Solutions hospitalières	1905
Génito-urinaire+Hormones sexuelles	20669	Parasitologie	611
		Total	388281

1.5.2. Médicaments à usage vétérinaire

Les substances vétérinaires sont utilisées en grandes quantités dans l'ensemble des élevages que ce soit en entretien (apport constant de certaines substances aux animaux) ou en ponctuel (suite à une épidémie, au déclenchement d'une maladie,...). Ces substances appartiennent à différentes classes thérapeutiques et sont parfois communes avec l'usage humain. Nous retrouvons, en ordre décroissant, les antibiotiques, les antiparasites, les antipyrétiques, les analgésiques, les antalgiques et les anti inflammatoires. En terme de consommation, les classes les plus représentées sont les anti parasites et les antibiotiques.

1.6 . Rejets des médicaments dans l'environnement

La présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement a été détectée lors des premières études sur quelques composés dans les effluents de stations d'épuration de *Big Blue River* à Kansas City, dans le Missouri. Des concentrations de 96µg/L d'acide salicylique et de 7µg/L d'acide clofibrigue ont été retrouvées soit près 8,64 kg et 2,13 kg de ces médicaments rejetés, respectivement, chaque jour dans la rivière (Hignite et Azarnoff, 1977). La première étude ciblant une grande variété de composés pharmaceutiques fut celle de Ternes (1998). La principale originalité de ce travail fut l'intégration de composés de plusieurs familles thérapeutiques avec deux ambitions majeures: l'évaluation de la capacité épuratoire d'une station d'épuration conventionnelle de traitement des eaux usées et la mise en relief des pollutions engendrées par les rejets des effluents dans les rivières attenantes.

1.6.1 Contamination environnementale

a. Contamination aquatique

La contamination de tous les milieux aquatiques par les produits pharmaceutiques est de mieux en mieux connue du fait d'une bibliographie en constante croissance. Si seulement 500 études, sur le sujet, ont été publiées en 2000, plus de 2500 l'ont été en 2010 sur le sujet (Fatta- Kassinos et al., 2011).

Les eaux concernées sont de plusieurs natures (eaux de rivières, eaux profondes, eaux côtières, eaux potables) et il est nécessaire d'évaluer les niveaux de contamination de chacun de ces compartiments aquatiques. Les voies d'introduction de ces composés sont multiples et variées. La source principale concerne les médicaments consommés par l'homme et l'animal (figure 1.2), Idder (2012).

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

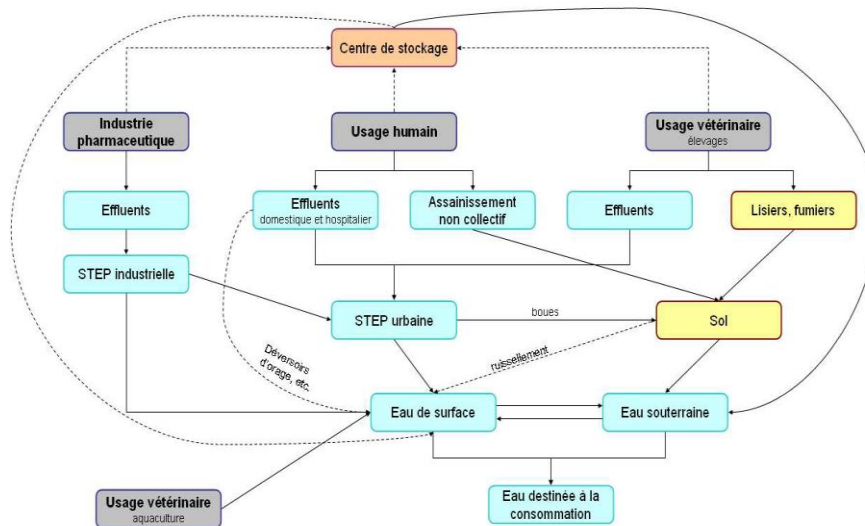


Figure 1.2 : Origines et principales voies d'introduction des résidus de médicaments dans le milieu aquatique.

- **les eaux de rivières:** Elles sont concernées, en premier chef, par les pollutions en produits pharmaceutiques car une grande partie des stations d'épuration rejettent leurs effluents directement dans les rivières, les rendant ainsi sensibles aux contaminants typiquement anthropiques, comme par exemple, les principes actifs. Le tableau 1.4 met en relief les niveaux de contamination de ces eaux par trois composés considérés comme particulièrement résistants: le Gemfibrozil, la Carbamazépine et le Diclofénac.

Tableau 1.4 :Contamination des eaux de rivières pour trois molécules résistantes.

Composé	Fréquence de détection (%)	Concentration (ng/L)	Pays	Références
Carbamazépine	79	2,9	France	Celle-Jeanton et al.(2014)
	93	250,0	Allemagne	Ternes (1998)
	95	75,0	Europe	Loos et al.(2009)
	61	13,9	France	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Diclofénac	37	5,4	France	Vulliet et Cren-Olive (2011)
	100	150,0	Allemagne	Ternes (1998)
	83	5,0	Europe	Loos et al.(2009)
Gemfibrozil	35	0	Europe	Loos et al.(2009)
	65	52	Allemagne	Ternes (1998)

- **les eaux profondes:** Deux usages majeurs peuvent potentiellement mobiliser les pollutions et les ramener à la surface: les eaux profondes utilisées pour l'irrigation des cultures et les eaux potables souvent prélevées dans des nappes qui peuvent être peu profondes dans certaines régions. Le tableau 1.5 synthétise quelques données bibliographiques sur les contaminations des eaux profondes par des produits très utilisés.

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Tableau 1.5 :Contamination des eaux profondes pour quatre composés d'utilisation fréquente.

Composé	Fréquence de détection (%)	Concentration (ng/L)	Pays	Références
Carbamazépine	42,1	12,0	Europe	Loos et al.(2009)
	70,0	10,4	France	Lopez et al. (2015)
	14,7	14,2	France	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Sulfaméthoxazole	24,4	2,0	Europe	Loos et al.(2009)
	66,0	3,0	France	Lopez et al. (2015)
	3,2	11,3	France	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Diclofénac	4,9	0,0	Europe	Loos et al.(2009)
	20,0	9,7	France	Lopez et al. (2015)
	0,2	19,0	France	Vulliet et Cren-Olive (2011)
Kétoprofène	10,4	26,0	Europe	Loos et al.(2009)
	16,0	2,8	France	Lopez et al. (2015)
	0,8	57,0	France	Vulliet et Cren-Olive (2011)

- **les eaux côtières:** Si les données sur les eaux océaniques sont encore inexistantes à cause notamment d'un effet de dilution très fort, les premières études sur les eaux côtières ont été menées dans les estuaires de grands fleuves ou dans des zones côtières fortement influencées par les grandes métropoles. Le tableau 1.6 fait le point sur quelques données de contamination des eaux côtières par des composés de type Carbamazépine et Triméthoprime.

Tableau 1.6 :Contamination des eaux côtières par la Carbamazépine et le Triméthoprime.

Composé	Concentration (ng/L)	Pays	Références
Carbamazépine	2,7	Australie	Birch et al.(2015)
	400,0	Irlande	McEneff et al. (2014)
Triméthoprime	870,0	Irlande	McEneff et al. (2014)
	0,8	Espagne	Moreno-Gonzales et al. (2015)
	4,6	Pologne	Borecka et al. (2015)

- **les eaux potables:** Les eaux potables bénéficient d'une attention particulière. On estime généralement que l'eau du robinet est exempte de tout polluant en raison des traitements de potabilisation. Cependant, plusieurs auteurs ont retrouvé des traces de molécules médicamenteuses dans les eaux de boisson notamment des anticancéreux comme le méthotrèxate et la bléomycine mais aussi la Carbamazépine, le Diclofenac ou encore le Diazépam (Ternes, 1998 ; Zuccato et al., 2000). Dans le tableau 1.7 , nous donnons quelques concentrations de produits pharmaceutiques présents dans l'eau potable de quelques pays.

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Tableau 1.7 : Contamination des eaux de boisson par la Carbamazépine et le Diclofenac.

Composé	Concentration (ng/L)	Pays	Références
Carbamazépine	25,0	Japon	Simazaki et al.(2015)
	10,0	USA	Benotti et al. (2009)
	43,2	France	Togola et Budzinski (2008)
	140,0	USA	Stackelberg et al.(2007)
Diclofénac	2,5	France	Stackelberg et al.(2007) Simazaki et al.(2015)
	16,0	Japon	
	18,0	Espagne	Carmona et al. (2014)

b. Contamination atmosphérique

b.1 Contamination directe

Les rejets atmosphériques de médicaments concernent un nombre limité de molécules, essentiellement des anesthésiques volatils de type fluothane mais aussi des médicaments comme l'eucalyptol qui sont éliminés par voie pulmonaire. Les hydrofluoroalcanes sont connus pour s'oxyder dans l'atmosphère et donner l'acide trifluoroacétique qui est un produit fortement persistant, toxique et susceptible d'intervenir dans les mécanismes d'effet de serre, même si cette source est relativement faible (Jordan et Frank, 1999).

b.2 Contamination lors de l'incinération

Il n'existe aucune donnée estimative sur la totalité des émissions par incinération. Seules quelques études partielles sur les émissions d'effluents gazeux de médicaments cytostatiques après incinération ou co-incinération, en milieu hospitalier, existent. Bisson et al. (1996, 2007) ont étudié la co-incinération, à 850° C, de 23 médicaments anti cancéreux avec des déchets de soin et ont ainsi pu montrer que 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits. Cependant, une augmentation de la température d'incinération jusqu'à 1200° C est devenue une exigence d'élimination totale de ces médicaments.

c. Contamination des sols

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

Comme les urines et fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, de fortes concentrations locales peuvent y être observées. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des substances éliminées par les animaux, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

partie vers les eaux souterraines ou les eaux de surface. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur les composants écologiques des sols, notamment sur la microflore. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques (Haguenoer, 2010).

La mobilité des médicaments dans les sols est influencée par une combinaison de plusieurs facteurs comme la structure chimique, la solubilité dans l'eau, le pH des sols, la température, leurs capacités d'échange cationique (CEC), leurs teneurs en calcaire, l'humidité ainsi que les concentrations de nutriments, d'argiles, de matières organiques et de matières humiques (Boxall et al., 2004). Pour les tétracyclines, Aga et al. (2003) ont montré, qu'après 28 jours dans les sols amendés, les teneurs détectables étaient devenues très faibles. Des expérimentations en colonne ont montré que la tylosine peut être retenue à différentes profondeurs, que l'olaquinox, qui est faiblement adsorbé, est élué à travers la colonne. (Rabolle et Spliid, 2000).

Le tableau 1.8 donne un aperçu de la présence de certains médicaments dans les sols et sédiments (Pépin, 2006).

Tableau 1.8 : Concentrations environnementales mesurées dans des sols et des sédiments.

Médicaments	Localisations	Concentrations dans l'environnement		
		Minimales	Moyennes	Maximales
Ibuprofène	Sédiments	220,00 ng/kg		
Tétracycline	Sol agricole	0,31mg/kg		
	Sol	198,70 µg/kg		
	Sol	50,00 µg/kg	/	300,00 µg/kg
	Sol	/	/	20,00mg/kg
Oxytétracycline	Sédiments (aquaculture)	0,10mg/kg	/	11,00mg/kg
	Sédiments (aquaculture)	0,10mg/kg	/	4,90mg/kg
	Sédiments	0,10mg/kg	/	285,00mg/kg
	Sol agricole	/	/	50,00mg/kg
	Sédiments organiques	10,90mg/kg	/	
	Sol	2,50mg/kg		
Chlorotétracycline	Sédiments (aquaculture)	200,00mg/kg		
	Sol agricole	0,03mg/kg		
	Sol	4,60µg/kg	/	7,30µg/kg
	Sol	4,70µg/kg	/	5,60mg/kg
17β-Oestradiol	Sédiments	/	578,00 ng/kg	/
	Sédiments	<0,20 µg/kg	/	2,00µg/kg
17α-Ethinyl Oestradiol	Sédiments	22,80µg/kg		

1.7. Toxicité des médicaments

1.7.1 Eco toxicologie

La présence de médicaments dans l'environnement peut provoquer des effets indésirables sur les êtres vivants. Evaluer le risque environnemental et ainsi protéger les différents écosystèmes nécessite la connaissance de concentrations d'exposition et de données toxicologiques qui restent encore insuffisantes.

a. Toxicité aiguë

L'évaluation de la toxicité aiguë est réalisée à partir de méthodes normalisées (ISO, OECD, etc.) sur des espèces aquatiques diverses (algues, zooplanctons, poissons, etc.). Ces essais permettent de déterminer une dose létale à partir de laquelle 50 % de la population traitée meurt (DL50). Cependant, ces tests sont pratiques à des concentrations élevées (de l'ordre du mg/L) et sur une courte durée ce qui est peu représentatif des conditions d'exposition environnementale.

Le tableau 1.9 synthétise quelques données de toxicité aiguë sur deux crustacés (Isodori et al. 2005b ; DellaGreca et al. 2007; Kim et al, 2012; Silva et al., 2015).

Tableau 1.9: Quelques données de toxicité aiguë sur les crustacés *Daphnia magna* et *Ceriodaphnia dubia*.

Organisme cible	Composé	DL ₅₀ (mg/L)
Daphnia magna	Paracétamol	11,850
	Sulfaméthoxazole	25,200
	Tamoxifène	1,530
	Triclosan	0,856
Ceriodaphnia dubia	Sulfaméthoxazole	15,510
	Ofloxacine	17,410
	Naproxène	66,370
	Bezafibrate	75,790

A l'heure actuelle, il est difficile d'estimer l'impact réel de ce type de contaminants sur les organismes vivants sur la seule base des cas évoqués ci dessus. Un seul exemple est mentionné dans la bibliographie faisant état d'une diminution importante d'une population de vautours suite à une exposition au Diclofenac, utilisé dans la pharmacopée vétérinaire en Asie du Sud Est, pour l'engraissement des bovins (Taggart et al. 2007).

b. Toxicité chronique

L'évaluation de la toxicité chronique permet de définir une dose sans effet toxique observable (No Observable Adverse Effect Level - NOAEL en anglais) qui correspond à la concentration maximale n'entraînant pas d'effets notables sur la population observée. Flippin et al. (2007) ont étudié l'exposition chronique du medaka japonais (*Oryzias latipes*) à des concentrations allant de 1 à 100 µg/L et sur une période de six semaines. Alors qu'aucune toxicité aiguë n'a été constatée, ils ont observé cependant que l'ibuprofène alternait le schéma reproductif de ce poisson en diminuant la fréquence des pontes et en augmentant le nombre d'œufs par ponte.

c. Toxicité conjuguée

L'étude des effets combinés est plus révélatrice des interactions pouvant se produire dans l'environnement. Les produits pharmaceutiques peuvent interagir entre eux avec pour conséquence une inhibition ou une démultiplication des risques. L'effet de toxicité conjuguée dépend fortement des polluants organiques sélectionnés ainsi que du milieu récepteur. La toxicité dépend fortement de la concentration à laquelle est exposé l'organisme ciblé.

Schnell et al. (2009) ont mis en évidence les effets que peuvent avoir un mélange de résidus médicamenteux à de faibles concentrations sur la truite arc-en-ciel grâce aux réactions synergiques qui existent. Eguchi et al. (2004) ont fait état de l'augmentation de l'activité inhibitrice de croissance du mélange binaire triméthorpime/sulfaméthoxazole ou sulfadiazine chez des algues vertes (*Selenastrum capricornutum*).

1.7.2. Effets potentiels

a. La perturbation endocrinienne

Certains médicaments tels que les hormones oestrogéniques ont la faculté d'agir sur le système hormonal des êtres vivants. En effet, l'observation de la faune aquatique a montré que les poissons étaient soumis à une perturbation endocrinienne (Larsson et al. 1999). A titre d'exemple, ils ont remarqué que des truites arc-en-ciel juvéniles, positionnées dans des cages à la sortie d'une station d'épuration ont, après deux semaines d'exposition, eu une bile contenant des composés oestrogéniques et des taux élevés de vitellogénine (protéine synthétisée par le poisson femelle) ont été détectés dans leur plasma.

b. L'antibiorésistance

Certaines bactéries initialement sensibles aux traitements antibiotiques peuvent développer une résistance face aux traitements antibiotiques. L'antibiorésistance de la flore bactérienne a été observée par Guardabassi et al.(2000) à 300m en aval du rejet d'une pisciculture qui utilisait de l'acide oxolinique.

c. La génotoxicité

La génotoxicité traduit la capacité d'un composé à modifier l'ADN. Guiliani et al (1996) ont mesuré l'activité génotoxique de 800 échantillons d'eaux résiduaires provenant d'un hôpital. Sur l'ensemble des mesures effectuées, ils ont trouvé que 13% des échantillons étaient considérés comme génotoxiques.

1.8. Les antibiotiques

1.8.1. Définition

Un antibiotique est une substance naturelle ou synthétique ayant la capacité de détruire les cellules bactériennes ou d'inhiber leur multiplication. Dans le premier cas, on parle d'effet bactéricide et dans le deuxième cas d'effet bactériostatique (Berthet et Amar-Costesec, 2006). Ils sont largement utilisés en médecines humaine et vétérinaire pour la prévention et le traitement de maladies provoquées par des microorganismes.

1.8.2. Historique

En 1889, Paul Vuillemin introduit le terme “*antibiose*” pour décrire le principe actif d'un organisme vivant qui détruit la vie des autres pour protéger sa propre vie. En 1897, **Ernest Duchesne** envisagea de faire une activité de moisissures à des fins thérapeutiques, mais son idée ne se mettra en place qu'au XX ème siècle à la suite de la découverte de **Sir Alexander Fleming**. En 1929, ce dernier remarqua qu'une de ses cultures de staphylocoques est en partie décimée : les bactéries ont été contaminées par la moisissure *Penicillum notatum*. Il constata aussi qu'elles ne se développent plus là où la moisissure prolifère. Fleming soupçonna alors que celle-ci sécrétait une substance inhibitrice qu'il nomma pénicilline. Il prouva par la suite que la pénicilline n'était pas nocive pour l'homme et suggéra de l'utiliser comme antiseptique. Il essaya alors d'extraire le principe actif des moisissures, mais toutes ses tentatives se soldèrent par des échecs.

Dix ans plus tard, le biochimiste américain René Dubos isole le premier antibiotique : la gramicidine. Celle-ci, produite par des bactéries du sol, tue les pneumocoques. Pourtant, ce premier antibiotique reste extrêmement difficile à purifier et hautement toxique. En 1940, deux hommes cultivent une souche de *Penicillium* et parviennent à isoler et à

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

purifier un peu de pénicilline G. Après les premiers essais chez des souris infectées où le résultat a été concluant, on administra cette substance à un policier atteint d'une septicémie. L'état du malade s'améliore, mais le stock de pénicilline étant insuffisant, le traitement doit être suspendu. Le policier décède donc, faute de quantité suffisante d'antibiotique. Pourtant, le premier antibiotique synthétisé a été créé par Gerhard Domagk, un biochimiste allemand. En 1932, il a découvert qu'un colorant, le sulfamidochrysoïdine avait un effet sur les streptocoques. Il l'a alors tout de suite breveté sous le nom de Prontosil. Il a d'ailleurs reçu le Prix Nobel pour sa découverte en 1939. En découvrant l'hémi synthèse, il a ouvert la voie à l'antibiothérapie moderne. Le tableau 1.10 donne une rétrospective de la découverte des antibiotiques (Andrémont et al.1997).

Tableau 1.10: Dates de découverte des antibiotiques.

Micro-organisme	Famille	Molécule	Date de découverte
Penicillium	Pénicillines	Pénicilline	1929
Streptomyces	Aminoglycosides	Streptomycine	1944
		Néomycine	1949
		Kanamycine	1957
		Tobramycine	1967
		Amikacine	1975
	Tétracyclines	Chlorotétracycline	1948
		Oxytétracycline	1949
	Phénicolés	Chloramphénicol	1946
	Macrolides	Erythromycine	1952
Céphalosporum	Céphalosporines	Céphalotine	1954
Artificielles	Quinolones	Acide nalidixique	1962

1.8.3. Classification des antibiotiques

Chaque antibiotique possède sa particularité en termes de champ d'action, de voie d'utilisation, de mode d'emploi, de fréquence d'utilisation, de contre-indications et finalement d'effets indésirables.

Actuellement, il existe un nombre très important d'antibiotiques. Il est plus facile pour le praticien, en vue d'une prescription, d'avoir un classement rigoureux des molécules existantes.

Une famille d'antibiotiques regroupe des composés dont les structures chimiques sont proches. Les modes d'action, ainsi que les spectres d'action, sont aussi semblables. Cette famille pourra ensuite être subdivisée en groupes et en sous-groupes. Cependant, il faut noter qu'il existe des antibiotiques « orphelins », n'appartenant à aucune famille tels que l'acide fusidique, la fosfomycine.

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Les antibiotiques sont classés selon plusieurs critères :

- Leur origine : bio-synthétisés par des champignons, des bacilles ou des Streptomyces, artificiels,
- Leur structure chimique : Dérivés d'acides aminés, hétérosidiques ou polycycliques,
- Le type de leur activité antibactérienne.

- **Classification selon l'origine**

On distingue trois grands groupes d'antibiotiques. Il s'agit notamment :

- Des antibiotiques naturels, élaborés par les micro-organismes tels que les champignons inférieurs : Penicillium, Cephalosporium,
- Des bactéries : Bacillus et surtout Streptomyces (90% des antibiotiques sont produits par des Streptomyces),
- Des antibiotiques hémisynthétiques ou de demi- synthèse : Ils résultent de la transformation chimique des composés naturels,
- Des antibiotiques artificiels : obtenus par synthèse chimique.

- **Classification en familles d'antibiotiques**

Cette classification est la plus utilisée car fondée sur la structure chimique de base d'un chef de file, premier d'une série. Elle regroupe « en familles » ou « classes » des produits ayant des caractéristiques communes de structure, de spectre d'activité, de cible moléculaire bactérienne, de sensibilité à des mécanismes de résistance (résistances croisées) et d'indications cliniques. Le tableau 1.11 regroupe les principales familles d'antibiotiques (Puyt et Guérin-Faubleé, 2006).

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Tableau 1.11: Principales familles d'antibiotiques.

Famille	Sous famille	Origine	Molécule(s)
Bêta-Lactamines	Pénicillines	Naturelle	Pénicilline G
		Semi synthétique	Oxacilline et Cloxacilline (groupe M) Ampicilline et Amoxicilline (groupe A)
	Céphalosporines	Naturelle ou Semi synthétique	Céfaloine, Céfalexine (1ere génération)
			Céfalonium (2eme génération)
			Céfopérazone, Ceftiofur (3eme génération)
Cefquinome (4eme génération)			
Polypeptides		Naturelle	Colistine Bacitracine
Aminosides		Naturelle ou Semi synthétique	Streptomycine, Kanamycine, Apramycine, Gentamycine, Néomycine Spectinomycine
Macrolides		Naturelle ou Semi synthétique	Erythromycine, Spiramycine, Tylosine, Tilmicosine
Apparentés aux Macrolides	Lincosamides	Naturelle ou Semi synthétique	Lincomycine, Clindamycine
Tétracyclines		Naturelle ou Semi synthétique	Chlortétracycline, Oxytétracycline, Doxycycline
Phénicols		Naturelle ou Semi synthétique	Florfénicol, Chloramphénicol, Thiamphénicol
Sulfamides		Synthétique	Sulfaguanidine, Sulfadimidine, Sulfadiméthoxine
Quinolones		Synthétique	Acides nalidixique et oxolinique (1ere génération)
			Fluméquine (2eme génération)
			Enro, Dano, Marbo difloxacin (3eme génération)

- **Classification selon le mécanisme d'action**

Les modes d'action des antibiotiques sont variés (Ona-Nguema et al.,2015). Ils comprennent des mécanismes (figure 1. 3) tels que:

- a:** L'inhibition de la synthèse de précurseurs de la paroi bactérienne,
- b:** L'inhibition de la synthèse de la membrane cytoplasmique,
- c:** L'inhibition de la synthèse des protéines,
- d:** L'inhibition de la synthèse des acides nucléiques,
- e:** L'inhibition compétitive (anti métabolite).

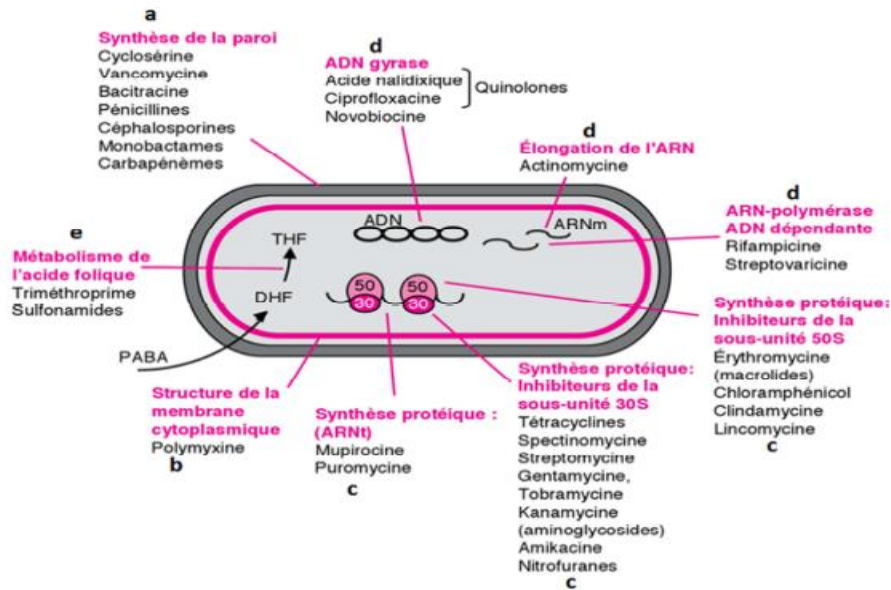


Figure 1.3: Modes d'action des antibiotiques.

1.8.4. Toxicité des antibiotiques

Depuis 1940, l'homme a développé de nouveaux antibiotiques et leur utilisation est devenue massive. En 15 ans, la consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65% principalement dans les pays à revenu intermédiaire ou faible. Ce phénomène planétaire représente aujourd'hui une préoccupation majeure en santé publique. Certaines bactéries pathogènes pour l'homme et les animaux sont devenues résistantes à la plupart des molécules antibiotiques développées par l'industrie pharmaceutique. De plus, les antibiotiques, administrés à l'homme et aux animaux et les bactéries résistantes sélectionnées chez ces hôtes, ont été largement disséminés dans l'environnement. Si les réservoirs humain et animaux de ces résistances aux antibiotiques sont bien caractérisés, le rôle de l'environnemental, dans leur émergence et leur diffusion, n'a été reconnu que récemment.

Trois sources principales de pollution de l'environnement par les antibiotiques existent :

- les usines de production industrielle des antibiotiques qui dispersent une partie de cette production dans leur environnement aquatique,
- les élevages d'animaux domestiques traités par des antibiotiques,
- les humains qui reçoivent des antibiotiques.

a. Usines de production des antibiotiques

Les usines de production des antibiotiques disséminent dans leurs effluents des quantités importantes d'antibiotiques. Les contraintes réglementaires actuelles, en terme de pollution environnementale, sont insuffisantes dans les pays produisant de grandes quantités

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

d'antibiotiques, notamment en Europe, aux États-Unis, en Chine et en Inde. Des concentrations d'antibiotiques pouvant dépasser 1 mg/L ont été détectées dans des effluents de certaines usines de production (Larsson, 2014). Ces concentrations ont un impact majeur sur la flore microbienne environnementale. De plus, ces antibiotiques se répandent largement dans l'environnement et polluent les eaux souterraines.

b. Utilisation vétérinaire des antibiotiques

L'utilisation des antibiotiques chez les animaux domestiques représente environ 60% de la production totale d'antibiotiques et continue d'augmenter (Singer et al., 2016). Plus de 100 000 tonnes d'antibiotiques sont administrées, annuellement dans le monde, au bétail, aux animaux de basse-cour et en aquaculture (Lekshmi et al., 2017). Les tétracyclines surtout, suivies des pénicillines et des sulfamides sont les antibiotiques les plus utilisés. Cependant, les bêta-lactamines, les aminoglycosides, les phénicolés, les macrolides et les glycopeptides sont également concernés. Les antibiotiques utilisés chez l'homme et les animaux appartiennent aux mêmes familles et sont donc inactivés par les mêmes mécanismes d'antibiorésistance. Les antibiotiques sont administrés aux animaux domestiques pour traiter les maladies infectieuses, pour les prévenir (antibioprophylaxie), ou comme suppléments alimentaires. Concernant le traitement et la prophylaxie des infections bactériennes, les antibiotiques sont souvent dispensés dans l'eau de boisson ou dans les aliments à l'ensemble de l'élevage, même si quelques animaux seulement sont malades. L'utilisation systématique des antibiotiques comme suppléments alimentaires (bétail surtout, volailles, poissons, etc.) a pour but d'améliorer la productivité des élevages (en termes de quantité de viande produite par exemple).

Cette utilisation des antibiotiques à des fins de rentabilité a été largement majoritaire pendant plusieurs décennies. Elle est actuellement interdite en Europe mais son utilisation persiste dans de nombreux pays. En effet, elle est reconnue comme cause majeure d'émergence d'antibiorésistance chez les bactéries (ex. *Escherichia coli*) colonisant le tube digestif de ces animaux. La plupart des bactéries résistantes sélectionnées chez ces animaux peuvent être ensuite transmises à l'homme à leur contact ou par l'intermédiaire des produits alimentaires contaminés. De plus, les antibiotiques administrés aux animaux sont présents sous forme active dans leurs excréments. Les eaux usées provenant de ces élevages sont souvent éliminées directement dans l'environnement aquatique ou utilisées pour irriguer les cultures sans traitement préalable.

c. Utilisation des antibiotiques chez l'homme

Les antibiotiques sont utilisés chez l'homme, soit pour traiter les maladies infectieuses, soit pour les prévenir (antibioprophylaxie). La consommation humaine globale d'antibiotiques correspond à plusieurs dizaines de milliards de doses unitaires chaque année. Les bêta-lactamines (pénicillines, céphalosporines, carbapénèmes) sont actuellement les antibiotiques les plus utilisés (environ 60% de la consommation humaine). L'utilisation des tétracyclines, des macrolides et des fluoroquinolones est également élevée. Environ 80% des antibiotiques sont utilisés en traitement communautaire et 20% en milieu hospitalier. Cependant, le rôle des établissements de soins dans la dissémination des résistances bactériennes est majeur du fait du large spectre des antibiotiques utilisés et du risque élevé de transmission interhumaine des bactéries résistantes sélectionnées (Hosein et al., 2002). Une partie des antibiotiques prescrits aux personnes infectées n'est pas utilisée et donc rejetée avec nos déchets quotidiens dans l'environnement. De façon plus significative, la plupart des antibiotiques absorbés par l'homme sont éliminés sous forme active dans les urines et les fèces. Dans les pays en voie de développement, ces antibiotiques sont directement dispersés dans l'environnement hydro-tellurique. Dans les pays possédant des infrastructures de traitement des eaux usées, une grande partie de ces antibiotiques est retrouvée au niveau des stations d'épuration (Le-Minh et al., 2010). Des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ d'antibiotiques (bêta-lactamines, macrolides, tétracyclines, fluoroquinolones, etc.) ont été détectées dans des eaux usées de certaines stations d'épuration. Ces antibiotiques sont biodégradés, absorbés au niveau des boues d'épuration, ou éliminés inchangés dans les effluents de la station. Les boues d'épuration peuvent être utilisées comme engrais dans les champs de culture, alors que les effluents sont rejetés en milieu aquatique (rivières). Dans les deux cas, il s'ensuit une dissémination des antibiotiques actifs dans l'environnement hydro-tellurique.

Les antibiotiques sont détectés dans certains environnements aquatiques et telluriques à des concentrations variant du ng au μg par litre d'eau ou par gramme de sol. Des concentrations semblables ont également été mesurées dans certaines eaux souterraines. Ces antibiotiques persistent dans l'environnement après contamination pendant des durées pouvant varier de quelques jours (ex. les bêta-lactamines) à plusieurs mois (ex. les fluoroquinolones et les tétracyclines). Pour ces dernières molécules, il existe donc un phénomène d'accumulation si la contamination environnementale est permanente ou fréquente. Des résidus d'antibiotiques peuvent également être détectés en milieu marin. Enfin, des concentrations résiduelles d'antibiotiques de l'ordre du ng/L ont été détectées dans l'eau potable.

1.9. L'oxytétracycline

1.9.1. Définition

L'oxytétracycline est un antibiotique, 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.

Produite par un champignon inférieur de l'ordre des Actinomycètes (*Streptomyces rimosus*), l'oxytétracycline possède une activité bactériostatique à spectre large sur les bactéries à gram positif et négatif.

Ce très large spectre d'activité, associé à une excellente diffusion tissulaire, fait de l'oxytétracycline un anti-infectieux de choix dans de nombreuses infections rencontrées en médecine humaine et vétérinaire, notamment les infections microbiennes des appareils pulmonaire, digestif et génito-urinaire.

Sa formule moléculaire brute est $C_{22}H_{24}N_2O_9$

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

1.9.2. Structure de l'oxytétracycline

L'oxytétracycline (figure 1.4) 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 enchaînement β -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et deux fonctions cétones et un hydroxyle énolique,
 - ✓ Une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
 - ✓ Une fonction carboxamide.

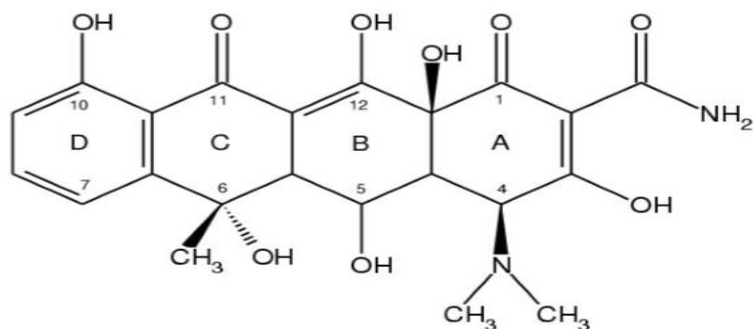


Figure 1.4 : Structure de la molécule d'oxytétracycline (Delépée, 2003).

1.9.3. Propriétés physiques

L'oxytétracycline est une poudre cristalline jaune de masse molaire 460,4 g/mole et de point de fusion 182°C. Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools mais insoluble dans les solvants organiques.

La présence de plusieurs carbones asymétriques confère à l'oxytétracycline une action sur la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de -196° dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 mole/L.

La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule à des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet et le visible, avec un maximum aux alentours de 355 nm, dans la soude 0,1 mole/L, et un maximum aux alentours de 400 nm, dans l'acide chlorhydrique (0,1 mole /L).

1.9.4. Propriétés chimiques

La présence d'un groupement diméthylamine en position 4 est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois pK_a à 3,3 (fonction énolique, carboxamide et cétone du cycle A), à 7,3 (enchaînement dicétophénolique) et à 9,1 (groupement diméthylamine). En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Le point isoélectrique se situe à un pH de 5,0.

La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorures. Ces sels sont facilement dissociables donc hydrosolubles. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables.

L'enchaînement béta-dicétophénolique en positions 10, 11 et 12 ainsi que le groupe enolcarboxamide en positions 1, 2 et 3 du cycle A expliquent les propriétés chélatrices de l'oxytétracycline. Cette molécule est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

de calcium, magnésium, fer, aluminium, cuivre, cobalt ou zinc par molécule. Ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines (Chopra et al., 1992). Ils expliquent également son affinité pour le calcium osseux et dentaire et certains aspects de sa toxicité chez les mammifères.

Les principales propriétés chimiques de l'oxytétracycline et leurs conséquences pratiques sont résumées sur la figure 1.5.

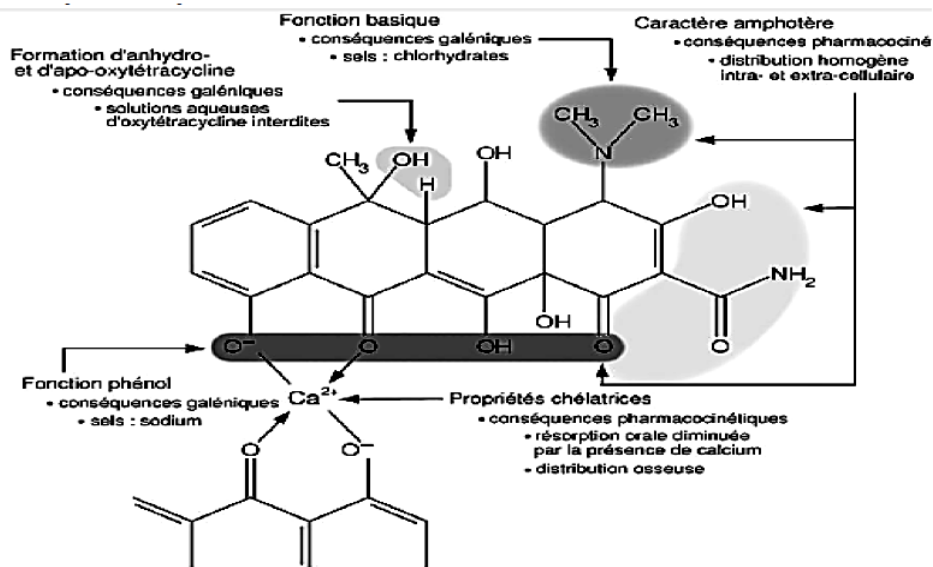


Figure 1.5: Conséquences des propriétés chimiques de l'oxytétracycline .

1.9.5. Toxicité de l'oxytétracycline

La toxicité constitue la mesure des effets nocifs d'une substance chez un organisme exposé, pendant une période de temps, à cette dernière. Dans l'environnement, le caractère toxique d'un médicament est généralement de trois types. Il peut causer la mort (toxicité létale), altérer le comportement et la productivité biologique (toxicité sublétale) ou troubler les fonctions génétiques d'un organisme (toxicité chronique ou insidieuse).

a. Toxicité létale

Les données concernant la létalité des antibiotiques tétracyclines sur les organismes aquatiques et terrestres sont plutôt rares. La crevette ligubam du nord (*Panaeus setiferus*) est l'espèce aquatique la plus sensible aux tétracyclines . La CL_{50} est supérieure à 5mg/L après 24 h d'exposition de cette espèce à l'oxytétracycline. Une CL_{50} de 200 mg/L a été déterminée pour l'omble de lac (*Salvelinus namaycush*) exposé à l'oxytétracycline pendant 96h .

Pour les espèces terrestres, des concentrations létales d'oxytétracycline et de chlorotétracycline ont été déterminées pour le haricot commun (*Phaseolus vulgaris*), leurs CL_{100} sont de 160mg/L dans l'eau d'arrosage.

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

b. Toxicité sublétales

A des teneurs plus faibles que celles occasionnant des toxicités létales, divers médicaments peuvent aussi altérer le comportement ou la productivité des organismes exposés (Van Coillie, 2005). La sublétales est décrite par la concentration minimale avec effet observé (CMEO), par la concentration inhibitrice sur 50% des individus testés (CI₅₀) et par les concentrations avec effets sur 50 ou 100 % des individus testés (CE_{50,100}).

Le tableau 1.12 donne un aperçu de la toxicité tant létale que sublétales de l'oxytétracycline chez divers organismes.

Tableau 1.12: Toxicité de l'oxytétracycline sur divers organismes.

Médicament	Organismes testés	Toxicité (mg/L)	Durée des tests (h)	Effets observés	Références
Oxytétracycline	<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ =46,200	48	Inhibition de la mobilité	Carlsson et al.(2005)
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	(eau d'arrosage) CL ₁₀₀ =160,000 CE ₅₀ <160,000	Non spécifiée	Mortalité, réduction de la biomasse	Halling-Sorensen et al. (1998)
	<i>Raphanus sativus</i>	(eau d'arrosage) CE ₅₀ <160,000		Stimulation de la croissance	
	<i>Panaeus setiferus</i>	CL ₅₀ >5,000	24	Mortalité	Webb, 2001
	<i>Morone saxatilis</i>	CL ₅₀ >62,500	96		
	<i>Salvelinus namaycush</i>	CL ₅₀ <200,000	96		
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	CE ₅₀ = 0,207	Non spécifiée	Non spécifiés	
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE ₅₀ = 5,000			
	<i>Rhodomonas salina</i>	CE ₅₀ = 1,700			
	<i>Chlorella vulgaris</i>	CE ₅₀ = 7,050	21	Inhibition de la croissance	Eguchi et al. (2004)
Bactérie non spécifiée (sol)	CMEO = 0,810mg/kg	Non spécifiée	Carlsson et al.(2005)		

c. Toxicité chronique

La toxicité chronique (insidieuse) se définit par le pouvoir d'une substance à troubler les fonctions d'un organisme à long terme. C'est le cas lorsque la substance toxique a une longue durée de vie et peut donc être bio accumulée, voire bio amplifiée le long d'une chaîne alimentaire ou lorsque les effets de la substance sont cumulatifs. Quelques études (Délepée et al., 2004; Le Bris et Pouliquen, 2004) ont montré que l'oxytétracycline pouvait se bio accumuler chez la moule bleue (*Mytilus edulis*) et le bryophyte (*Fontinalis antipyretica*).

1.9.6. Concentration et persistance de l'oxytétracycline dans l'environnement

Les différentes matrices environnementales peuvent être contaminées par les antibiotiques et notamment par l'oxytétracycline. Les concentrations relevées lors d'études réalisées dans divers pays européens et américains sont accessibles mais malheureusement indisponibles au niveau de notre pays. Les tableaux 1.13; 1.14; 1.15; 1.16 , 1.17 et 1.18 mettent en relief la présence des antibiotiques de type tétracycline dans différentes matrices environnementales.

Tableau 1.13: Présence des tétracyclines dans les eaux et les boues de stations d'épuration.

Molécules	Niveaux de concentration (µg/L)		Références
Dans les eaux usées hospitalières			
Doxycycline	0,60 à 6,70		Lindberg et al. (2004)
Oxytétracycline	0,00		Brown (2004)
Dans les eaux usées brutes et les eaux urbaines traitées			
Chlortétracycline	<i>Eau usée avant traitement</i>	<i>Eau épurée après traitement</i>	Lindberg et al. (2004)
	0,00 à 1,20	0,00	
Doxycycline	0,00 à 0,11	0,00 à 0,07	Karthikeyan et Bleam (2003)
Oxytétracycline	0,00 à 4,00	0,00 à 0,98	Lindberg et al. (2004) Metcalf et al. (2004)
Dans les boues de stations d'épuration urbaines et les sols amendés par celles-ci			
Doxycycline	0,00		Lindberg et al. (2004)
Oxytétracycline	0,00		Lindberg et al. (2004)

Tableau 1.14: Concentrations maximales en antibiotiques relevées dans des fumiers/lisiers d'animaux et dans les sols amendés par ceux-ci.

Molécules	Concentrations maximales relevées dans les fumiers et lisiers (mg/kg MS)	Concentrations maximales relevées dans les sols amendés (µg/kg MS)	Références
Chlortétracycline	22,50	41,80	Boxall et al. (2004a)
Oxytétracycline	19,00	8,60	De Ligouro et al. (2003)
	0,82		
	871,70 (fèces fraîches)		

De Ligouro et al. (2003) ont montré que les concentrations en antibiotiques de type oxytétracycline et tylosine, dans les effluents d'élevage, diminuent au cours du temps et qu'elles dépendent des molécules (tableau 1.15). En effet, les fèces d'animaux traités à l'oxytétracycline contiennent des concentrations élevées en molécule mère. Selon les mêmes

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

auteurs, ceci reflète la faible absorption de cet antibiotique au niveau gastro-intestinal . La litière à J0 est également chargée, à J10, une réduction de la concentration de plus de la moitié est observée. Après transfert à l'extérieur, les concentrations, dans le fumier, continuent à diminuer. Dans les fèces, les niveaux en tylosine sont plus faibles qu'en oxytétracycline. Les raisons pouvant expliquer cela sont:

- des doses thérapeutiques plus faibles (20mg/kg/j contre 60mg/kg/j),
- une meilleure absorption dans le tractus gastro-intestinal.

Tableau 1.15: Concentration en oxytétracycline et en tylosine dans les fèces, les litières et le fumier de veaux traités.

Matrices	Oxytétracycline	Tylosine
Fèces (J0)	871700	115500
Litières (J0)	366820	32800
Litières (J10)	160830	5400
Fumier (J30)	19000	0
Fumier (J45)	8780	0
Fumier (J60)	7930	0
Fumier (J75)	11910	0
Fumier (J105)	6360	0
Fumier (J135)	2110	0
Fumier mature (5 mois)	820	0

Afin d'évaluer les transferts possibles d'antibiotiques vétérinaires des sols agricoles amendés par des effluents d'élevage vers les eaux de surface et souterraines, certains auteurs ont dopé des fumiers et les ont épandus sur des sols agricoles pour enfin mesurer les concentrations des antibiotiques dans les eaux de drainage et d'infiltration (tableau 1.16), Boxall et al. 2002.

Tableau 1.16: Concentrations maximales en antibiotiques relevées dans les eaux de drainage et d'infiltration de sols agricoles amendés.

Matrices	Molécules	Concentrations maximales (µg/L)	Type de sol
Eaux d'infiltration	Oxytétracycline	0,0	Sol sableux
	Tylosine		
Eaux de drainage	Oxytétracycline	36,1	Sol argileux
	Tylosine	0,0	

L'aquaculture constitue une voie d'introduction directe d'antibiotiques dans l'environnement aquatique. Thurman et al. (2002) ont étudié la contamination des eaux de bassin d'incubation de fermes aquacoles aux Etats Unis. 16 molécules antibiotiques appartenant à trois classes différentes (6 sulfonamides, 5 tétracyclines et 5 quinolones) ainsi que trois métabolites de tétracyclines ont été recherchées dans 189 échantillons provenant de 13 aquacultures. Seules

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

l'oxytétracycline, la sulfadiméthoxine et la tétracycline ont été retrouvées à des concentrations mesurables dans 27 échantillons collectés dans 5 fermes aquacoles. L'oxytétracycline a été quantifiée dans 4% des échantillons avec des concentrations variant de 0,17 à 2,3 µg/L. La présence d'oxytétracycline a également été reportée dans les sédiments situés au niveau de sites d'aquaculture (Capone et al., 1996) (tableau 1.17).

Tableau 1.17: Concentrations en oxytétracycline dans les sédiments situés sous les cages de salmonicultures et dans le périmètre proche.

Echantillons		Moment d'échantillonnage	Concentrations détectées (mg/kg MS)
Ferme 1: Traitement avec 3,0 kg d'oxytétracycline (0,5kg/cage)			
Sédiments superficiels(0-2cm)	Sous cage	1er jour du traitement	0 à 1,5
	Périmètre à 0m		0
	Périmètre à 30m		0
Ferme 2: Traitement avec 9,5 kg d'oxytétracycline (3,2 kg/cage)			
Sédiments superficiels(0-2cm)	Sous cage	Quelques jours après traitement	0,7 à 1,0
	Périmètre à 0m		0,2 à 0,8
	Périmètre à 30m		0,0 à 1,7
	Périmètre à 120m		0,0
Ferme 3: Traitement avec 186 kg d'oxytétracycline (20,0 kg/cage)			
Sédiments superficiels(0-2cm)	Sous cage	30 jours avant le traitement	0,0 à 2,0
	Périmètre à 30m		1,6
	Périmètre > 100m		0,0
	Sous cage	Pendant le traitement	1,0 à 4,2
	Périmètre > 100m		0,0

Ces salmonicultures sont situées dans l'océan atlantique à des profondeurs de 16 à 25m.

La présence d'oxytétracycline a aussi été détectée dans les eaux de surface et les eaux souterraines (tableau 1.18).

Tableau 1.18: Concentrations en oxytétracycline dans différentes natures d'eaux.

Molécule	Concentration (µg/L)	Nombre d'échantillons positifs	Références
Eaux de surface			
Oxytétracycline	0 à 0,34	1/272 (0,4%)	Kolpin et al. (2002)
Eaux souterraines			
Oxytétracycline	0,19	Non précisé	Boxall et al. (2004a)

1.10. Traitements épuratoires

1.10.1. Mesures correctives

Des actions s'imposent à différents niveaux pour réduire la présence des résidus de médicaments dans les eaux. S'agissant des médicaments, il est impossible de restreindre entièrement l'emploi de ces substances. Aussi, la solution consisterait à mettre en place des mesures correctives en s'intéressant notamment aux techniques de purification des eaux usées et des eaux destinées à la consommation humaine. Les mesures correctives envisageables concernent principalement les traitements d'épuration aujourd'hui désuets face à l'émergence des micropolluants dont les résidus pharmaceutiques font partie intégrante. Nous citerons l'organisation du réseau de collecte afin de limiter les fuites d'eaux polluées dans le sol vers les nappes phréatiques, le traitement indépendant des effluents hospitaliers et domestiques ou encore la séparation des urines où se concentrent les médicaments.

1.10.2. Evolution des traitements épuratoires

a. Méthodes existantes

Aujourd'hui, trois principales techniques d'épuration existent : Nous citerons les stations d'épuration à boues activées, le lagunage naturel et les filtres Plantés. Au sein de ces grands types de stations, il existe une grande variabilité de chaîne de traitement qui rendent unique chaque station.

a.1. Station d'épuration conventionnelle

Majoritairement présent en milieu urbain, ce dispositif donne des rendements épuratoires tout à fait satisfaisants vis à vis des paramètres classiques de l'épuration (Von der Emde, 1963; McKinney et O'Brien, 1968)

Certains auteurs comme Gros et al. (2010) ont exprimé les taux de dégradation par famille thérapeutique permettant ainsi de mettre en avant le rôle de la structure chimique dans l'efficacité du traitement. Cette méthode a pu démontrer que certaines familles de composés sont très bien épurées comme par exemple les anti-inflammatoires non stéroïdiens (naproxène, kétoprofène). Toutefois cette approche a le défaut de cacher certaines fortes hétérogénéités dans le traitement moins significatif de certains autres anti-inflammatoires comme le diclofenac. Cependant, malgré une bonne dégradation, les anti-inflammatoires, du fait de leur grande consommation, restent les polluants les plus présents dans les effluents de ces stations d'épuration.

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

Malgré les efforts réalisés, ces dernières décennies, par la modification des chaînes de traitement, les taux de dégradation, dans les stations d'épuration à boues activées, restent insuffisants et des quantités significatives de polluants pharmaceutiques sont constamment rejetées dans la nature.

a.2. Lagunage naturel

Technique utilisée en milieu rural, le lagunage naturel n'est pas très étudié dans la bibliographie pour ses capacités épuratoires concernant les polluants émergents de type pharmaceutique. Seule une étude (Li et al, 2013) a cherché à déterminer l'impact de la saison sur la dégradation des composés pharmaceutiques lors de leur passage dans un lagunage naturel. Les auteurs ont ainsi montré que ce type de polluants est moins bien dégradé en novembre qu'en septembre, exception faite de la carbamazépine, du fait d'une forte dépendance à certains organismes photosynthétiques.

a.3. Filtre Planté

Ce sont des systèmes épuratoires qui se sont développés dans les années 1980. Ils sont composés d'un à trois massifs filtrants. L'eau s'y écoule par gravité. Ces massifs filtrants sont constitués de différents types de matrice minérales (sable, pouzzolane...) et dans une installation classique au moins un de ces massifs est planté avec une espèce végétale (roseau). Le rendement épuratoire des produits pharmaceutiques reste très variable et très discuté. La bibliographie ne donne que la certitude que l'efficacité des filtres plantés, dans l'épuration des produits pharmaceutiques, est dépendante des conditions météorologiques (Prigent et al., 2013; Paing et al., 2015).

b. Méthodes innovantes

Le constat de l'inefficacité des méthodes épuratoires actuelles a incité la communauté scientifique à se pencher sur les techniques novatrices en vue d'améliorer les chaînes de traitement des produits pharmaceutiques.

b.1 L'adsorption

La contrainte économique majeure, dans ce type de technique, est le coût des matériaux adsorbants sélectionnés. Les matériaux testés sont nombreux. Ils vont des déchets de l'industrie agroalimentaire (Khazri et al., 2016; Ali et al., 2012; Antunes et al., 2012) aux

Chapitre 1 : La pollution pharmaceutique

charbons actifs (Calisto et al., 2015; Rakic et al., 2015) et ce, pour ce qui est des adsorbants peu coûteux.

D'autres études utilisent des matériaux très onéreux de type hydroxyde double lamellaires (Cabrera-Lafaurie et al., 2015) donc inutilisables à l'échelle industrielle malgré des rendements épuratoires très prometteurs.

Les charbons actifs sont très utilisés actuellement. Altmann et al. (2015) ont trouvé des taux d'élimination, de produits tels que le sulfaméthoxazole, le bezafibrate, le diclofenac, la carbamazépine et le métoprolol, compris entre 70 et 90%. Le principal problème des charbons actifs est une sélectivité assez faible et une baisse d'efficacité d'épuration des composés pharmaceutiques en compétition dans des solutions complexes (Behera et al., 2012).

b.2. La biodégradation

La biodégradation est l'autre voie principale de la dégradation des médicaments. Elle consiste en une accélération du processus naturel en faisant appel à certaines bactéries. Escola et al. (2015) ont testé la capacité épuratoire d'une succession de quatre bioréacteurs ensemencés avec différents types de bactéries sur des effluents hospitaliers. Ils ont ainsi mis en évidence une dégradation très faible (< 20%) de molécules réfractaires comme la carbamazépine et le diclofénac. Rattier et al. (2014) ont constaté, quant à eux, un effet épuratoire additionnel en ensemençant des charbons actifs avec différents types de bactéries.

La solution optimale ne se trouve pas dans une technique unique mais plutôt dans une combinaison de chacun de ces processus.

La multiplicité des données, provenant des diverses techniques d'épuration, nous permet de constater que le rejet des produits pharmaceutiques n'est pas constant durant l'année. En effet, l'été est la saison durant laquelle la médication est la moins forte et l'épuration la meilleure. Par contre, en hiver, on constate que la situation est inversée.

1.11 Conclusion

Nous nous devons de prendre conscience de ce problème émergent qui pourrait avoir des conséquences à long terme pour l'environnement et pour l'homme. Certains médicaments sont présents dans l'environnement à des concentrations parfois identiques à celles de ces polluants jugés plus classiques. Il est donc devenu très important de se préoccuper des rejets de résidus de médicaments dans la nature, d'en évaluer les impacts et les risques, et de penser à la manière la plus plausible pour leur élimination d'autant plus qu'en raison de leur émission continue, ils doivent être considérés comme des produits pseudo-persistants

La nécessité d'effectuer des traitements innovants à bas coût est donc réelle d'où notre intérêt à promouvoir les coquilles d'œufs et ce, dans un esprit certes de gestion de déchets de l'industrie agroalimentaire mais aussi de valorisation des ressources et de protection de notre environnement.

Chapitre 2 :

L'adsorption

2. L'adsorption

2.1. Introduction

Les opérations physiques de séparation des mélanges constituent un point important du génie des procédés, notamment l'adsorption, opération la plus utilisée du fait de son coût réduit et de sa simplicité.

2.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui se produit en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) (Le Van et al., 1997).

L'adsorption 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. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer, à leur surface, des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobe ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). 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 (Desjardin, 1997 ; El Azzouzi, 1999 ; Weng, 2002 ; Arias et al., 2002 ; Chitour, 2004).

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

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures (Sun et al. 2016).

Il est à noter que de nombreuses substances cibles peuvent être aussi éliminées de solutions aqueuses par biosorption. Pour définir le terme biosorption, il convient de considérer les deux parties de ce mot *bio* et *sorption* . *bio* se réfère à l'origine biologique de l'adsorbant et

L'on parle alors de biosorbant c'est à dire de la surface sur laquelle viendra se lier l'ion ou la molécule que l'on souhaite retirer d'une phase liquide ou gazeuse. *Sorption* désigne l'ensemble des mécanismes physico-chimiques par lequel l'élément à éliminer viendra se lier au sorbant. Généralement, l'utilisation du terme *biosorption* est souvent associée à la sorption d'éléments traces métalliques sur un matériau d'origine biologique. Actuellement, la recherche sur la biosorption a été étendue à l'élimination ou à la récupération de composés organiques tels que les colorants, les protéines et les médicaments. Dans le cadre de notre recherche, nous avons utilisé un biosorbant biologique pour réduire voire éliminer la présence d'un polluant d'origine pharmaceutique dans les eaux.

Cependant, il est bon de signaler que pour être attractif, un biosorbant doit être bon marché et nécessiter peu de transformations. Il doit également être abondant et de préférence être un coproduit ou un déchet d'une industrie (Jauberty, 2011).

Les substrats d'origine biologique qui ont été étudiés incluent des populations microbiennes de type bactéries, champignons filamenteux, levures (Al-Gheeti et al., 2015; Amirnia et al., 2015), des algues (Anastopoulos et Kyzas, 2015; Masoud Riazi, 2014), des boues activées (Jinhua Tang, 2011; Karim et Gupta, 2002), des déchets industriels, alimentaires et agricoles (Mishra et Tadepalli, 2015; Sen et al. 2015) et d'autres substances comme le chitosan, la cellulose (Tran et al., 2015; Wang et Chen, 2014).

2.3. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

2.3.1. L'adsorption physique

La fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) (Sun et al. 2016).

La physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 kcal/mole.

Chapitre 2 : L'adsorption

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

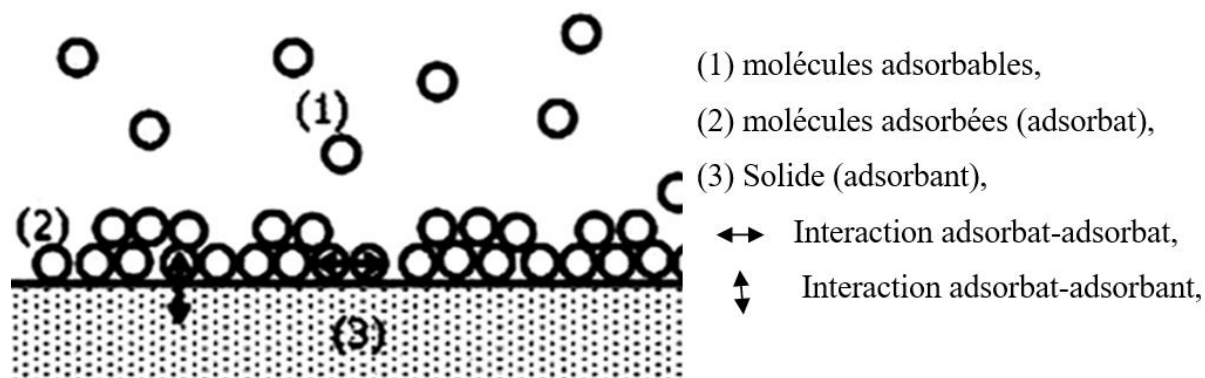


Figure 2.1 : Phénomène de physisorption.

2.3.2.L' adsorption chimique

Ce processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques (liaisons covalentes) entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique (>10 kcal/mole) et le processus est irréversible.

Très spécifique, ce type d'adsorption est favorisé par les températures élevées (Chitour, 1992 ; Rachidi, 1999 ; Mekaoui, 2001; Sun et al., 2016).

Le tableau 2.1 met en relief quelques différences notables entre ces deux types d'adsorption (Chitour, 1992; Creanga, 2007).

Chapitre 2 : L'adsorption

Tableau 2.1: Quelques différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Indépendante de la température.
Taux d'adsorption proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température.	Taux d'adsorption proportionnel à la température et absence de l'influence de la pression sur l'adsorption.
Chaleur d'adsorption inférieure à 40kJ/mole.	Chaleur d'adsorption supérieure à 80 kJ/mole et peut excéder les 200kJ/mole.
La quantité adsorbée dépend de la nature de l'adsorbat que de l'adsorbant en surface.	La quantité adsorbée dépend de l'adsorbat et de l'adsorbant.
Force de Van der Waals (faible).	Force des liaisons chimiques (ioniques et covalentes).
Plusieurs couches ou monocouche d'adsorption	Monocouche d'adsorption.
Processus réversible et désorption en augmentant la température ou en baissant la pression.	Processus irréversible.
L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.	L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.
La désorption peut être totale.	La désorption est impossible.

2.4. Mécanismes d'adsorption

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

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en quatre étapes (figure 2.2):

a. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule,

b. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores,

c. Diffusion de surface : Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. cette troisième étape est très rapide pour le système d'adsorption physique ; elle constitue une étape non limitante de la cinétique d'adsorption. Il est connu que deux mécanismes de diffusion intraparticulaire sont impliqués dans la vitesse d'adsorption : la diffusion sur la surface des pores, connue

comme étant la diffusion surfacique et la diffusion à travers les pores, connue comme étant la diffusion poreuse.

d. Adsorption proprement dite (dans les micropores) : Après le transport de l'adsorbat, la molécule va se fixer par des liaisons qui peuvent être physiques ou chimiques. Dans le cas où se produit une réaction chimique entre les groupements fonctionnels de la surface et de l'adsorbat, la cinétique sera limitée par la chimisorption (Snoeyink et Summers, 1999).

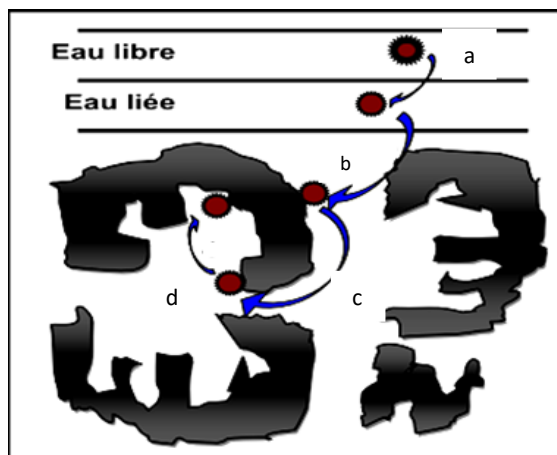


Figure 2.2 : Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption (Cardot, 1999).

2.5. Paramètres influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres relatifs à l'adsorbat et à l'adsorbant peuvent influencer le processus d'adsorption.

2.5.1. La structure de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant joue un rôle prépondérant dans la fixation du substrat par la taille de ses particules. En effet, plus la taille est petite et plus la surface de contact sera grande. Les solides dans les milieux naturels (argile, silice...) possèdent des surfaces variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par des molécules organiques, etc.). Ainsi certaines argiles comme les bentonites ont une surface accessible à la plupart des molécules. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel (Bois et al., 2003). Les adsorbants industriels (charbons actifs) développent des surfaces spécifiques importantes (600 à 1200m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité.

Chapitre 2 : L'adsorption

La structure chimique de la surface, la nature des interactions entre les molécules d'adsorbât et les molécules de surface de l'adsorbant jouent aussi un rôle dans le processus d'adsorption . En effet, la présence de certains groupements fonctionnels sur la surface des adsorbants augmente la capacité d'adsorption,

2.5.2. Propriétés de l'adsorbât

La nature chimique de l'adsorbât (polarité, polarisabilité, liaisons π ...) influe sur la quantité adsorbée, plus la molécule est polaire plus elle est adsorbée sur une surface polaire et vice-versa. De même la topologie ou l'isomérisation des molécules (ramifié ou linéaire) peut faire varier l'adsorption dans un sens ou dans un autre . Les propriétés physiques de l'adsorbât telles que le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi influencer la sélectivité. Cette dernière augmente progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée donc avec la valeur du point d'ébullition. Même chose pour les adsorbats qui peuvent être adsorbés ou rejetés sur la base de leur taille. Une grande solubilité indique une forte affinité entre le solvant et le soluté, ce qui va diminuer la capacité d'adsorption car il faut que les forces d'attraction sur la surface soient capables de casser la liaison entre le soluté et le solvant avant que le soluté ne soit adsorbé (Chitour, 2004).

2.5.3. Caractéristiques du milieu

a. La température

Dans le cas de la physisorption, les interactions adsorbât-adsorbant conduisent à une diminution d'énergie libre, donc à un dégagement de chaleur (exo thermicité). L'élévation de la température diminue la capacité d'adsorption .

Dans le cas de la chimisorption, l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement et l'augmentation de la température joue en faveur de l'adsorption (Silva, 2004).

L'augmentation de la température peut activer de nouveaux sites sur la surface ou bien accélérer la diffusion du soluté à travers le liquide vers les sites d'adsorption (Ceçen et Aktas, 2011).

b. Le pH

Le caractère acido-basique de la solution a une influence notable dans le cas de l'adsorption de molécules minérales ou organiques. Il permet par ailleurs le contrôle des autres paramètres. La variation du pH affecte le processus d'adsorption par la dissociation des groupes fonctionnels en tant que sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Ceci conduit ensuite à un

Chapitre 2 : L'adsorption

déplacement de la cinétique de réaction et à un changement des caractéristiques d'équilibre du processus d'adsorption (Bhaumik et al, 2012).

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

2.6. Isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces, dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologiques (catalyse hétérogène, filtration et purification) exploitant ces phénomènes (Babaa, 2004).

La courbe reliant la quantité adsorbée (Q_e) mesurée expérimentalement et la pression (P) à une température constante ($Q_e = f(P)_T$) est appelée isotherme d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption-désorption sont les courbes les plus fréquemment rencontrées dans la littérature. Elles fournissent des informations sur le processus d'adsorption. En effet, l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de l'aire spécifique. Elles permettent également de donner des informations sur la nature de la porosité (volume poreux, diamètre et distribution de la taille des pores...). Un léger changement dans le tracé de ces isothermes est indicateur de propriétés bien particulières. Pour ces raisons et parce qu'elles peuvent être mesurées directement, les isothermes d'adsorption constituent un des moyens les plus utilisés dans les études de caractérisation superficielle des solides.

2.6.1. Classification des isothermes

Selon l'IUPAC (1994), les isothermes d'adsorption (figure 2.3) sont classées, selon leur allure, en six catégories (Sing et al., 1985). Il convient de dire, cependant, que les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement, de manière rigoureuse, à l'un des types que nous allons décrire. Il faut donc interpréter chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour interpréter une isotherme expérimentale.

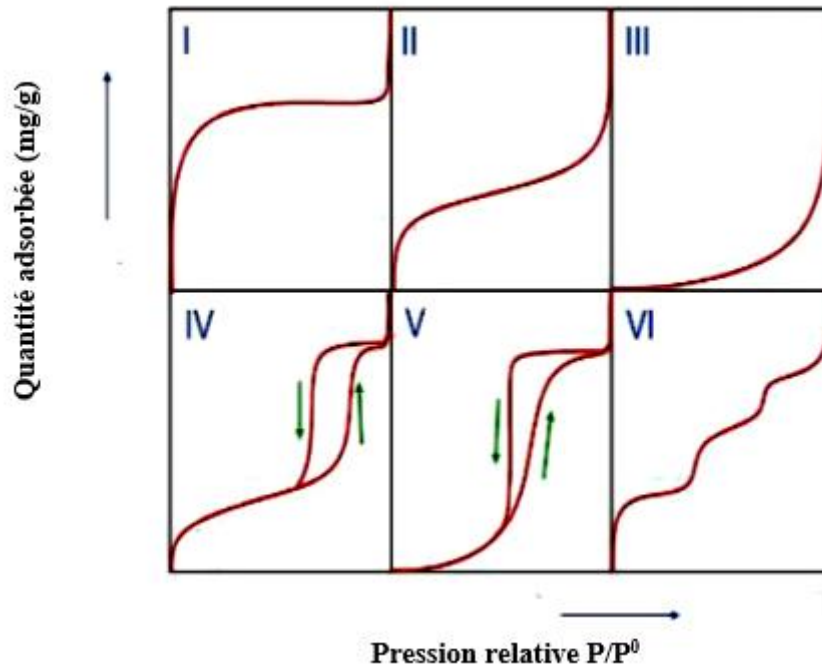


Figure 2.3 : Classification des isothermes selon l'IUPAC.

a. Isotherme de type I

Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètre inférieur à 2 nm selon la classification IUPAC (1994). Ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée, correspondant au palier, est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide. La partie concave de l'isotherme par rapport à l'axe de la pression relative traduit une forte affinité d'adsorption.

b. Isotherme de type II

Plus couramment rencontrée, elle traduit l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux de diamètre supérieur à 500 Å. Il y a formation d'une couche adsorbée qui s'épaissit progressivement.

c. Isotherme de type III

Une isotherme de type III caractérise un système proche de celui caractérisé par une isotherme de type II mais pour lequel les interactions entre le matériau poreux et l'adsorbat sont faibles.

d. Isotherme de type IV

Cette isotherme a la particularité de présenter une boucle d'hystérésis qui se manifeste lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et de la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas, il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

e. Isotherme de type V

Les isothermes de type V résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbat- adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.

f. Isotherme de type VI

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

2.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre adsorbat et adsorbant. Elles peuvent être simulées par différents modèles empiriques ou théoriques.

a. Modèle de Freundlich

Décrit comme un modèle empirique, le modèle de Freundlich (1906) est basé sur les deux hypothèses suivantes :

-les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann,

Chapitre 2 : L'adsorption

-les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (2.1).

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Avec

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

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

k_F : Constante de Freundlich ((mg/L)(L/mg)^{1/n})

n : Constante caractéristique du couple adsorbant-adsorbat.

Après linéarisation de l'équation (2.1), nous aboutissons à l'expression (2.2).

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } k_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (2.2)$$

b. Modèle de Langmuir (1918)

Cette théorie décrit une adsorption monomoléculaire et repose sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption, dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée,
- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents,
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement,
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (2.3).

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.3)$$

Avec

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

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

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

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

Chapitre 2 : L'adsorption

Afin de déterminer Q_m et k_L , cinq formes linéaires ont été proposées (Marczewska et Marczewski, 1997). Le tableau 2.2 donne les différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir (équations 2.4 à 2.8).

Tableau 2.2: Les différentes formes linéaires de l'équation de Langmuir.

Isotherme	Equation	Forme linéaire	Fonction à représenter
Langmuir 1	$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m k_L C_e} + \frac{1}{Q_m}$ (2.4)	$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir 2		$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m k_L}$ (2.5)	$\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$
Langmuir 3		$Q_e = -\frac{Q_e}{k_L C_e} + Q_m$ (2.6)	$Q_e = f\left(\frac{Q_e}{C_e}\right)$
Langmuir 4		$\frac{Q_e}{C_e} = -k_L Q_e + Q_m k_L$ (2.7)	$\frac{Q_e}{C_e} = f(Q_e)$
Langmuir 5		$\frac{1}{C_e} = Q_m k_L \frac{1}{Q_e} - k_L$ (2.8)	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{Q_e}\right)$

c. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (**Brunauer et al., 1938**) est fondé sur les hypothèses suivantes:

- Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de Van der Waals,
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante,
- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées,
- Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante,
- L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

La figure 2.4 donne une représentation schématique d'une adsorption multicouches (Slasli, 2002).

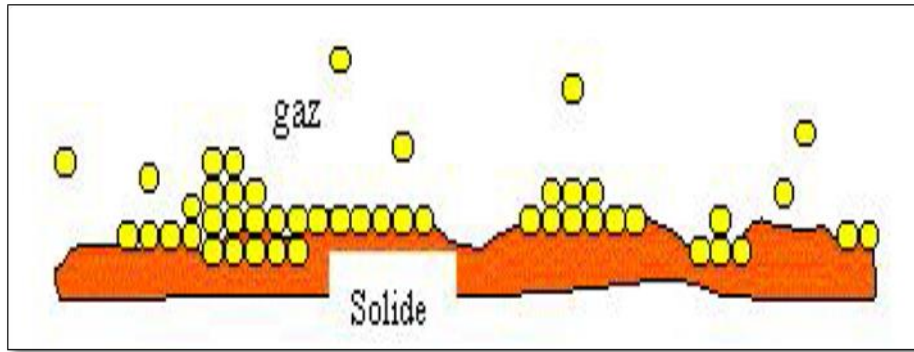


Figure 2.4: Représentation schématique de l'adsorption multicouches.

La relation BET est donnée par l'équation (2.9)

$$Q_e = Q_m \frac{b \cdot C_e}{(1 - C_e)(C_e (b - 1) + 1)} \quad (2.9)$$

Avec

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

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

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

b : Constante de BET.

La forme linéaire de l'équation BET est donnée par la relation (2.10).

$$\frac{C_e}{Q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{(b-1)}{Q_m b} \left(\frac{C_e}{C_0} \right) \quad (2.10)$$

d. Modèle de Temkin et Pyzhev

Le modèle de Temkin et Pyzhev (1940) repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption, due aux interactions de l'adsorbant avec l'adsorbat, décroît linéairement avec le taux de recouvrement. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

L'isotherme de Temkin est représentée par la relation (2.11).

$$Q_e = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln (K_T C_e) \quad (2.11)$$

Après linéarisation de l'expression (2.11), nous aboutissons à la relation (2.12).

$$Q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (2.12)$$

Avec

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

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (J/mole),

Chapitre 2 : L'adsorption

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie maximale de liaison (constante de Temkin) (L/mg),

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/ mole/K),

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

e. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Ce modèle suppose, d'une part, que l'adsorption se fait en monocouche et d'autre part, que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Il peut être utilisé pour estimer les caractéristiques des porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption (Hutson et Yang, 1997). Il est représenté par une courbe de type Gaussienne et peut-être décrit par l'équation (2.13).

$$\frac{Q_e}{Q_m} = e^{-B_{D-R} \varepsilon^2} \quad (2.13)$$

La linéarisation de l'équation (2.13) aboutit à l'expression (2.14).

$$\ln Q_e = \ln Q_m - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad (2.14)$$

Avec

ε : Constante de Polanyi (J/mole) qui peut être corrélée par l'équation (2.15).

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad (2.15)$$

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

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

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L),

C_s : Concentration de saturation du soluté (mg/L).

Le tracé de la courbe $\ln Q_e = f(\varepsilon^2)$ permet de déterminer Q_{\max} , B_{D-R} et par la même l'énergie libre moyenne d'adsorption E^* (J/mole). Cette dernière est calculée par le biais de l'équation (2.16).

$$E = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot B_{D-R})}} \quad (2.16)$$

2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbât à travers la couche limite (première étape) et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape).

Chapitre 2 : L'adsorption

Cette vitesse globale d'adsorption dépend des caractéristiques du système étudié tels que :

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

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée.

2.7.1. Modèle du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) proposa un modèle cinétique du premier ordre donné par la relation (2.17).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2.17)$$

Avec

Q_e : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre (mg/g),

Q_t : Quantité d'adsorbat fixée à l'instant t (mg/g),

t : Temps de contact (min),

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

L'intégration de l'équation (2.17) aboutit à l'équation (2.18).

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.18)$$

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Réversibilité de l'adsorption,
- Proportionnalité, à chaque instant t , entre la vitesse d'adsorption et la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et celle à l'instant t (Q_t).

2.7.2. Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Ho et McKay, 1999). Il est représenté par la formule (2.19)

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (2.19)$$

Avec

Q_e : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre (mg/g),

Chapitre 2 : L'adsorption

Q_t : Quantité d'adsorbat fixée à l'instant t (mg/g),

t : Temps de contact (min),

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

L'intégration de l'équation (2.19) aboutit à la relation (2.20) :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2.20)$$

2.7.3. Modèles de diffusion

a. Modèle de diffusion externe

Fick (1855) a quantifié le transport de matière par diffusion à travers une barrière. L'agitation fait que la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée. Le transfert de masse externe sera donc limité à la diffusion à travers le film liquide jusqu'à la surface de la particule. Les hypothèses simplificatrices suivantes doivent être prises en considération :

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

L'expression mathématique (2.21) est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe.

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \left(\frac{a}{V}\right) (C_t - C_{st}) \quad (2.21)$$

Avec

k : Coefficient de transfert de matière externe (m/s),

Q_t : Quantité d'adsorbat fixée à l'instant t (mg/g),

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L),

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

V : Volume de la solution (L),

a : Aire de l'interface solide/liquide (m^2/g).

La forme intégrée de l'équation (2.21) conduit à la relation (2.22).

$$\text{Ln} \left(\frac{C_0 - C_{st}}{C_t - C_{st}} \right) = k \left(\frac{a}{V} \right) t = k't \quad (2.22)$$

Un simple tracé de $\text{Ln} \left(\frac{C_0 - C_{st}}{C_t - C_{st}} \right)$ en fonction du temps de réaction permet d'accéder au coefficient de diffusion externe et permet aussi de voir si l'étape de diffusion externe est l'étape limitante ou pas.

D'après Furusawa et Smith (1973) puis McKay et al. (1983), une expression similaire exprime l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide par l'équation (2.23).

Chapitre 2 : L'adsorption

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1+m_S k_L)} + \left(\frac{m_S k_L}{1+m_S k_L} \right) \exp\left(-\frac{(1+m_S k_L) k_f S_S t}{m_S k_L}\right) \quad (2.23)$$

Avec

$m_S = \frac{m}{V}$: Concentration en adsorbant (mg/L),

k_L : Constante de Langmuir (L/mg),

S_S : Aire spécifique de l'adsorbant (m²/m³),

k_f : Coefficient de transfert externe (m/min).

Cette expression peut encore s'écrire sous la forme de l'équation (2.24).

$$\ln\left[\left(\frac{C_t}{C_0}\right) - \left(\frac{A}{m_S k_L}\right)\right] = -\frac{k_f S_S t}{A} + \ln A \quad (2.24)$$

Avec $A = \frac{m_S k_L}{1+m_S k_L}$ $k_f S_S$ représente le k' de l'équation (2.22).

Cette étape est rarement déterminante notamment lorsque le système expérimental est sous bonne agitation.

b. Modèle de diffusion interne

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient sur les travaux de Weber et Morris (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Le modèle de Weber et Morris prend ses bases dans des travaux plus anciens particulièrement ceux de Boyd et al. (1947). Par des approches simplificatrices du modèle de Boyd, Vermeulen (1953) aboutit à l'équation (2.25).

$$\frac{Q_t}{Q_s} = \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi^2 D \cdot t}{R_a^2}\right) \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

Avec

D: Coefficient de diffusion (m²/s),

R_a: Rayon de la particule solide supposée sphérique (μm).

La linéarisation de l'équation (2.25) conduit à la relation (2.26).

$$\ln \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{Q_t}{Q_s}\right)^2} \right] = \frac{\pi^2 D \cdot t}{R_a^2} \quad (2.26)$$

2.8. Conclusion

Sur la base de tous ces rappels théoriques, nous pouvons dire que l'adsorption solide-liquide peut être considérée comme une technique intéressante pour la dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles. Les résultats, rapportés dans la littérature particulièrement durant les trois dernières décennies, ont mis en évidence le potentiel sorptionnel intéressant de plusieurs types de matériaux naturels et de supports biologiques d'origines agro-alimentaires pouvant être utilisés en substitution aux charbons actifs dont le coût est un facteur limitant.

Chapitre 3 :

Les coquilles d'œufs

3. Les coquilles d'œufs

3.1. Introduction

L'œuf de poule est un ovocyte télolécithe contenant une très grande quantité de vitellus, réserves nutritionnelles qui assurent entièrement le développement de l'embryon jusqu'à l'éclosion. Le développement de l'embryon se produit dans le milieu extérieur et l'œuf doit donc contenir des systèmes de protection efficace pour permettre le développement harmonieux du poussin. Ainsi, l'œuf est entouré d'une barrière physique protectrice, la coquille d'œuf. Cette dernière, aux propriétés biomécaniques remarquables, confine les réserves nutritionnelles, régule les échanges de l'embryon avec le milieu extérieur et empêche la pénétration d'agents microbiens si elle reste intacte.

3.2. Structure de la coquille d'œuf

La coquille, structure minérale d'épaisseur 300µm environ, est constituée de 95,1 % de minéraux (principalement de carbonate de calcium sous forme de calcite), d'une matrice organique en faible concentration (3,3%) et de 1,6% d'eau. De la région interne à la périphérie, on distingue, par microscopie électronique à balayage, cinq couches en coupe transversale (Nys et al., 2001) illustrées par la figure 3.1. La figure 3.2 schématise l'ensemble de ces cinq couches (Dennis et al., 1996).

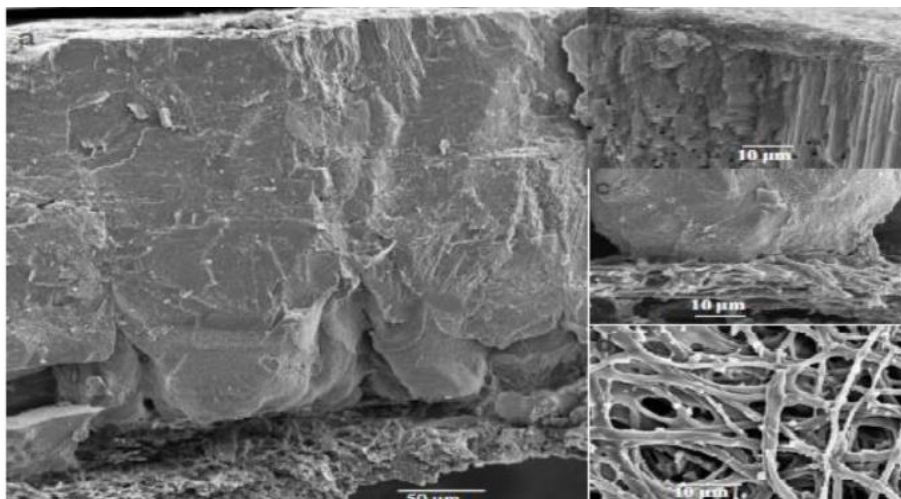


Figure 3.1: Vue au microscope à balayage électronique, (a) d'une coquille entière (membranes coquillières, couche des cônes, couche palissadique), (b) de la cuticule, (c) de la couche de cônes, (d) des membranes coquillières.

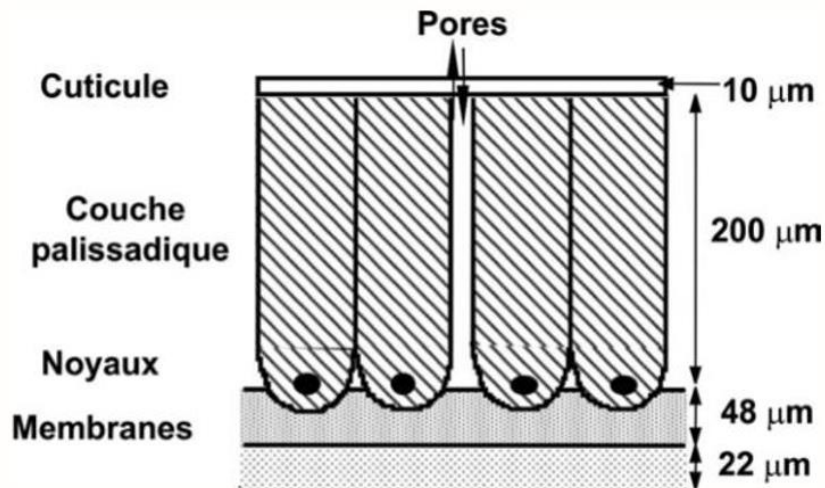


Figure 3.2: Représentation schématique d'une coupe transversale de la coquille d'œuf.

3.2.1. Membranes coquillères

Elles sont constituées d'un réseau de fibres minces constituant la membrane coquillère interne (20µm) au contact du blanc et d'une membrane externe plus épaisse de 50 µm. Ces membranes contiennent 95% de protéines, 2% d'hydrate de carbone et 3% de lipides. Elles jouent un rôle de support à la couche minéralisée. En effet, la calcification de la coquille ne se produit pas correctement si l'intégrité de ces membranes est altérée par un traitement pharmacologique (Baumgartner et al., 1978; Chowdhury, 1990).

3.2.2. Noyaux mamillaires et couches des cônes

Les noyaux mamillaires sont déposés en surface de la membrane coquillère externe. Cette couche fait 70 µm d'épaisseur. C'est à partir de ces sites de nucléation que les premiers cristaux de carbonate de calcium sont formés. Il s'agit donc des sites d'initiation de la minéralisation de la coquille (Stemberger, 1977). La minéralisation se poursuit de manière sphérolitique autour de ces noyaux. Cette zone est caractérisée par une structure radiale. Elle est inhibée vers l'intérieur par les membranes coquillères et se poursuit vers l'extérieur pour former une structure en forme de cônes caractéristiques des noyaux mamillaires (couche mamillaire).

3.2.3. Couche palissadique

Cette couche est épaisse de 200µm et représente les 2/3 de l'épaisseur totale de la coquille. Elle est constituée de 95% de minéraux et de 2 à 3% de matrice organique. Elle est traversée par de nombreux pores qui permettent les échanges gazeux entre l'intérieur et l'extérieur. Ces

Chapitre 3 : Les coquilles d'œufs

pores sont nombreux (100 à 300 pores par cm^2) et forment des entonnoirs de $10\mu\text{m}$ de large dans leur partie la plus étroite. La région interne de la couche palissadique se compose de microcristaux de calcite disposés de façon sphérolitique. Ceux-ci facilitent la propagation des fissures lors du bêchage du poussin (Nys et al., 2004).

3.2.4. Couche supérieure de cristaux verticaux

C'est une couche fine inférieure à $10\mu\text{m}$ déposée en surface de la couche palissadique. Elle est constituée de petits cristaux de calcite déposés verticalement en surface de la coquille et sous la cuticule. C'est la couche la plus externe de la coquille. Elle est composée principalement de matière organique.

3.2.5. Cuticule

La cuticule correspond à la couche la plus externe de l'œuf. Elle est constituée de matière organique. Elle bouche les pores et empêche ainsi la pénétration des bactéries à l'intérieur de l'œuf. En séchant, la cuticule se fissure. Ces fissures permettent les échanges entre l'intérieur de l'œuf et le milieu extérieur. La cuticule est principalement responsable de la couleur des œufs colorés car elle contient la très grande majorité (2/3) des pigments des coquilles brunes. Le reste des pigments est développé en surface de la partie minéralisée (Nys et al., 1991).

3.3. Processus de minéralisation de la coquille d'œuf

La coquille pèse environ 6 grammes. La résistance de la coquille d'un œuf est de près de quatre kilos en pression statique. Elle est liée à la quantité et à l'organisation des cristaux, elle-même contrôlée par la portion organique de la coquille.

Le processus de minéralisation, **l'un des plus rapides du monde vivant**, se déroule en trois grandes étapes :

- Tout d'abord, pendant 5 heures, les premiers cristaux de calcite se déposent en des sites particuliers à la surface des membranes coquillières. L'œuf est alors mou et dilaté. Les cristaux progressent vers l'extérieur, leur croissance est inhibée vers l'intérieur. Il se forme des cônes inversés qui se rejoignent petit à petit pour constituer une couche compacte polycristalline.

• Le fluide utérin regorge de calcium, de bicarbonates et contient les précurseurs minéraux et organiques de la coquille. Ceci permet à la coquille, dans un deuxième temps, de s'auto-organiser pour former une structure minérale cristalline très solide.

Chapitre 3 : Les coquilles d'œufs

- Enfin, la minéralisation est stoppée une heure avant l'expulsion de l'œuf et une couche externe organique, la cuticule, bouche les pores. La poule forme sa coquille au cours de la nuit. Aussi, elle augmente d'elle-même sa consommation de calcium 4 heures avant l'extinction des lumières. C'est pourquoi, pour augmenter la solidité de la coquille, les éleveurs mettent à disposition des poules des petits cailloux de calcaire ou des coquillages.

3.4. La couleur de la coquille : une histoire de gènes

Les œufs se rencontrent de plusieurs couleurs et de plusieurs teintes du blanc au brun foncé. En France, on aime les œufs **bruns-roux**, alors qu'aux États-Unis, on préfère les œufs **blancs**. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la couleur de la coquille est indépendante de la couleur du plumage ou de l'alimentation. Elle dépend uniquement de **l'origine génétique** de la poule pondeuse.

Deux types de pigments déterminent sa couleur:

- La *protoporphyrine* (précurseur de l'hémoglobine) est déposée en surface et est à l'origine de la couleur plus ou moins brune,
- La *biliverdine* (dérivé de la bile), colore l'intérieur des coquilles en bleu-vert. Cette coloration n'affecte ni celle du jaune qui reflète l'alimentation de la poule ni les caractéristiques nutritionnelles de l'œuf.

Quelques races aux œufs **extra-roux** (l'extrême pouvant aller au chocolat foncé) ont la coquille très pigmentée soit sous forme de tâches ou de façon homogène, comme chez la race Marans. Une autre race, l'Araucana, produit quant à elle, des œufs bleu-vert (Coquerelle, 2000).

3.5. Caractéristiques physicochimiques et texturales des coquilles d'œufs

La coquille d'œuf, fabuleux biomatériau protecteur a une structure cristalline parfaitement bien définie. Outre ses propriétés protectrices, la coquille a aussi des propriétés mécaniques étonnantes : une coquille d'œuf de poule d'une épaisseur de 0,3 millimètre confère à l'œuf entier une résistance à la compression de plus de trois kilogrammes. Un œuf d'autruche, qui a une coquille de trois millimètres d'épaisseur, résiste à plus de 70 kilogrammes (Nys, 2001).

Outre cette propriété, la coquille d'œuf est riche en calcium et en magnésium. Le tableau 3.1 met en évidence quelques caractéristiques physico-chimiques de ce biomatériau.

Chapitre 3 : Les coquilles d'œufs

Tableau 3.1: Caractéristiques physiques et chimiques des coquilles d'œufs.

Propriétés	Références			
	Zulfikar et al. (2012)	Hassan et Salih (2013)	Schaafsma (2000)	Yeddou (2007)
Masse volumique réelle	2,47 (g/cm ³)	/	/	2,640
pH	8,30	/	8,3	/
CEC	9,52 (mg/100g)	/	/	/
Volume poreux total	0,6510 ⁻² (cm ³ /g)	0,6210 ⁻² (cm ³ /g)	/	/
Surface spécifique	3,23 (m ² /g)	1,20 (m ² /g)	/	1,990 (m ² /g)
Porosité	1,6210 ⁻²	/	/	0,180
K	12,00 (%)	/	/	(K ₂ O) 0,050 (%)
Ca	50,20 (%)	61,50 (%)	386,0-415,0 (mg/g)	(CaCO ₃) 86,400 (%)
Mg	12,00 (%)	1,94 (%)	3,5-5,5 (mg/g)	(MgO) 0,845 (%)
Na	21,00 (%)	/	/	(Na ₂ O) 0,890 (%)
P	/	28,34 (%)	0,6-1,4 (mg/g)	(P ₂ O ₅) 0,481 (%)
S	/	8,20 (%)	/	/
Fe	/	/	0,02-0,025 (mg/g)	(Fe ₂ O ₃) 0,029 (%)
Cu	/	/	0,005-0,010 (mg/g)	/
Zn	/	/	0,004-0,006 (mg/g)	/
Matière organique	5,36 (%)	/	6,30 (%)	/
Carbone organique	3,11 (%)	/	/	/

3.6. Valorisation des coquilles d'œufs

Des chercheurs de l'Université portugaise de Coimbra ont évalué le potentiel de plusieurs applications industrielles pour les déchets de coquilles d'œufs. Leur étude est parue dans le journal *Resources, Conservation and Recycling*. Le Portugal fait figure de pionnier aux côtés de l'Espagne et du Royaume-Uni. En effet, au bout de la Péninsule Ibérique, les coquilles d'œufs sont transformées dans une usine de compostage industrielle. Les déchets industriels de coquilles d'œufs représenteraient dans les pays européens 360800 tonnes chaque année, cependant, seules 3300 tonnes, issues de l'industrie agroalimentaire, sont valorisées. Pourtant, il serait possible de les valoriser de nombreuses façons, malgré quelques restrictions.

Les déchets de coquilles d'œufs contiennent toujours des membranes et des restes de blanc et de jaune d'œuf. Leurs principaux impacts environnementaux sont le risque de propagation d'agents pathogènes (comme la Salmonella), l'émission d'odeurs désagréables et la production de lixiviats dans les décharges. Il s'agit néanmoins d'un matériau alcalin, riche en azote, avec une teneur élevée en carbonate de calcium et un faible pourcentage de matière

Chapitre 3 : Les coquilles d'œufs

organique. Ainsi, la valorisation de ces déchets serait à la fois bénéfique sur le plan environnemental et économique. De ce fait, les chercheurs innovent pour valoriser les coquilles d'œufs actuellement jetées par l'industrie agroalimentaire. Si ce déchet peut sembler inutile au néophyte, il est en réalité une ressource aux multiples potentialités. En effet, ce biomatériau est utilisé comme additif alimentaire pour l'homme et les animaux, pour l'amendement des sols, comme source de carbonate de calcium purifié, dans l'industrie cosmétique et comme biomatériau composite pour des implants orthopédiques et dentaires (Quina et al., 2017). On pourrait aussi les utiliser comme catalyseurs, dans la production de biodiesel, dans l'isomérisation du lactose ou la synthèse du carbonate de diméthyle et comme sorbant pour l'élimination ou l'immobilisation de polluants dans l'air, les sols ou les liquides. Dans le cas de notre étude, la valorisation de ce matériau naturel, sous forme de charbon, a porté sur son utilisation dans l'élimination d'un polluant pharmaceutique, l'oxytétracycline. Le tableau 3.2 met en relief quelques travaux relatifs à la valorisation des coquilles d'œufs.

Tableau 3.2: Diverses utilisations des coquilles d'œufs.

Travaux	Conditions opératoires	Résultats	Références
Adsorption du Congo rouge de solutions aqueuses sur poudre de coquilles d'œufs.	Réduction des coquilles d'œufs lavées et séchées à 105°C à une granulométrie de 100 µm et étude paramétrique en présence du polluant.	La capacité d'adsorption maximale est de 95,25mg/g pour un temps de contact de 20min, un pH de 2 et un rapport solide/liquide de 20g/L.	Zulfikar et Setiyanto (2013)
Les coquilles d'œufs calcinées comme nouveau biosorbant pour l'élimination du colorant de base jaune28: Thermodynamique, cinétique et isotherme	Après lavage et séchage à 105°C, les coquilles ont été calcinées à 900°C pendant 2h puis réduites à une granulométrie comprise entre 75-100mm et étude paramétrique en présence du polluant.	La capacité d'adsorption maximale est de 28,87mg/g pour un temps de contact de 120min, un pH > 10 et un rapport solide/liquide de 1g/L et une concentration en polluant de 20mg/L.	Slimani et al. (2013)
Adsorption des ions Fe(III) sur coquilles d'œufs	Les coquilles d'œuf sont d'abord lavées à l'eau distillée, séchées à 70°C puis broyées en une fine poudre (50315µm)	Le taux de rétention est de 96,43% pour un rapport solide/liquide de 2,5g/L. Ce taux de rétention diminue avec l'augmentation de la température entre 20 et 50°C.	Yeddou et Bensmaili (2007)
Adsorption du phosphore sur les coquilles d'œufs calcinées.	Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée puis calcinées à différentes températures (100°C en 24h, 600°C en 4 h, 800°C en 2 h et 900°C en 30 min)	La capacité sorptionnelle des coquilles d'œufs calcinées augmente avec la température de calcination. En effet, une activation à 900°C pendant 30 min a permis une amélioration conséquente du pouvoir de rétention des coquilles d'œufs vis-à-vis du phosphore.	Panagiotou et al. (2018)

Chapitre 3 : Les coquilles d'œufs

Tableau 3.2: Diverses utilisations des coquilles d'œufs (suite).

Travaux	Conditions opératoires	Résultats	Références
Elimination du dioxyde de soufre par les coquilles d'œufs calcinées.	Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 105°C puis broyées en une fine poudre (63µm). La poudre obtenue est calcinée à des températures allant de 750 à 950°C pendant des temps d'exposition de 2 à 4h.	La capacité d'adsorption de cet échantillon atteint 2,15mg/g. De plus, il a été observé que l'augmentation du temps de calcination n'a pas d'effet sur le temps de saturation en SO ₂ .	Sethupathi et al. (2017)
Elimination du phenol par les coquilles d'œufs calcinées.	Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 60°C. Réduites à une granulométrie de 425µm, elles sont calcinées à des températures de 200, 400, 600, 800 et 1000°C. Puis, elles sont mises en présence de solutions phénoliques de concentration s'étalant entre 0,001 et 0,008 mole/L.	Le résultat majeur d'une telle étude est le taux d'élimination atteint (37%) avec les coquilles d'œufs calcinées à 1000°C.	Chraibi et al. (2016)
Adsorption des métaux en trace (Cr, Pb et Cd) sur coquilles d'œufs	Les coquilles d'œufs sont calcinées à 800°C pendant 2h puis mises en contact avec les solutions métalliques à des concentrations de 451, 20,6 et 17 mg/L respectivement et étude paramétrique en présence de ces polluants.	Après 60 min de contact, le taux d'élimination de ces polluants avoisine les 99%.	Park et al. (2007)
Adsorption du bleu de Méthylène et de l'acide Orange 7 sur les coquilles d'œufs traitées par NaOH	Les coquilles d'œufs sont lavées à l'eau distillée, séchées à 100°C pendant 24h puis broyées en une fine poudre (250-711µm). La poudre obtenue est activée avec du NaOH 2N pendant 2	Les résultats obtenus ont mis en évidence des taux de rétention de 75% pour le bleu de méthylène et de 89,89% pour l'acide orange 7 et ce, pour un temps de contact de 100min.	Akazdam et al. (2017)

Chapitre 3 : Les coquilles d'œufs

Il reste clair que le tableau 3.2 n'est pas complet et est juste donné à titre indicatif afin de mettre en relief l'utilisation de plus en plus fréquente de ce déchet issu de l'industrie agroalimentaire.

3.7. Conclusion

Il est clair maintenant que les avantages liés à l'utilisation de ces déchets à l'état naturel ou à l'état calciné sont nombreux . Nous retiendrons :

- la valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible, renouvelable et bon marché,
- la répercussion positive sur le prix de revient du charbon actif obtenu,
- l'impact socio-économique certain sur les populations locales : création d'activités génératrices d'emploi et, dans la mesure du possible, non polluantes.

Partie 2 :
Essais
expérimentaux

Chapitre 4 :
Activation et
caractérisation des
coquilles d'œufs

4. Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

4.1 Introduction

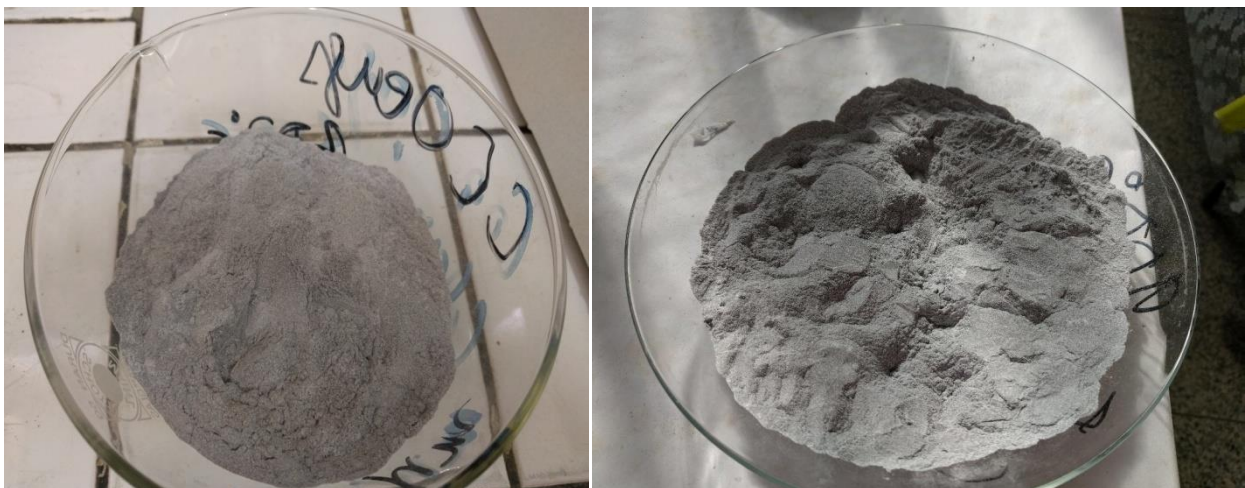
Cette recherche fait suite aux travaux réalisés dans le cadre d'un projet de fin d'études (Boualem et Guerroudj, 2018) qui a porté sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur des coquilles d'œufs modifiées et où les impétrantes ont eu a préparé la poudre de coquille d'œufs de granulométrie 100 μ m (figure 4.1).



Figure 4.1: Poudre de coquilles d'œufs à l'état naturel et broyées à 100 μ m.

4.2. Activation thermique des coquilles d'œufs

Afin d'étudier l'effet de la calcination des coquilles d'œufs sur leur pouvoir d'adsorption, nous avons procédé à leur activation thermique, dans un four à moufle de marque FOV , sous deux températures différentes 800 °C pendant 2h 30 et 900 °C pendant 30min (figure 4.2).



(a)

(b)

Figure 4.2: Poudre de coquilles d'œufs calcinées à 800°C (a) et à 900°C (b)

4.3. Caractérisation physico-chimique des coquilles d'œufs calcinées

Dans le but de déterminer les différentes propriétés physico-chimiques des deux échantillons de coquilles d'œufs, différentes méthodes et techniques de caractérisation ont été appliquées.

4.3.1. Détermination du taux d'humidité

On entend par humidité la présence d'eau dans une substance. Le taux d'humidité est une indication du caractère hydrophile d'un adsorbant. En effet, les adsorbants se chargent d'une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau à la surface du solide.

Une masse m_i de coquilles d'œufs calcinées (à 800°C ou à 900°C) est séchée à l'étuve à une température de 105°C jusqu'à poids constant m_f . Le taux d'humidité est obtenu par pesée différentielle avant et après séchage et calculé à partir de la relation (4.1).

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

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

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

Taux d'humidité des coquilles d'œufs calcinées (%)	
800°C	900°C
0,070	0,059

Les résultats obtenus montrent que les coquilles d'œufs calcinées présentent un taux d'humidité inférieur à 1% quelque soit la température de calcination. Cependant, celles calcinées à 900C présentent un taux d'humidité inférieur à celui des coquilles d'œufs calcinées à 800°C.

4.3.2. Détermination du pH

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

La connaissance du pH des coquilles d'œufs calcinées nous renseigne sur leur taux d'acidité ou de basicité lorsqu'elles sont présentes en solution aqueuse.

Une masse de 5g de coquilles d'œufs calcinées est mise en contact avec 50mL d'eau distillée sous agitation continue pendant 30min à température ambiante. Après trois heures de décantation, le pH de la solution surnageante a été mesurée à l'aide d'un pH-mètre de marque Hanna Instruments, pH 210 muni d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : pH des coquilles d'œufs calcinées.

pH des coquilles d'œufs calcinées	
800°C	900°C
12,46	12,83

La présence importante de carbonate de calcium dans la composition chimique des coquilles d'œufs (Yeddou, 2007) est à l'origine de leur basicité. Nous remarquons que les coquilles d'œufs calcinées à 900°C sont légèrement plus basiques que les coquilles d'œufs calcinées à 800°C.

4.3.3. Détermination de la porosité

La porosité est la valeur utilisée pour décrire l'ensemble des vides d'un échantillon de solide donné. C'est une grandeur physique qui consiste à conditionner les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume du vide et le volume total du matériau. Elle a été calculée par la méthode de saturation.

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

La porosité est calculée à partir de la formule (4.2).

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

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

Tableau 4.3 : Porosité des coquilles d'œufs calcinées.

Porosité des coquilles d'œufs calcinées (%)	
800°C	900°C
42,50	55,00

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les coquilles calcinées à 900°C présentent une porosité plus importante que celle des coquilles d'œufs calcinées à 800°C.

4.3.4. Détermination de la masse volumique apparente

La masse volumique est une grandeur physique définie comme étant le rapport de la masse d'un matériau et de son volume.

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

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

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

Tableau 4.4 : Masse volumique apparente des coquilles d'œufs calcinées.

Masse volumique apparente des coquilles d'œufs calcinées (g/cm ³)	
800°C	900°C
1,018	0,956

4.3.5. Détermination de la masse volumique réelle

Pour déterminer la masse volumique réelle ρ_r des coquilles d'œufs calcinées, un pycnomètre de volume $V_0=5\text{mL}$ a été utilisé. Nous avons introduit dans ce dernier une masse m_0 de coquilles d'œufs calcinées. Nous avons ensuite rempli ce pycnomètre avec un volume V_M de méthanol de masse volumique $\rho_M = 0,792 \text{ g/cm}^3$. Le méthanol a été choisi pour sa propriété à occuper le vide entre les particules sans mouiller l'adsorbant. La masse de méthanol m_M ajoutée a été déterminée par pesée.

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

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

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

Tableau 4.5 : Masse volumique réelle des coquilles d'œufs calcinées.

Masse volumique réelle des coquilles d'œufs calcinées (g/cm ³)	
800°C	900°C
2,09	1,62

4.3.6. Détermination du pH au point de charge nulle

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

Des volumes de 50 mL d'une solution NaCl (0,01M), dont le pH a été ajusté de façon à balayer le domaine de pH allant de 2 à 14, sont mis en contact avec 0,8g de coquilles d'œufs. Après 48h d'agitation continue, le pH final de ces solutions est mesuré.

La figure 4.3 donne l'évolution du pH final en fonction du pH initial pour les coquilles d'œufs calcinées à 900°C.

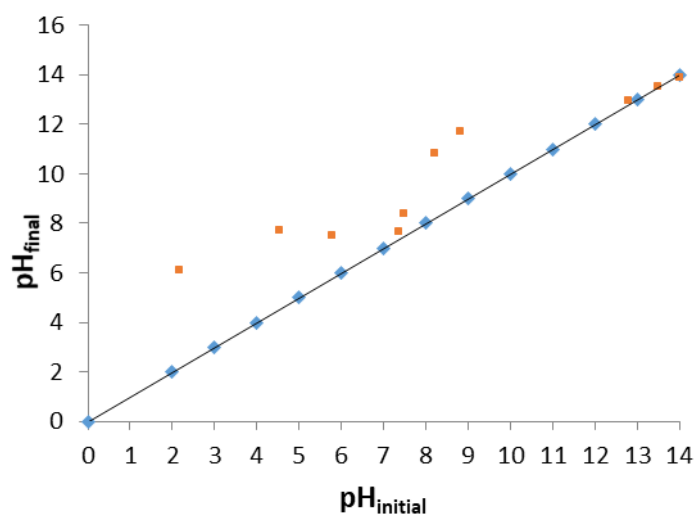


Figure 4.3 : pH au point de charge nulle des coquilles d'œufs calcinées à 900°C.

Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus pour les coquilles d'œufs calcinées à 800°C (Boualem et Guerroudj, 2018) et à 900°C.

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

pH au point de charge nulle (pH_{zpc}) des coquilles d'œufs calcinées	
800°C	900°C
12,96	13,50

A partir de ces résultats, nous remarquons que le pH_{zpc} est de caractère basique. Ces pH au point de charge nulle sont proches du pH d'équilibre mesuré en présence d'eau distillée.

4.3.7. Détermination de la surface spécifique

La taille, la forme, la composition minéralogique et l'état de surface des grains sont des facteurs pouvant influencer la surface spécifique d'un matériau (Chitour, 1992).

La surface spécifique des coquilles d'œufs calcinées a été déterminée par la méthode d'adsorption du bleu de méthylène préalablement séché jusqu'à poids constant en étuve sous une température de 105°C. Les concentrations résiduelles en bleu de méthylène ont été déterminées par la spectrophotométrie UV-visible. L'appareil utilisé est de marque Jenway 6705.

a. Intérêts et principe du spectrophotomètre

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 190 et 750 nm. Le domaine du spectre ultraviolet utilisé en analyse s'étale de 190 à 400 nm, celui du visible de 400 à 750nm (Sablayrolles, 2006)

La spectroscopie UV-visible peut être mise à profit pour deux applications principales :

- la caractérisation d'une matière absorbant dans ce domaine de longueur d'onde. Pour ce faire, on détermine l'absorbance de la matière (liquide en général) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement imposé et l'on trace un spectre qui est caractéristique de la substance et qui peut donc servir à son identification,
- la détermination de concentration d'espèces absorbantes en solution. Pour ce faire, on met à profit la loi de Beer-Lambert qui relie absorbance et concentration d'une espèce à une longueur d'onde fixée, souvent celle du maximum d'absorbance (déterminé à l'aide d'un spectre). On procède en général à l'aide d'une gamme étalon.

On utilise un spectrophotomètre (figure 4.4), dispositif comportant:

- Une source de radiations polychromatique,
- Un monochromateur capable d'extraire une radiation monochromatique,
- L'échantillon à tester,
- Un photo détecteur.

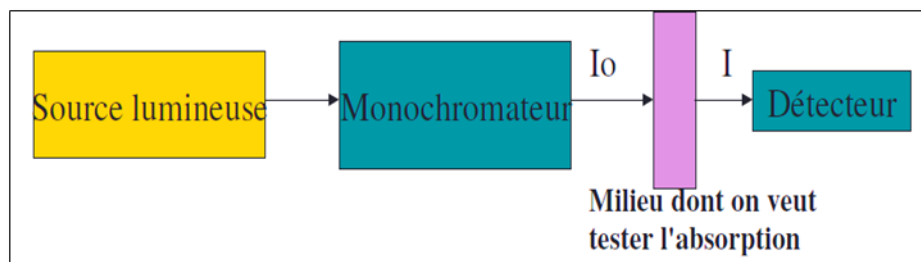


Figure 4.4 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible.

Le faisceau passe à travers un système dispersif (prisme ou réseau par exemple) dont l'orientation permet de sélectionner la longueur d'onde qui traversera effectivement l'échantillon. On mesure l'intensité sortant de l'échantillon I et on la compare à celle entrant dans l'échantillon I_0 . On définit ainsi l'absorbance A (ou densité optique) par le biais de la relation (4.5).

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.5)$$

b. Protocole

Dans tous les cas, on réalise un spectre afin d'identifier la longueur d'onde du maximum d'absorbance. Pour s'affranchir des absorptions du solvant et d'éventuelles autres substances du milieu, on réalise un blanc, i.e. le spectre de la solution sans la substance d'intérêt. Ce blanc est ensuite soustrait (automatiquement) au spectre de la solution complète pour n'obtenir que le spectre de la substance d'intérêt. Les solutions sont placées dans des cuves mises sur le chemin du rayon lumineux dans le spectrophotomètre. Ces cuves ne doivent pas absorber le rayonnement. Ces cuves doivent être quartz, pas en plastique. En toute rigueur, il faut utiliser la même cuve pour le blanc et pour la mesure. Une fois la cuve en place, on effectue le balayage en longueur d'onde sur le blanc, puis sur l'échantillon d'intérêt. Une fois la longueur d'onde du maximum d'absorbance déterminée, on peut réaliser une gamme étalon : il s'agit d'un graphique reportant l'absorbance en fonction de la concentration de l'espèce absorbante (courbe d'étalonnage). Ce graphe permet par la suite de déterminer des concentrations par une mesure d'absorbance d'une solution quelconque. La gamme étalon se réalise à l'aide de solutions de concentrations connues. Après avoir effectué un blanc à la longueur d'onde

choisie, on mesure l'absorbance de la série de solutions. La seule différence vient du fait qu'on ne fait plus varier la longueur d'onde.

c. La loi de Beer-Lambert

Une partie de cette loi empirique fut découverte par Pierre BOUGUER (Bouguer, 1729), puis reprise par LAMBERT (Lambert, 1760). En 1852, BEER complète la loi de Lambert par la relation de proportionnalité entre l'absorbance et les concentrations des constituants responsables de l'atténuation. La loi de Beer-Lambert (équation 4.6) est très utilisée en chimie pour déterminer la concentration de produits en solution. Cette loi s'applique également pour décrire l'absorption de tout rayonnement. Lorsqu'on réalise une gamme étalon, on observe souvent une évolution linéaire de l'absorbance avec la concentration (courbe d'étalonnage). La loi de Beer-Lambert est alors vérifiée. Pour un ensemble de substances absorbantes à la longueur d'onde λ indicées i , on a l'expression (4.6).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_i \varepsilon_i C_i l \quad (4.6)$$

Avec

ε_i : Coefficient d'extinction molaire de la substance i (qui dépend de λ et de la température),

l : Longueur de cuve traversée par le faisceau (cm),

C_i : Concentration de la substance i (mg/L).

La loi de Beer-Lambert se vérifie pour des solutions limpides (pas de particules en suspension), non fluorescentes, sans réaction chimique sous l'effet de la lumière et pour des concentrations suffisamment faibles pour que l'absorbance ne dépasse pas l'unité.

d. Pourquoi se placer à la longueur d'onde du maximum d'absorbance ?

On réalise les mesures d'absorbance pour la détermination de concentration à la longueur d'onde du maximum d'absorbance pour minimiser les erreurs de mesure. En effet, la longueur d'onde, envoyée sur l'échantillon, est définie avec une certaine marge d'erreur : le pouvoir dispersif du spectrophotomètre n'est pas infini. Pour une plage de longueur d'onde de largeur $\Delta\lambda$ la plage d'absorbance ΔA est plus étroite que pour une longueur d'onde quelconque (figure 4.5).

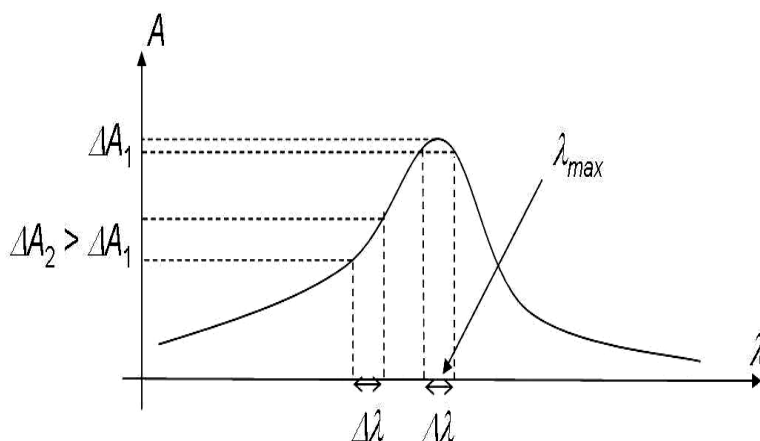


Figure 4.5: Longueur d'onde maximale d'un spectre d'absorbance.

e. Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, pour une série de solutions en bleu de méthylène de concentration allant de 0 à 10 mg/L, a été établie à une longueur d'onde de 665nm (figure 4.6).

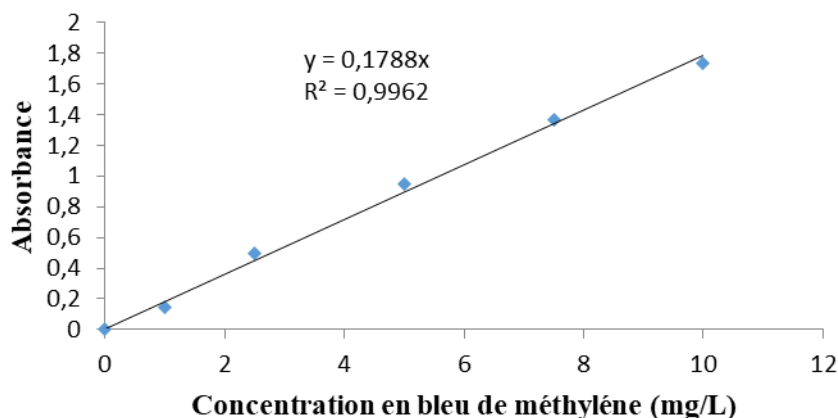


Figure 4.6 : Courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène.

f. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C

Pour accéder à cette cinétique, nous avons mis une masse de 0,8g de coquilles d'œufs calcinées en contact avec un volume de 100mL d'une solution de bleu de méthylène à 50mg/L. Des prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes et ce, jusqu'à 50min de contact. Les échantillons prélevés sont centrifugés, dans une centrifugeuse de marque Sigma, à une vitesse de 3200tr/min, filtrés sur filtre seringue (0,45μm), dilués puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

Chapitre4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

La quantité adsorbée en bleu de méthylène par les coquilles d'œufs calcinées à 900°C (Q_t) est calculée à partir de l'équation (4.7).

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (4.7)$$

Avec

Q_t : Quantité adsorbée en bleu de méthylène à l'instant t (mg/g),

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

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

V : Volume de la solution en bleu de méthylène (mL),

m : Masse de coquilles d'œufs calcinées (mg).

La figure 4.7 met en relief l'évolution temporelle de la quantité adsorbée en bleu de méthylène par les coquilles d'œufs calcinées à 900°C.

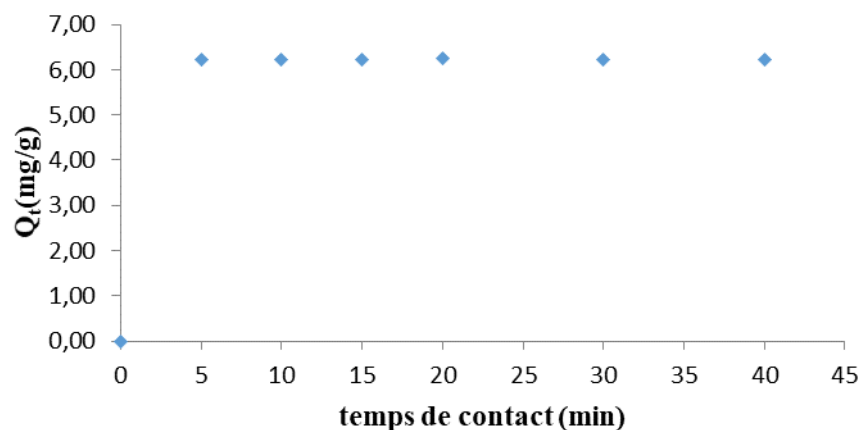


Figure 4.7 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs calcinées à 900° C ($m=0,8$ g ; $C_0=50$ mg/L ; $V=100$ mL ; $w=500$ tr/min).

Au vu de cette courbe, nous constatons que la quantité maximale adsorbée par les coquilles d'œufs calcinées à 900°C est de 6,40 mg/g. Le palier est atteint dès les cinq premières minutes de contact solide -liquide.

L'isotherme d'adsorption a été déterminée pour un temps d'équilibre de 30min et pour des concentrations initiales en bleu de méthylène allant de 10 à 160 mg/L.

La figure 4.8 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration résiduelle en bleu de méthylène à l'équilibre (C_e). L'isotherme obtenue a été modélisée par le biais de l'équation de Langmuir (relation 2.3) et ce, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

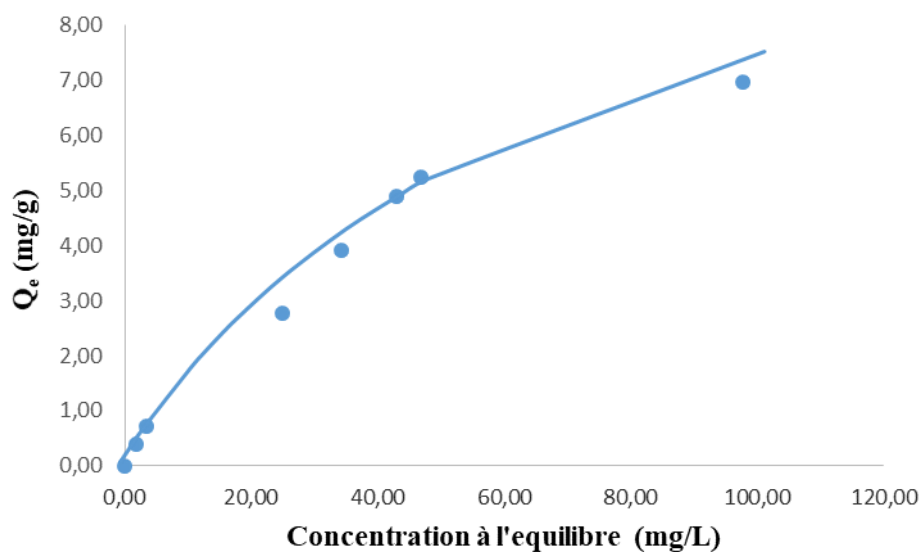


Figure 4.8: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C (m=0,8g ; temps de contact=30min; V=100mL ; w=500 tr/min).

La quantité maximale adsorbée ainsi déterminée est $Q_m = 11,97\text{mg/g}$.

Le tableau 4.7 met en relief l'évolution de ce paramètre en fonction du traitement subi par les coquilles d'œufs.

Tableau 4.7: Evolution de la quantité adsorbée maximale en fonction de la nature du traitement des coquilles d'œufs .

Q_m (mg/g)	Nature du traitement des coquilles d'œufs	Références
3,51	Non traitées	Boualem et Guerroudj (2018)
6,19	Calcinées sous T=800°C	
11,97	Calcinées sous T=900°C	Bekkar et Aouam (2019)

La calcination augmente le pouvoir sorptionnel des coquilles d'œufs. Nous remarquons que le passage d'une température de 800°C à 900°C induit une augmentation de près du double de la quantité adsorbée. Seule une analyse structurale fine peut expliquer les modifications survenues suite à l'augmentation de la température de calcination.

La relation 4.8 permet la détermination , par le biais de la méthode au bleu de méthylène, de la surface spécifique de notre adsorbant.

Chapitre4 : Activation et caractérisation des coquilles d'œufs

$$S=Q_m \cdot N_a \cdot S_{BM} \quad (4.8)$$

Avec

S: Surface spécifique de l'adsorbant (m²/g),

Q_m : Quantité maximale en bleu de méthylène adsorbé (mole/g),

N_a : Nombre d'Avogadro (6,023.10²³ mole⁻¹),

S : Aire occupée par une molécule de bleu de méthylène (130Å²), Hang et Brindley (1970).

Le tableau 4.8 donne une idée de l'évolution de la surface spécifique des coquilles d'œufs du fait de leurs traitements.

Tableau 4.8: Evolution de la surface spécifique des coquilles d'œufs suite à la calcination.

S (m²/g)	Nature du traitement des coquilles d'œufs	Références
8,58	Non traitées	Boualem et Guerroudj (2018)
15,15	Calcinées sous T=800°C	
29,28	Calcinées sous T=900°C	Bekkar et Aouam (2019)

Il apparait clairement que la calcination favorise l'augmentation de la surface spécifique des coquilles d'œufs. Cette calcination a surement modifié la structure et la nature des pores de l'adsorbant mais seule des investigations d'ordre structural peuvent nous renseigner sur les modifications, subies par la structure de l'adsorbant, attribuées à cette activation thermique .

4.4. Conclusion

La caractérisation physico-chimique des coquilles d'œufs calcinées, avant d'entamer des essais d'adsorption, est une étape fondamentale. Cette étape permet de connaître la composition et les caractéristiques propres du biomatériau à utiliser. A partir de ces données, les conditions d'utilisation pertinentes peuvent être définies. Les données obtenues lors de la caractérisation permettent en outre une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et une meilleure compréhension des phénomènes associés.

Globalement, nous pouvons dire que les coquilles d'œufs calcinées, en notre possession, ont des caractéristiques physico-chimiques proches de celles mentionnées dans la littérature (Zulfikar et Setiyanto, 2013; Soares et al., 2013). Ces caractéristiques sont comparables à celles des charbons classiques issus d'autres types de biomatériaux. Par le biais de la calcination, nous avons induit une augmentation de la surface spécifique des coquilles d'œufs.

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

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

5.1. Introduction

Dans la perspective de protection de l'environnement et dans un souci de gestion et de valorisation d'un déchet issu de l'industrie agroalimentaire (les coquilles d'œufs), nous nous sommes penchés sur l'étude de l'adsorption d'un polluant de type émergent qu'est l'antibiotique oxytétracycline sur ce type de biomatériau transformé en charbon. En 2017, selon l'ANCA (Association Nationale des Commerçants et Artisans), 5 milliards d'œufs d'une valeur de près de 60 milliards de DA ont été consommés en Algérie. La consommation annuelle par habitant serait de 124 œufs, c'est dire donc la quantité importante de coquilles d'œufs rejetées dans la nature. Il est à noter que cette étude fait suite aux premiers travaux, dans le même thème, effectués par Boualem et Guerroudj (2018).

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

5.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Le principe actif de l'antibiotique oxytétracycline que nous avons utilisé provient de la firme pharmaceutique Algérienne Sidal. Les concentrations en antibiotique mesurées avant et après contact sur le support choisi est la technique d'analyse UV-Visible à l'aide d'un appareil de marque JENWAY 6705.

L'établissement de la courbe d'étalonnage nécessite, au préalable, la connaissance de la longueur d'onde d'absorption maximale du soluté. Pour ce faire, nous avons effectué un balayage spectral entre 300nm et 400nm d'une solution à 10mg/L d'oxytétracycline.

Le spectre de balayage, ainsi obtenu, est mis en évidence par la figure 5.1. La longueur d'onde d'absorption maximale ($A=0,407$) est $\lambda_{\max} = 356 \text{ nm}$.

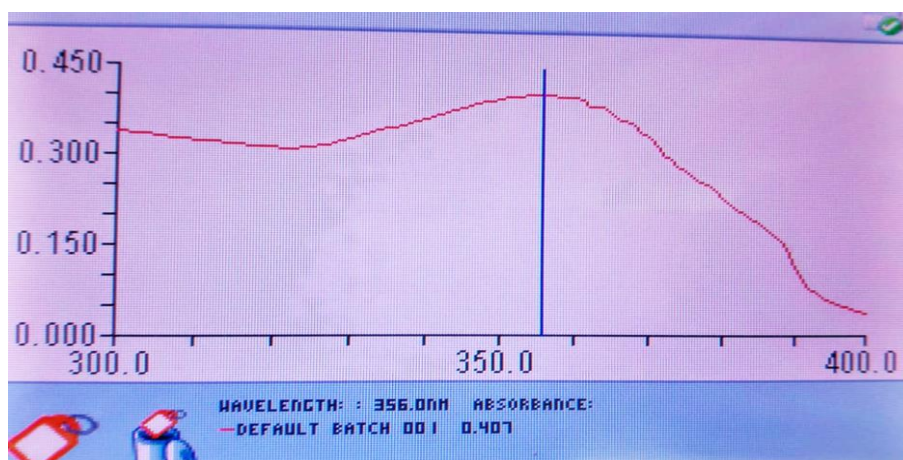


Figure 5.1 : Balayage spectral de la solution à 10mg/L en oxytétracycline.

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

La courbe d'étalonnage, représentant la variation de l'absorbance (A) en fonction la concentration initiale en oxytétracycline d'une série de solutions de concentrations connues, a été ensuite établie à cette valeur de λ_{\max} par spectrophotométrie UV-visible. La figure 5.2 schématise Les résultats ainsi obtenus.

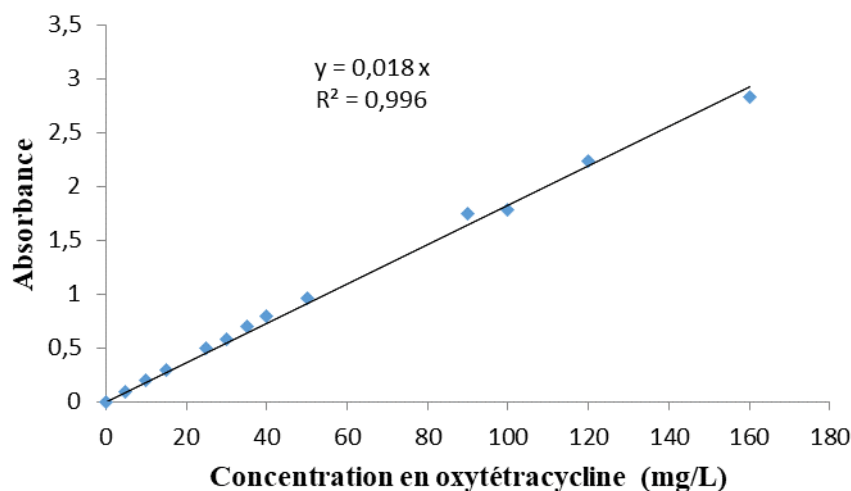


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.

5.2.2. Essais d'adsorption de l'oxytétracycline

Dans le cadre de cette recherche, nous avons procédé à la calcination de la poudre de coquilles d'œufs, de granulométrie 100 μ m, sous deux températures 800°C et 900°C pendant 2h 30 et ce, dans le but d'accroître la capacité sorptionnelle initiale des coquilles d'œufs vis à vis de cette molécule d'oxytétracycline. Les charbons ainsi obtenus sont tamisés de nouveau et les fractions $\leq 100\mu$ m sont retenues.

a. Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline

Les essais d'adsorption, en mode batch, ont consisté en la mise en contact de masses bien connues des deux natures de charbon, préalablement séché à 105°C, avec des volumes de 100 mL de solutions d'oxytétracycline prises aux concentrations de 10mg/L et de 30 mg/L. Afin d'éviter la photo dégradation de la molécule pharmaceutique, tous les erlens contenant les différents mélanges (solide-liquide) ont été recouverts de papier aluminium (figure 5.3 a). Le meilleur contact solide-liquide a été assuré par une agitation continue sous une vitesse de 500 tr/min (figure 5.3 b). Après adsorption, des échantillons sont prélevés à des temps bien déterminés, centrifugés à 3200tr/min, filtrés sur filtre seringue (0,45 μ m) puis analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 356nm.

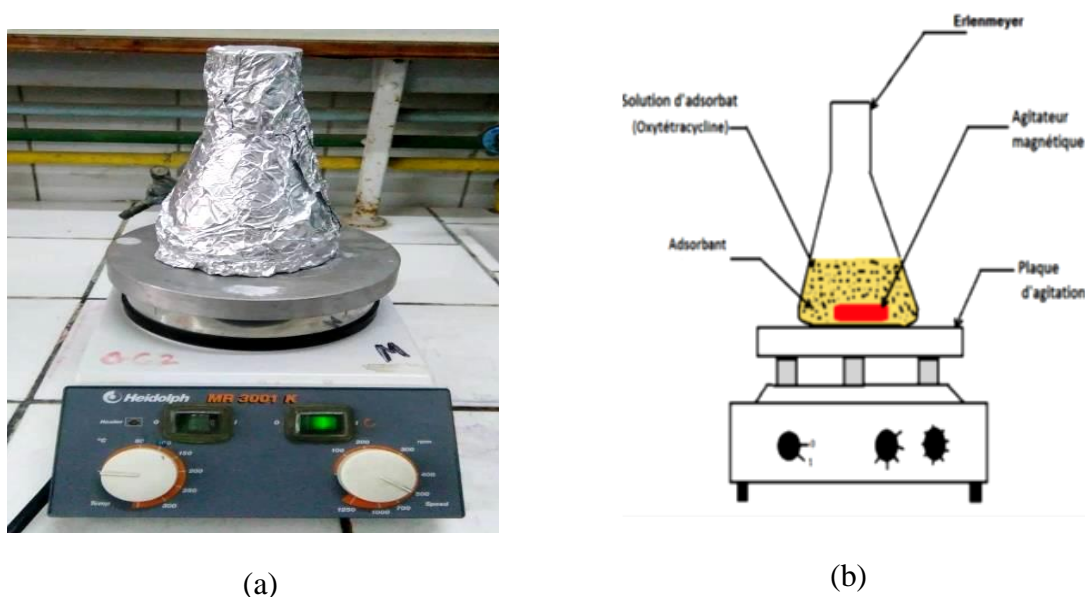


Figure 5.3 : Dispositif expérimental utilisé en adsorption en mode batch : (a) pour éviter la photo dégradation de l'oxytétracycline (b) pour assurer un meilleur contact solide-liquide.

Le tableau 5.1 met en relief les conditions opératoires choisies pour un bon déroulement de ces cinétiques d'adsorption.

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

Adsorbant	Coquilles d'œufs calcinées à 800°C	Coquilles d'œufs calcinées à 900°C
Masse de l'adsorbant (g)	1,5 et 2,0	1,5 et 2,0
Granulométrie de l'adsorbant (µm)	100	100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10 et 30	10 et 30
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100	100
pH libre de la solution mélange solide-liquide	12,66	13,16
Temps de contact (min)	1 à 120	1 à 120
Température (°C)	17±1	17±1
Vitesse d'agitation (tr/min)	500	500

Les quantités adsorbées à l'instant t (Q_t) sont calculées à partir de l'équation 4.7 donnée en chapitre 4.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (4.7)$$

a.1. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C

La figure 5.4 met en relief les résultats de la cinétique d'adsorption du produit pharmaceutique pris aux concentrations de 10mg/L et 30mg/L sur une masse de coquilles d'œufs, calcinées à une température de 800°C, de 1,5g.

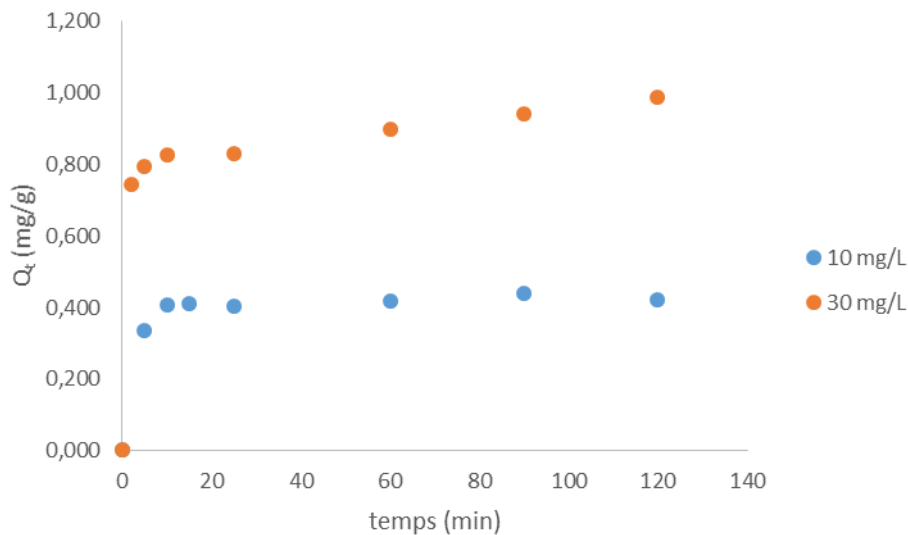


Figure 5.4: Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10$ et 30mg/L ; $m_{\text{adsorbant}}= 1,5\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

Les résultats obtenus, pour une masse d'adsorbant de 2g et pour les deux concentrations en oxytétracycline considérées, sont schématisés par les courbes de la figure 5.5.

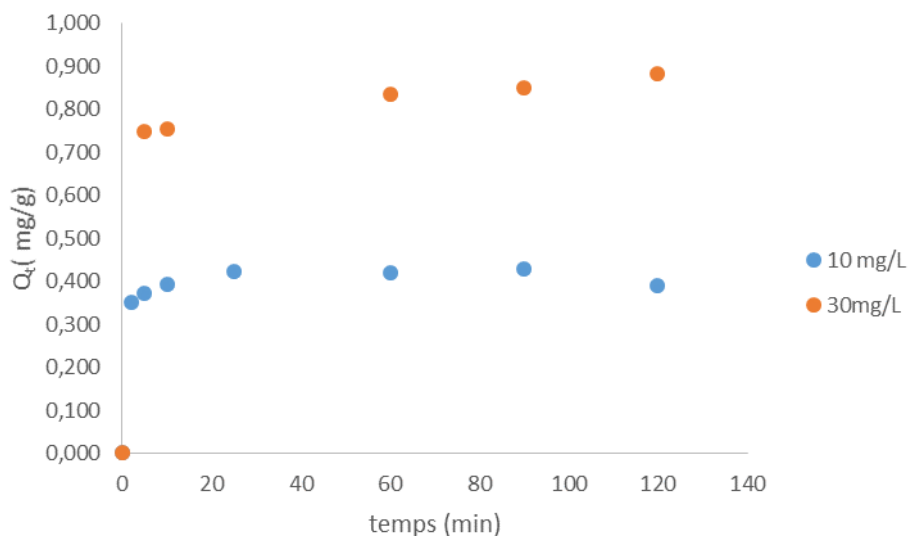


Figure 5.5: Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10$ et 30mg/L ; $m_{\text{adsorbant}}= 2\text{g}$; $V=100\text{mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

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

De ces différentes courbes, il apparaît que l'augmentation de la concentration en polluant joue en faveur de la quantité adsorbée. Les figures 5.6 et 5.7 représentent, quant à elles, l'évolution de ce paramètre en fonction de l'augmentation de la masse d'adsorbant et ce, pour des concentrations en oxytétracycline de 10mg/L et 30mg/L respectivement. Nous remarquons que pour des masses de 1,5 et 2g en adsorbant, les courbes obtenues sont très proches et ceci nous incite à penser qu'au voisinage de 2g, pour les mêmes conditions expérimentales, l'équilibre est en voie d'être atteint en terme de taux d'élimination (figures 5.8 et 5.9).

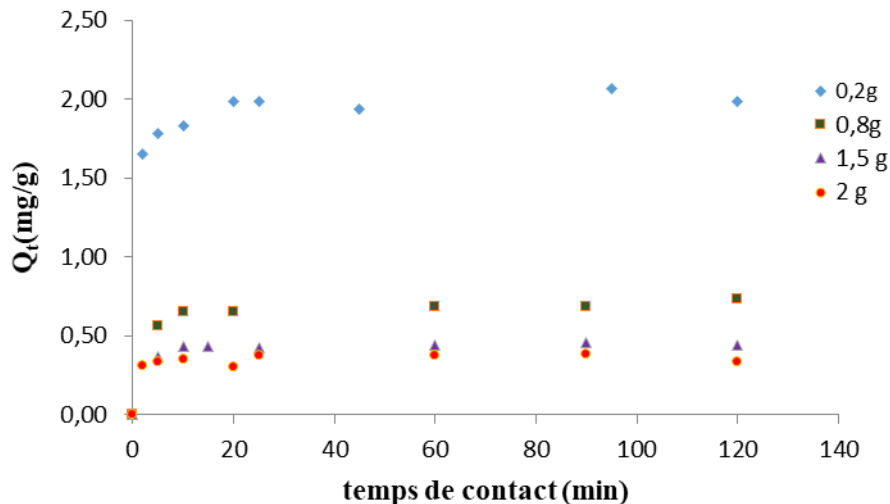


Figure 5.6 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10$ mg/L ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

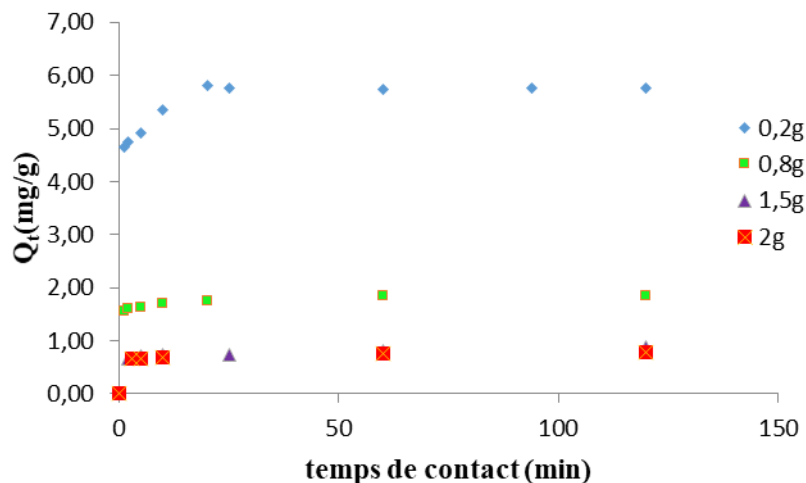


Figure 5.7 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=30$ mg/L ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Sur les figures 5.6 et 5.7, nous avons rajouté les valeurs obtenues par Boualem et Guerroudj (2018) pour des masses d'adsorbant égales à 0,2 et 0,8g. Il est clair que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Par contre le taux d'élimination

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

(équation 5.1), atteint à l'équilibre, augmente avec la masse de charbon (figures 5.8 et 5.9) jusqu'à atteindre un palier.

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

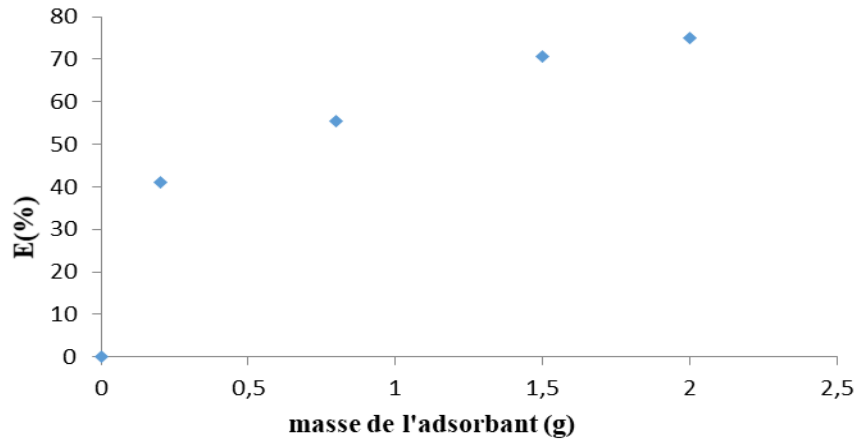


Figure 5.8: Evolution du taux d'élimination de l'oxytétracycline en fonction de la masse de coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10$ mg/L ; temps de contact = 120min; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=300$ tr/min).

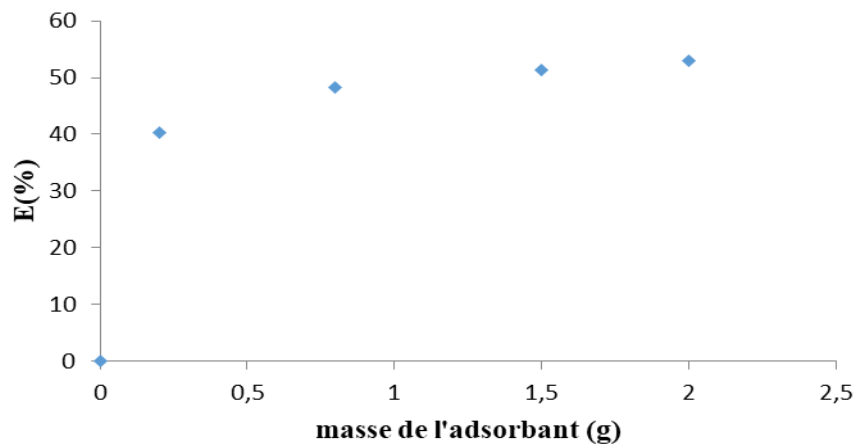


Figure 5.9 : Evolution du taux d'élimination de l'oxytétracycline en fonction de la masse de coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=30$ mg/L ; temps de contact = 120min; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=300$ tr/min).

Les tableaux 5.2 et 5.3 résument les valeurs obtenues, à l'équilibre, pour les quantités adsorbées et les taux d'élimination.

Tableau 5.2 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre ($C_0=10$ mg/L, coquilles d'œufs calcinées à 800°C).

	Masses de l'adsorbant (g)			
	0,2	0,8	1,5	2,0
E(%)	40,99	55,44	67,52	74,98
Q_e (mg/g)	1,98	0,65	0,44	0,43
Références	Boualem et Guerroudj (2018)		Bekkar et Aouam (2019)	

**Tableau 5.3 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre
($C_0=30$ mg/L, coquilles d'œufs calcinées à 800°C).**

	Masses de l'adsorbant (g)			
	0,2	0,8	1,5	2,0
E(%)	40,25	48,23	50,10	50,89
Q_e (mg/g)	5,79	1,84	0,94	0,85
Références	Boualem et Guerroudj (2018)		Bekkar et Aouam (2019)	

a.2. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C

Les différents résultats obtenus pour les coquilles d'œufs calcinées à 900°C prises sous les conditions opératoires mentionnées dans le tableau 5.1 s'expriment sous la forme des différentes courbes des figures 5.10 à 5.11 et du tableau 5.4.

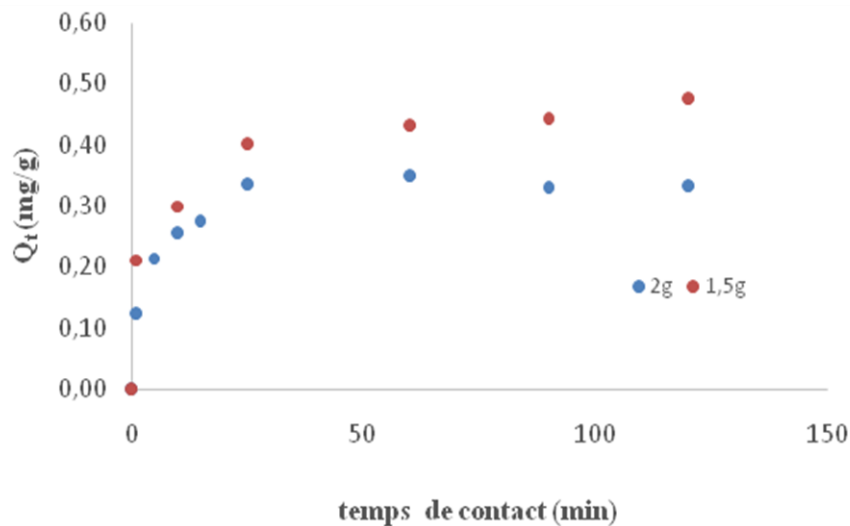


Figure 5.10 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=10$ mg/L ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

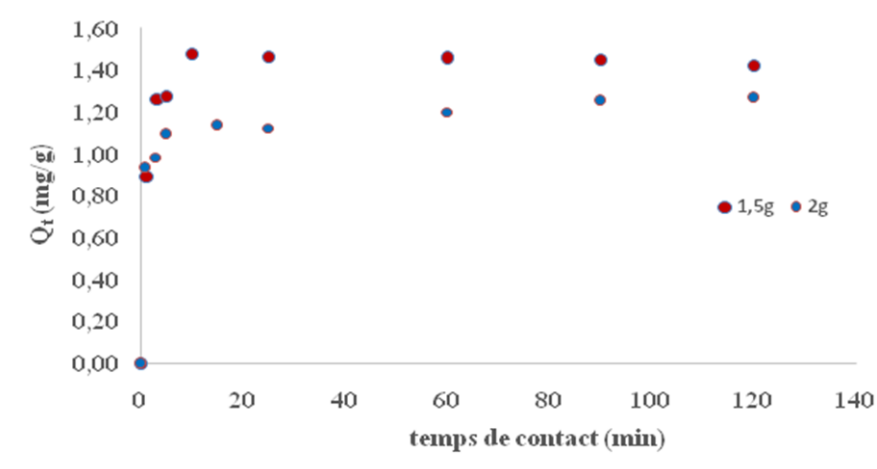


Figure 5.11 : Cinétique d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=30$ mg/L ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Tableau 5.4 : Quantités adsorbées et efficacités à l'équilibre (Coquilles d'œufs calcinées à 900°C).

C_0 (mg/L)	10		30	
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0	1,5	2,0
Q_e (mg/g)	0,44	0,33	1,45	1,25
E(%)	65,41	66,48	65,28	75,42

Globalement, nous pouvons dire que l'augmentation de la température a induit une augmentation du taux d'élimination du polluant pharmaceutique notamment pour la concentration de 30 ppm en antibiotique.

b. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation a pour but la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par un modèle théorique donné pour identifier celui qui décrit au mieux le phénomène d'adsorption étudié. La modélisation de la cinétique d'adsorption permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption et de déterminer l'ordre de la cinétique.

Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) et en appliquant les deux modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour les systèmes solides liquides utilisés, sont schématisés par les figures 5.12 à 5.19.

b.1. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C

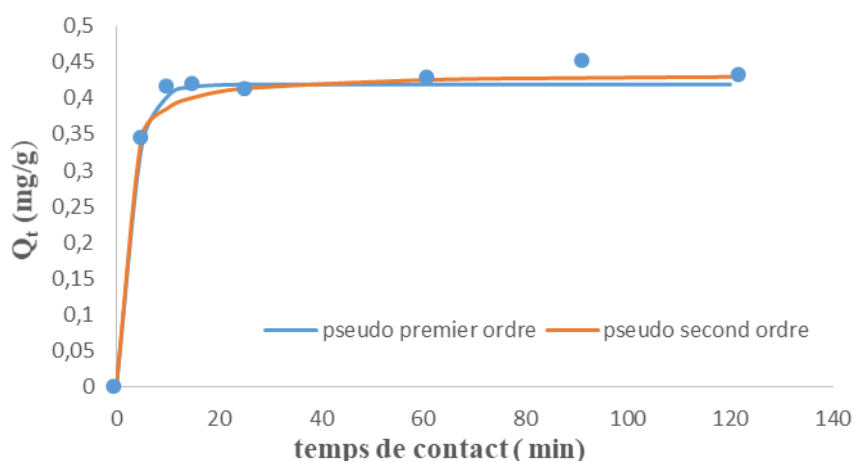


Figure 5.12 Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10$ mg/L ; $m=1,5$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

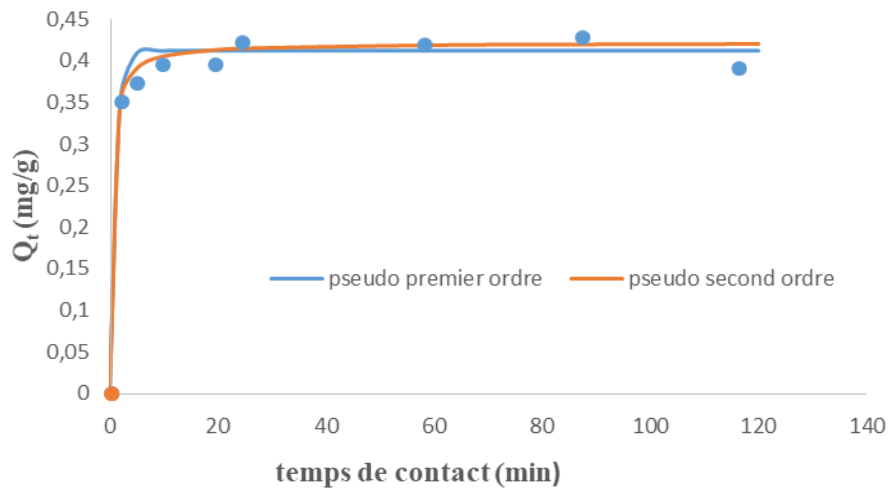


Figure 5.13 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=10$ mg/L ; $m=2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

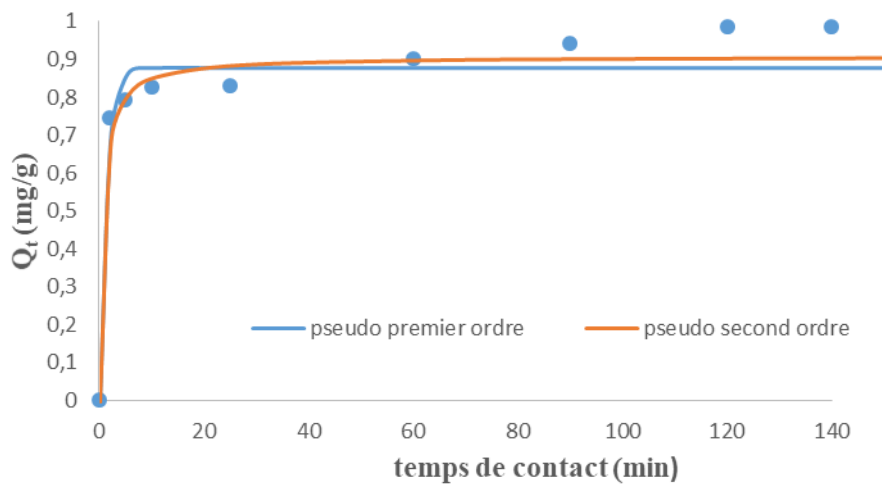


Figure 5.14 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=30$ mg/L ; $m=1,5$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

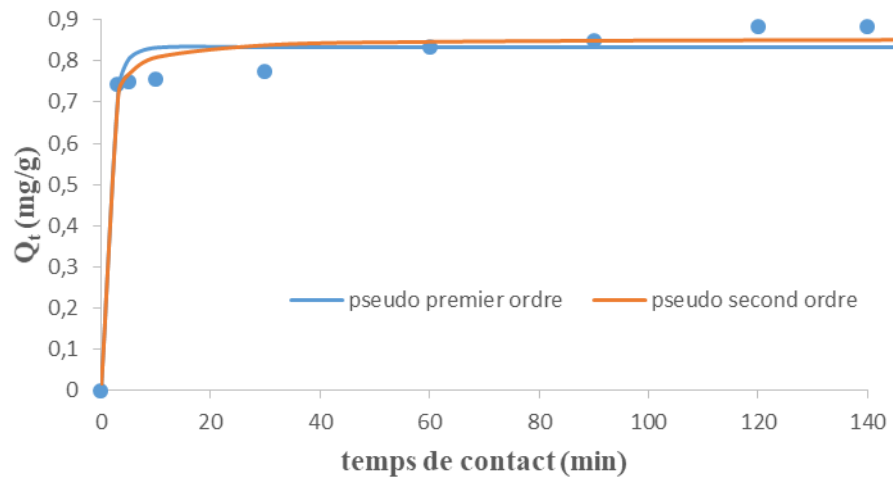


Figure 5.15 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0=30$ mg/L ; $m=2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

b.2. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C

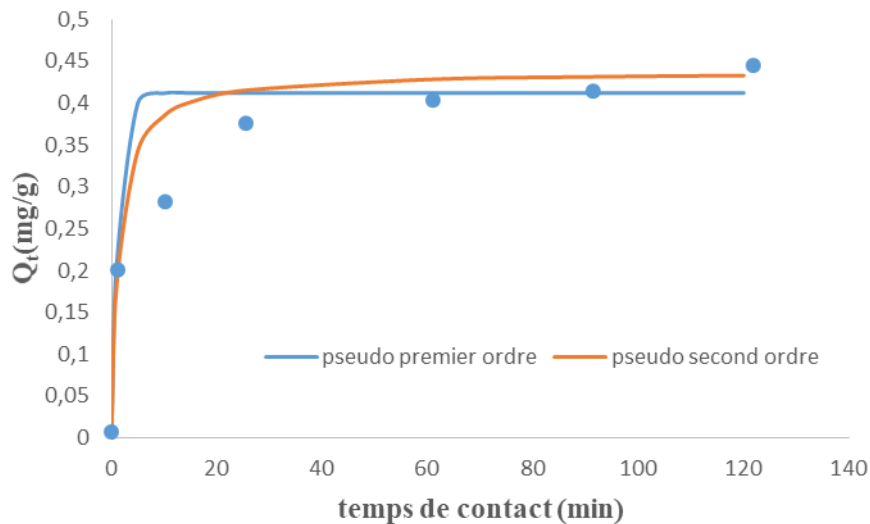


Figure 5.16 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=10$ mg/L ; $m=1,5$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

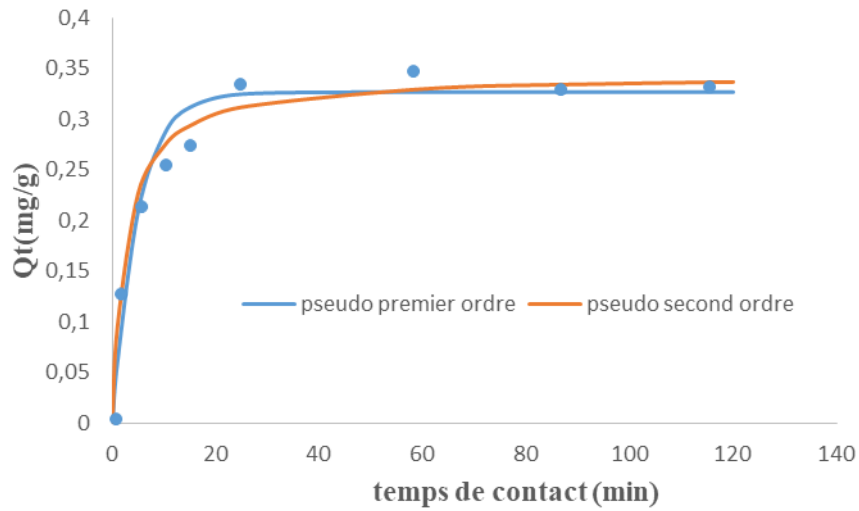


Figure 5.17: Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=10$ mg/L ; $m=2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

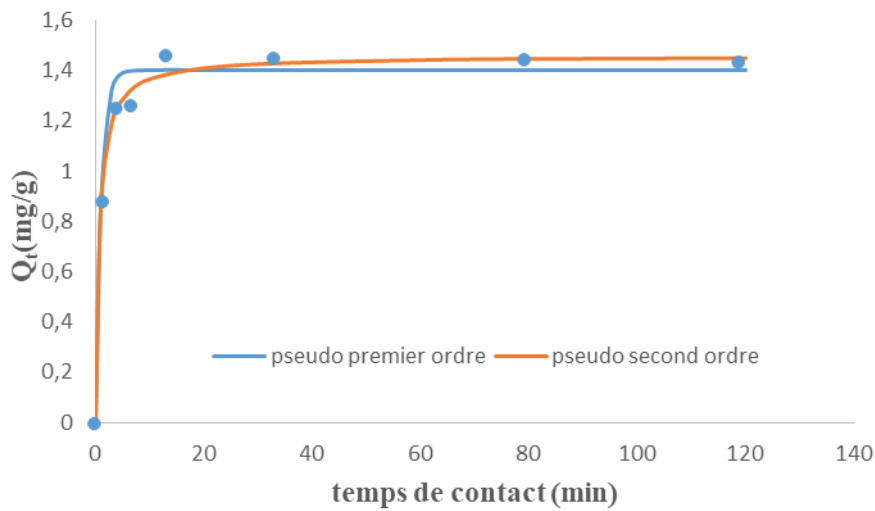


Figure 5.18 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=30$ mg/L ; $m=1,5$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

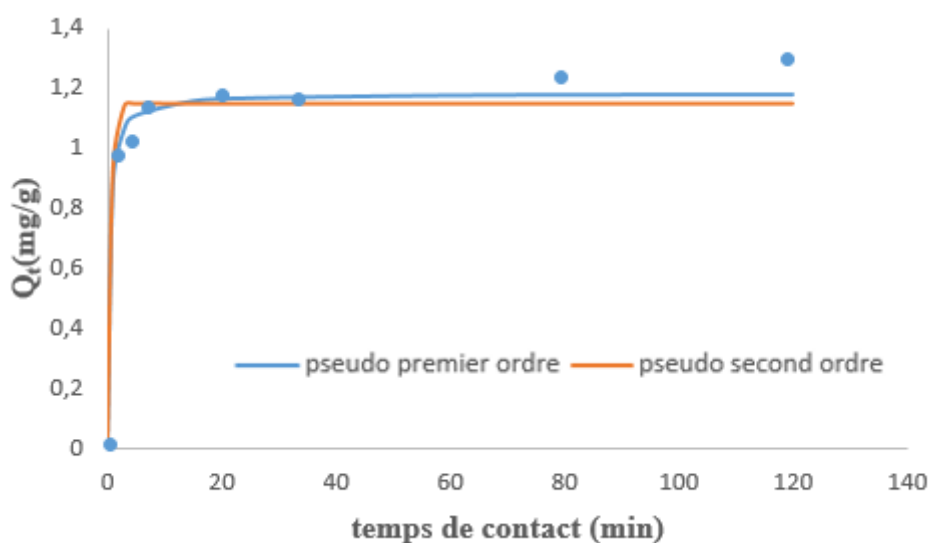


Figure 5.19 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=30$ mg/L ; $m=2$ g ; $V=100$ mL ; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500$ tr/min).

Les paramètres cinétiques déduits des modèles de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre sont résumés dans les tableaux 5.5 à 5.8.

Tableau 5.5 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=10$ mg/L et coquilles d'œufs calcinées à 800°C).

Modèle de pseudo premier ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,323	0,973
$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	0,440	0,430
$Q_{e,\text{scal}}$ (mg/g)	0,419	0,404
R^2	0,995	0,984
Modèle de pseudo second ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_2(\text{g/mg}\cdot\text{min})$	1,855	6,064
$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	0,440	0,430
$Q_{e,\text{scal}}$ (mg/g)	0,434	0,413
R^2	0,993	0,991

Tableau 5.6 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=30\text{mg/L}$ et coquilles d'œufs calcinées à 800°C).

Modèle de pseudo premier ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,820	0,692
$Q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$	0,940	0,850
$Q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	0,900	0,825
R^2	0,951	0,971
Modèle de pseudo second ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_2(\text{g/mg.min})$	1,684	2,120
$Q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$	0,940	0,850
$Q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	0,930	0,846
R^2	0,974	0,984

Tableau 5.7 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=10\text{mg/L}$ et coquilles d'œufs calcinées à 900°C).

Modèle de pseudo premier ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,708	0,205
$Q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$	0,440	0,330
$Q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	0,412	0,327
R^2	0,874	0,927
Modèle de pseudo second ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_2(\text{g/mg.min})$	1,855	1,123
$Q_{e,\text{exp}}(\text{mg/g})$	0,440	0,330
$Q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	0,438	0,428
R^2	0,930	0,972

Tableau 5.8 : Paramètres cinétiques des modèles appliqués ($C_0=30\text{mg/L}$ et coquilles d'œufs calcinées à 900°C).

Modèle de pseudo premier ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_1(\text{min}^{-1})$	1,684	1,679
$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	1,450	1,250
$Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	1,402	1,151
R^2	0,974	0,944
Modèle de pseudo second ordre		
Masse d'adsorbant (g)	1,5	2,0
$k_2(\text{g/mg.min})$	1,021	2,568
$Q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	1,450	1,250
$Q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	1,458	1,181
R^2	0,974	0,969

D'après les figures 5.12 à 5.19 et les tableaux 5.5 à 5.8, la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée par le modèle de pseudo second ordre. Ce dernier est celui qui modélise au mieux les résultats expérimentaux obtenus. Ce modèle simule les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et la fixation lente sur les sites d'énergie faible.

c. Modélisation de la diffusion

Le calcul des coefficients de transfert de matière se fait par l'exploitation de la cinétique d'adsorption en ne considérant que les premiers points de l'évolution de cette cinétique. L'étape limitante peut être la diffusion externe ou la diffusion interne. Pour ce faire, les équations 2.22 et 2.26 ont été appliquées.

Cette modélisation, pour les différents mélanges solide-liquide considérés, est schématisée par les courbes des figures 5.20 à 5.27.

c.1. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C

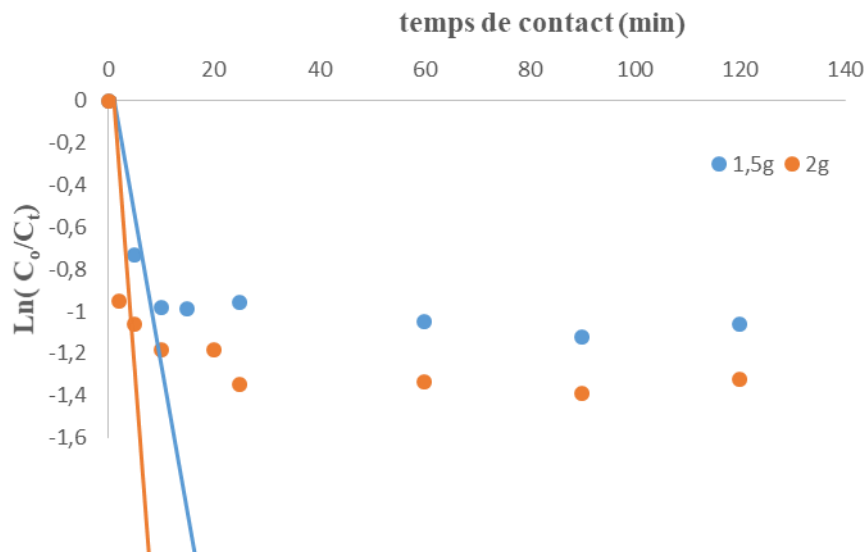


Figure 5.20 : Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$).

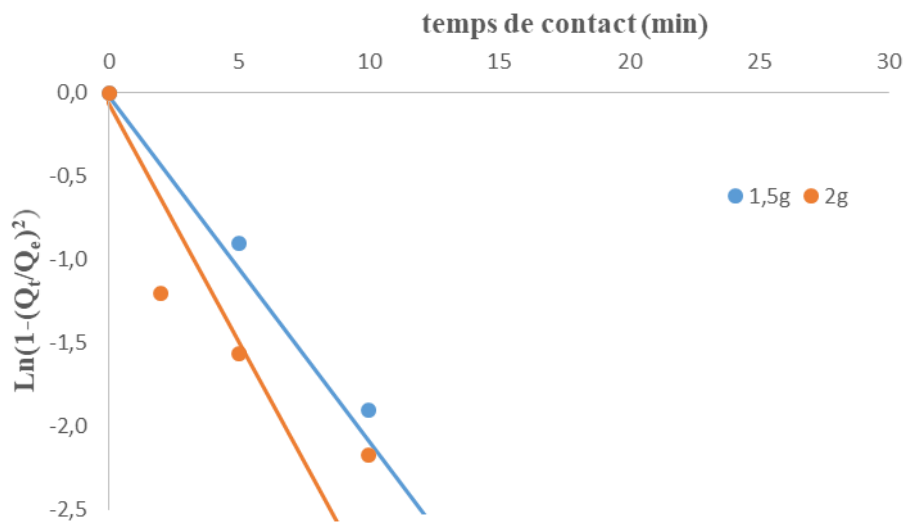


Figure 5.21 : Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$).

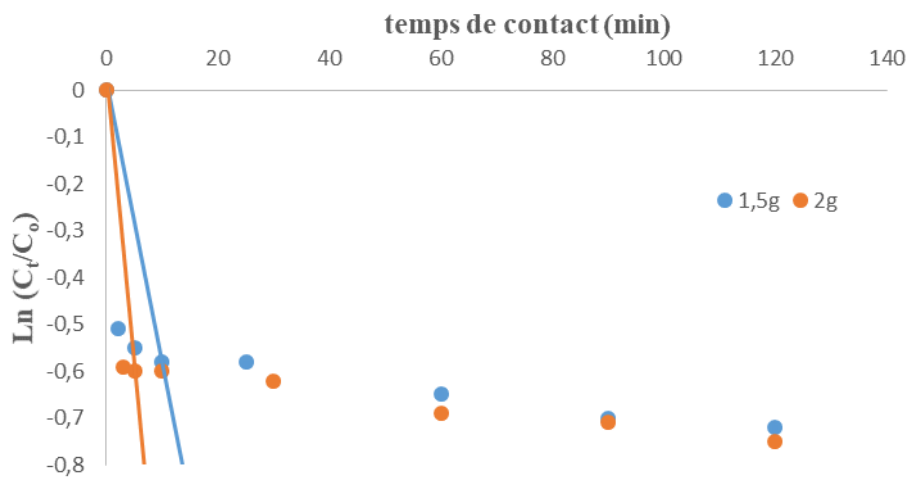


Figure 5.22 : Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 30$ mg/L).

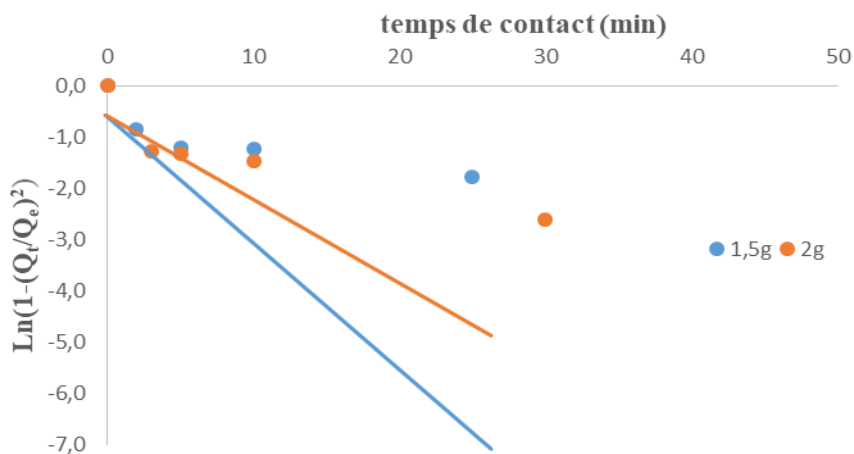


Figure 5.23 : Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 30$ mg/L).

c.2. Cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C

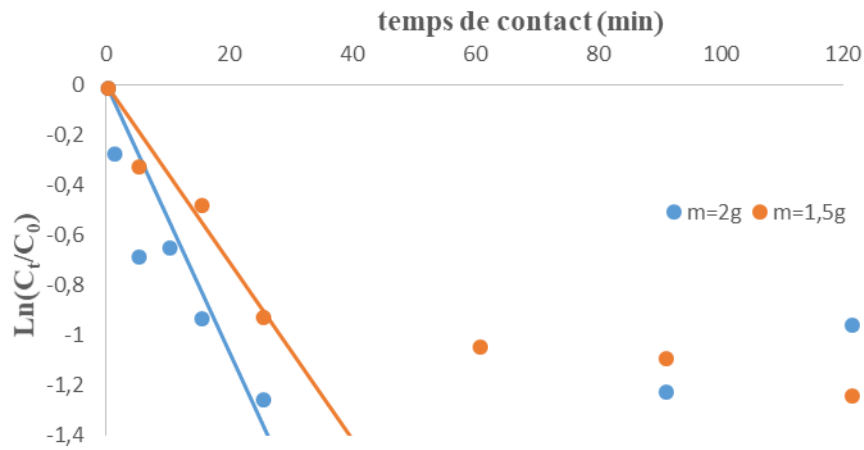


Figure 5.24 : Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 10$ mg/L).

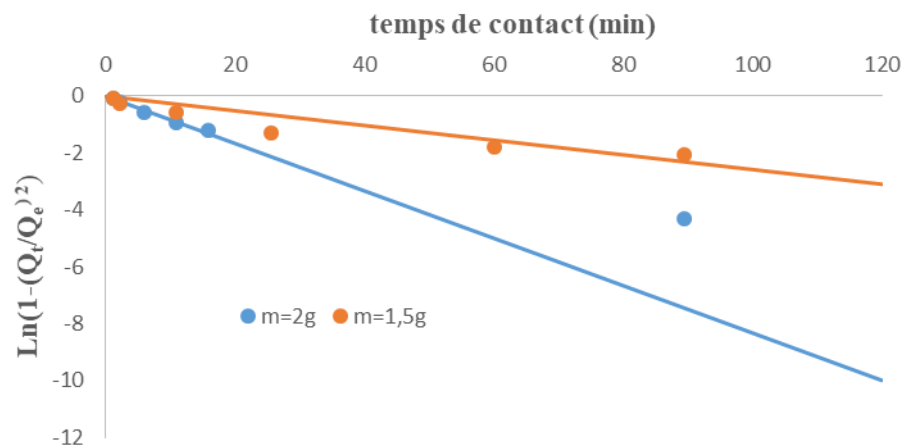


Figure 5.25 : Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 10$ mg/L).

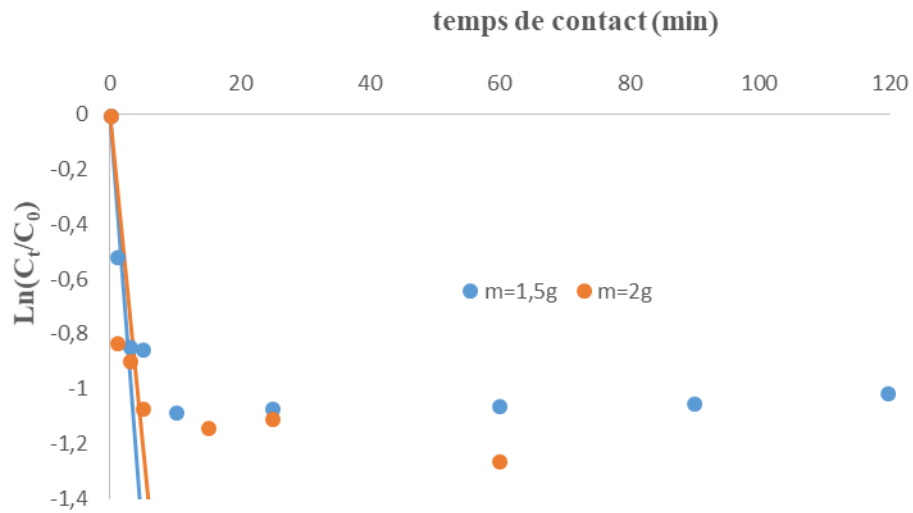


Figure 5.26 : Application du modèle de diffusion externe des cinétiques d'adsorption sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 30$ mg/L).

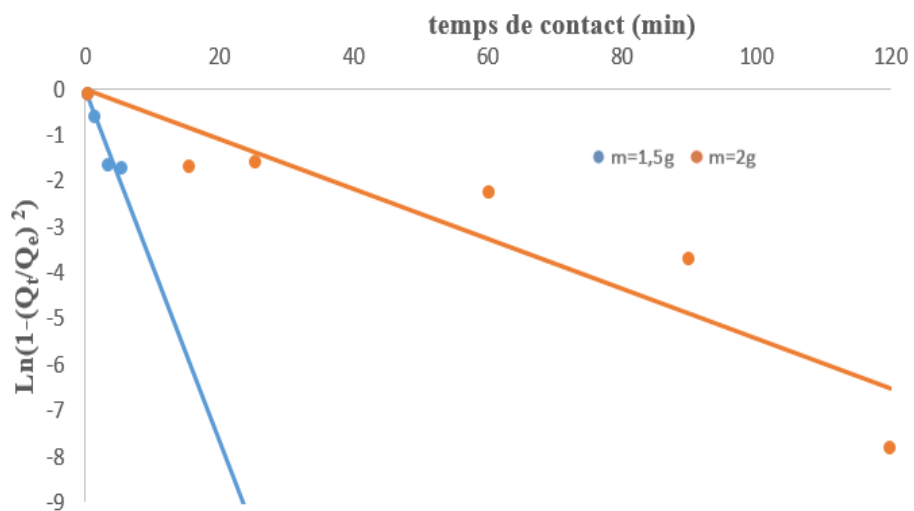


Figure 5.27 : Application du modèle de diffusion interne des cinétiques d'adsorption sur coquille d'œufs calcinées à 900°C ($C_0=30$ mg/L)

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

Les résultats de cette modélisation sont résumés dans les tableaux 5.9 et 5.10.

Tableau 5.9: Coefficients de transfert de matière externe et interne (cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C).

Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$)				
Masse d'adsorbant (g)	Coefficient de transfert de matière interne		Coefficient de transfert de matière externe	
	$K_i \text{ (m}^2/\text{s)}$	R^2	$K_e \text{ (m/s)}$	R^2
1,5	$6,152 \cdot 10^{-11}$	0,690	$3,65 \cdot 10^{-7}$	0,911
2,0	$6,270 \cdot 10^{-11}$	0,723	$8,43 \cdot 10^{-7}$	0,650
Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($C_0 = 30 \text{ mg/L}$)				
Masse d'adsorbant (g)	Coefficient de transfert de matière interne		Coefficient de transfert de matière externe	
	$K_i \text{ (m}^2/\text{s)}$	R^2	$K_e \text{ (m/s)}$	R^2
1,5	$6,645 \cdot 10^{-11}$	0,882	$2,32 \cdot 10^{-7}$	0,850
2,0	$4,397 \cdot 10^{-11}$	0,500	$4,76 \cdot 10^{-7}$	0,900

Tableau 5.10 : Coefficients de transfert de matière externe et interne (cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C).

Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$)				
Masse d'adsorbant (g)	Coefficient de transfert de matière interne		Coefficient de transfert de matière externe	
	$K_i \text{ (m}^2/\text{s)}$	R^2	$K_e \text{ (m/s)}$	R^2
1,5	$2,655 \cdot 10^{-11}$	0,896	$5,486 \cdot 10^{-8}$	0,842
2,0	$2,087 \cdot 10^{-11}$	0,966	$2,671 \cdot 10^{-7}$	0,925
Coefficients de transfert de matière externe et interne pour les coquilles d'œufs calcinées à 900°C ($C_0 = 30 \text{ mg/L}$)				
Masse d'adsorbant (g)	Coefficient de transfert de matière interne		Coefficient de transfert de matière interne	
	$K_i \text{ (m}^2/\text{s)}$	R^2	$K_e \text{ (m/s)}$	R^2
1,5	$9,668 \cdot 10^{-11}$	0,864	$1,537 \cdot 10^{-6}$	0,864
2,0	$1,375 \cdot 10^{-11}$	0,832	$1,191 \cdot 10^{-6}$	0,918

Suite à ces résultats, nous remarquons que la diffusion interne est l'étape limitante dans ce processus d'adsorption et ce, quelque soit les mélanges solide-liquide considérés. Ceci indique que la résistance au sein du film entourant la particule solide est négligeable du fait de la vitesse d'agitation choisie.

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

Le tableau 5.11 met en relief les conditions opératoires sous lesquelles les isothermes ont été établies.

Tableau 5.11 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Coquilles d'œufs calcinées à 800°C	Coquilles d'œufs calcinées à 900°C
Masse de l'adsorbant (g)	2	2
Granulométrie (µm)	100	100
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100	100
pH libre de la solution mélange solide-liquide	12,66	13,16
Temps de contact (min)	120	120
Vitesse d'agitation (tr/min)	500	500
Température (°C)	17±1	17±1

La figure 5.28 schématise les résultats obtenus.

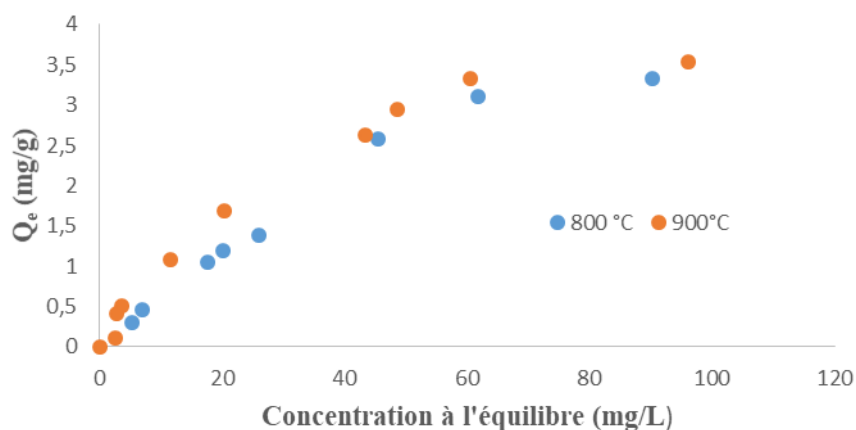


Figure 5.28 : Isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C et à 900°C
(m=2g ; temps de contact = 120min ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500 tr/min).

La modélisation de ces deux isothermes expérimentales a été faite sur la base de l'application des modèles de Freundlich (équation 2.1) et de Langmuir (équation 2.3). Les figures 5.29 et 5.30 ont été obtenues après application de la régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

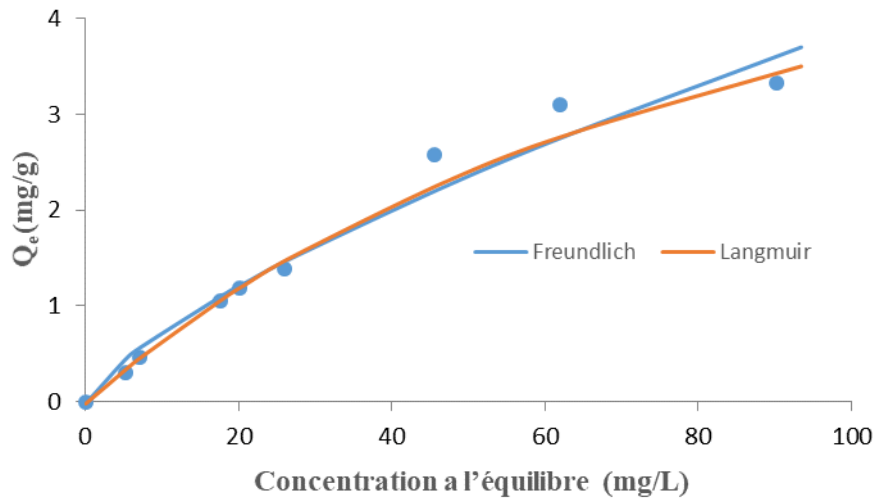


Figure 5.29: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C (m=2g ; temps de contact = 120min ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500tr/min).

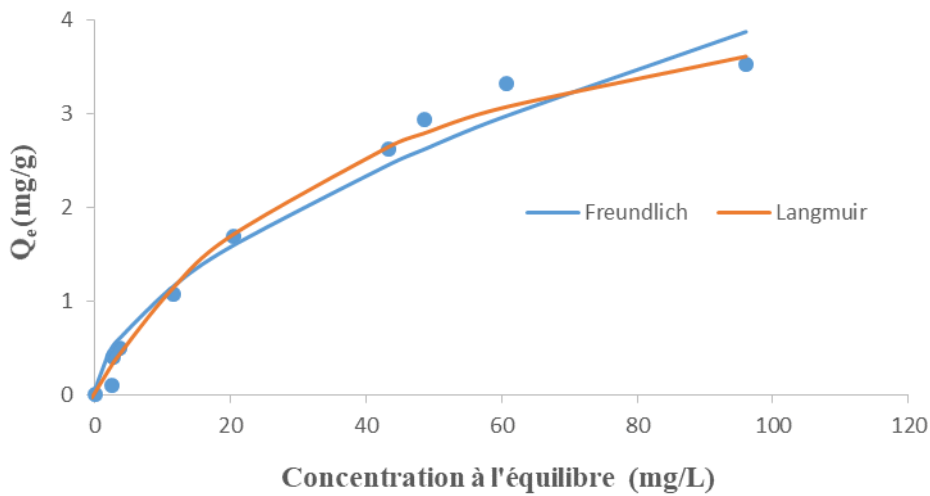


Figure 5.30 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C (m=2g ; temps de contact = 120min ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500tr/min).

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

Les paramètres des isothermes obtenus par les deux modèles sont regroupés dans les tableaux 5.12 et 5.13

Tableau 5.12 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (cas des coquilles d'œufs calcinées à 800°C).

Modèle de Langmuir	
$Q_{e,exp}$ (mg/g)	3,330
$Q_{e,cal}$ (mg/g)	7,292
k_L (L/mg)	0,010
R^2	0,984
Modèle de Freundlich	
k_F (mg/g. L/g) ^(1/n)	0,144
n	1,392
R^2	0,968

Tableau 5.13. : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (cas des coquilles d'œufs calcinées à 900°C).

Modèle de Langmuir	
$Q_{e,exp}$ (mg/g)	3,520
$Q_{e,cal}$ (mg/g)	5,255
k_L (L/mg)	0,024
R^2	0,992
Modèle de Freundlich	
k_F (mg/g. L/g) ^(1/n)	0,290
n	1,748
R^2	0,969

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

e. Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline

L'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées a été étudiée à différentes valeurs de pH. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 5.14.

Tableau 5.14 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Coquilles d'œufs calcinées à 800°C	Coquilles d'œufs calcinées à 900°C
Masse de l'adsorbant (g)	2	2
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100	100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	10	10
Granulométrie (μm)	100	100
pH de la solution mélange solide-liquide	1,85 à 12,66	2 à 13
Vitesse d'agitation (tr/min)	500	500
Temps de contact (min)	120	120
Température (°C)	17 \pm 1	17 \pm 1

Les figures 5.31 et 5.32 schématisent les résultats expérimentaux obtenus.

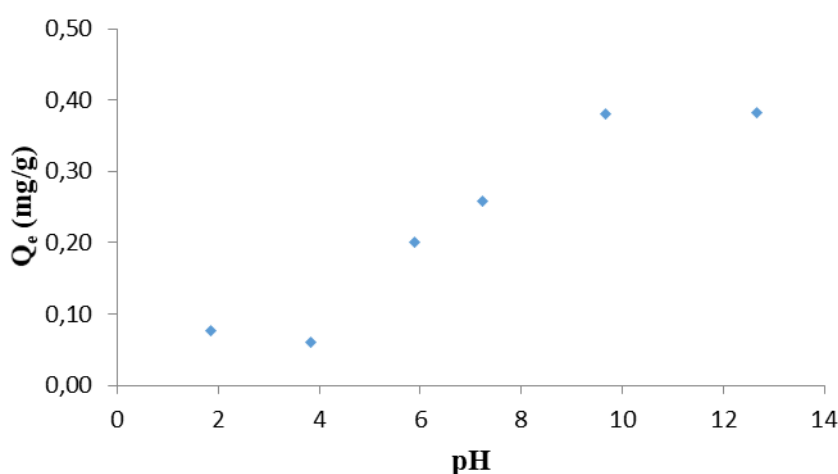


Figure 5.31 : Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées à 800°C ($m=2\text{g}$; $C_0 = 10\text{mg/L}$; temps de contact = 120min ; $V=100\text{ mL}$; $T=17^\circ\text{C}$; $w=500\text{tr/min}$).

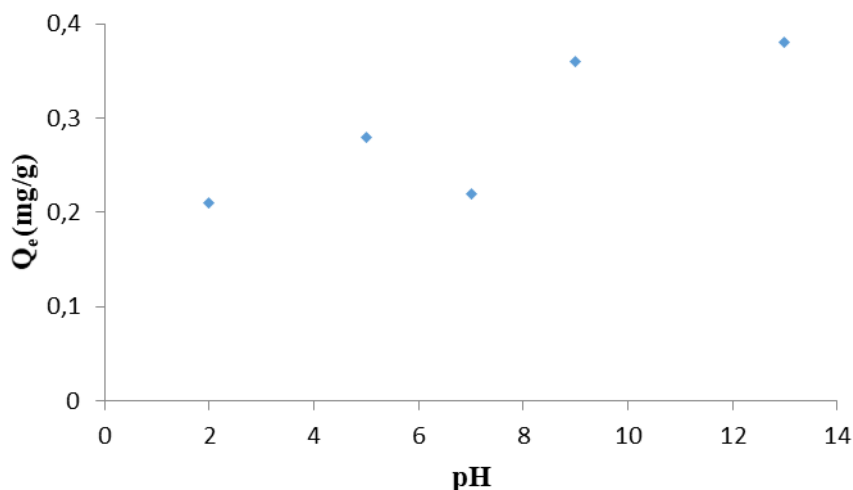


Figure 5.32 : Influence du pH sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées à 900°C (m=2g ; C₀ = 10mg/L ; temps de contact = 120min ; V=100 mL ; T=17°C ; w=500tr/min).

Ces résultats montrent que l'adsorption est favorisée au voisinage du pH libre (12,66 (800°C) et 13,16 (900°C)).

Afin de mieux comprendre le phénomène et le rapport entre la variation du pH et l'adsorption de l'oxytétracycline sur les charbons de coquilles d'œufs, nous pouvons nous référer au tableau 5.15 et à la figure 5.33 (Sun et al., 2012).

Tableau 5.15: Comparaison entre le pH d'équilibre et le pH au point de charge nulle.

	Coquilles d'œufs calcinées à 800°C	Coquilles d'œufs calcinées à 900°C
pH d'équilibre	12,46	12,83
pH au point de charge nulle	12,96	13,50

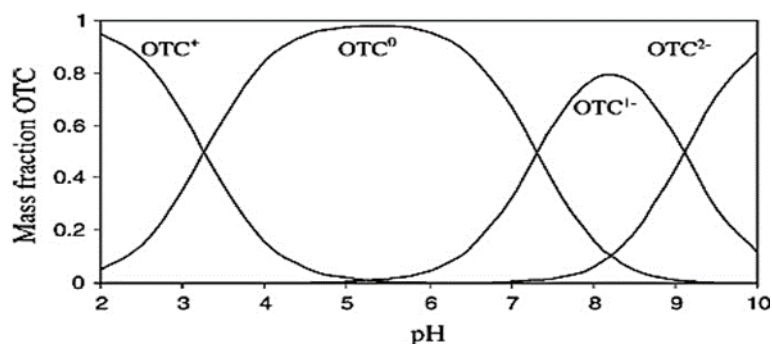


Figure 5.33: Structure et spéciation de l'oxytétracycline en fonction du pH.

Pour des valeurs de pH inférieures à pH_{zpc} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement et pour des valeurs de pH supérieures à pH_{zpc} , la surface est chargée négativement (Yedla et Dikshit, 2005 ; Yang, 2003). Dans notre cas d'étude, la surface des charbons est chargée positivement (tableau 5.15). De plus, d'après la figure 5.33, pour des pH supérieur à 7,3, la molécule d'oxytétracycline se trouve sous une forme anionique. Le mécanisme engagé dans ce phénomène d'adsorption est donc dû à des forces de type électrostatique. Le pH adéquat pour l'élimination de ce polluant serait alors celui du milieu réactionnel naturel sans contrôle du pH.

f. Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline

L'adsorption de l'oxytétracycline sur les coquilles d'œufs calcinées a été étudiée à trois températures différentes. Les conditions opératoires sont données dans le tableau 5.16.

Tableau 5.16 : Conditions opératoires.

Adsorbant	Coquilles d'œufs calcinées à 800°C	Coquilles d'œufs calcinées à 900°C
Masse de l'adsorbant (g)	2	2
Volume de la solution d'oxytétracycline (mL)	100	100
Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)	30	30
Granulométrie (μm)	100	100
pH libre de la solution mélange solide-liquide	12,66	13,16
Vitesse d'agitation (tr/min)	500	500
Temps de contact (min)	120	120
Température (°C)	4, 10 et 14	2, 9 et 12

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

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la température sur l'adsorption sont repris dans le tableau 5.17.

Tableau 5.17 : Influence de la température sur la quantité adsorbée (Q_e) et sur l'efficacité (E).

Coquilles d'œufs calcinées à 800°C			Coquilles d'œufs calcinées à 900°C		
Température (°C)	Q_e (mg/g)	E (%)	Température (°C)	Q_e (mg/g)	E (%)
4	0,83	52,64	2	0,85	51,16
10	0,98	61,93	9	0,99	59,66
14	1,20	75,44	12	1,04	62,33

A partir des équations (5.3), (5.4) et (5.5), les grandeurs thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 peuvent être déterminées.

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (5.3)$$

$$k_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (5.4)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.5)$$

Avec

k_d : Constante de distribution de l'adsorption,

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

T : Température (K),

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

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

C_0 : Concentration initiale de la solution d'oxytétracycline (mg/L),

C_e : Concentration de la solution d'oxytétracycline à l'équilibre (mg/L),

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

Le tracé de $\ln(k_d)$ en fonction de $(1/T)$ aboutit aux courbes des figures 5.34 et 5.35.

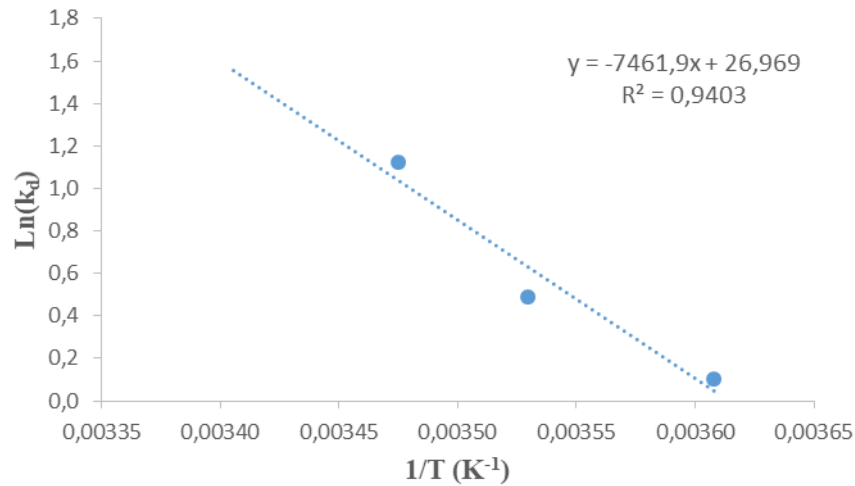


Figure 5.34 : Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 800°C (m=2g ; C₀=30mg/L ; temps de contact = 120 min ; w = 500 tr/min ; V=100 mL).

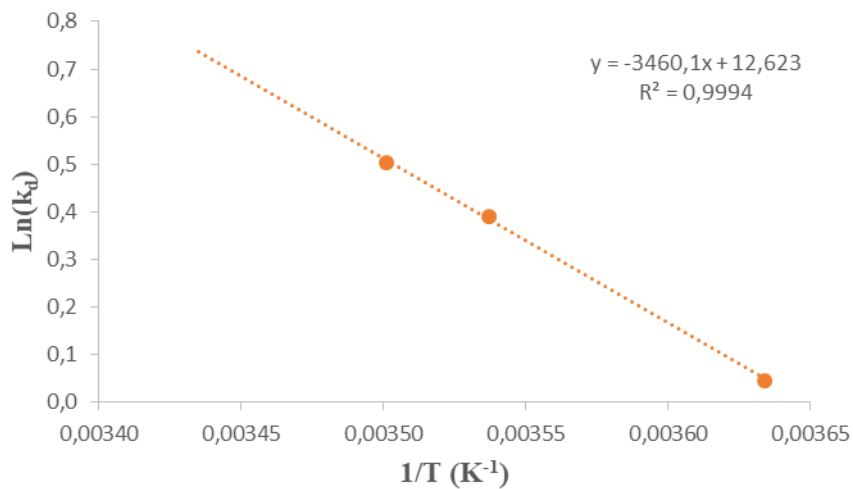


Figure 5.35 : Influence de la température sur l'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées à 900°C (m=2g ; C₀=30mg/L ; temps de contact = 120 min ; w = 500 tr/min ; V=100 mL).

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

Le tableau 5.18 regroupe l'ensemble des paramètres thermodynamiques obtenus.

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

Température de calcination (°C)	800			900		
ΔS° (J/mol/K)	224,22			104,95		
ΔH° (kJ/mol)	62,04			28,77		
T (K)	277	283	287	275	282	285
ΔG° (J/mol)	-106,58	-1485,53	-2481,07	-110,22	-904,68	-1206,93

Suite à ces calculs, nous pouvons conclure que notre système d'adsorption est thermodynamiquement possible puisque les valeurs de l'énergie libre de Gibbs sont négatives. Les valeurs positives obtenues de l'enthalpie (ΔH°) indiquent que le système étudié est endothermique. Dans les intervalles de température choisis, ΔG° diminue avec l'augmentation de température. Il semblerait que ces températures soient idéales pour la spontanéité du processus d'adsorption considéré.

5.3. Conclusion

Dans notre pays, les coquilles d'œufs sont générées en grandes quantités par l'industrie agro-alimentaire. Les déchets de coquilles d'œufs contiennent toujours des membranes et des restes de blanc et de jaune d'œuf. Leurs principaux impacts environnementaux sont le risque de propagation d'agents pathogènes (comme la Salmonella), l'émission d'odeurs désagréables et la production de lixiviats dans les décharges. Il s'agit néanmoins d'un matériau alcalin, riche en azote, avec une teneur élevée en carbonate de calcium et un faible pourcentage de matière organique. Ainsi, la valorisation de ces déchets serait à la fois bénéfique sur le plan environnemental et économique.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de ces matériaux en particulier en matière de dépollution des milieux aqueux contaminés par des polluants émergents de type pharmaceutique. Avec seulement 2g de charbon de coquilles d'œufs, nous avons pu éliminer plus de 75% de polluant pris à une concentration de 30ppm. Ce travail n'est pas une fin en soi. Il se doit d'être poursuivi pour atteindre une valorisation issue de techniques simples et peu onéreuses.

Conclusion générale

Cette recherche fait suite à des travaux antérieurs effectués par Boualem et Guerroudj dans le même domaine à savoir l'utilisation de biomatériaux dans la lutte contre la pollution des eaux par un polluant de nature pharmaceutique.

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié la capacité sorptionnelle des coquilles d'œufs calcinées à 800°C et à 900°C vis à vis d'un antibiotique de large consommation à savoir l'oxytétracycline.

La première étape de cette recherche a consisté en une caractérisation, par le biais de différentes techniques d'investigation, des deux échantillons de charbon obtenus. Nous avons constaté entre autres que le passage d'une température de calcination de 800°C à 900°C a induit une diminution de la masse volumique, une augmentation de la porosité et de la surface spécifique, cette dernière passant de 15,15 m²/g à 29,28 m²/g, soit près du double. En outre, par le biais de la mesure du pH au point de charge nulle, nous avons pu déterminer la charge surfacique de nos deux adsorbants, celle ci étant positive.

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

- L'élévation de la température de calcination des coquilles d'œufs de 800°C à 900°C contribue à une augmentation globale de la capacité sorptionnelle des adsorbants et à une amélioration du taux d'élimination du polluant. Avec seulement 2g de coquilles d'œufs calcinées à 900°C, nous avons pu éliminer plus de 75% de polluant pris à une concentration de 30mg/L,
- Les cinétiques d'adsorption sont rapides quelque soit les paramètres opératoires considérés. L'équilibre est atteint à près de 20 minutes seulement de contact adsorbant-adsorbant,
- Les quantités adsorbées sont plus importantes quand la solution d'oxytétracycline est plus concentrée,
- Les taux d'élimination dépendent de la masse de l'adsorbant. En effet, le passage de 0,2g à 2g d'adsorbant induit une augmentation certaine du taux d'élimination avec cependant une tendance vers l'acquisition d'un palier à partir de 1,5g de charbon,

Conclusion générale

- Le modèle de pseudo-second ordre est le plus adapté pour représenter le phénomène d'adsorption de l'oxytétracycline sur coquilles d'œufs calcinées,
- La diffusion interne est l'étape limitante dans le processus d'adsorption et ce, quelque soit le système solide-liquide considéré,
- L'adsorption est mono-moléculaire car les isothermes obtenues sont de type I et suivent le modèle de Langmuir,
- L'adsorption est favorisée au voisinage du pH libre (pH basique pour les deux natures de coquilles d'œufs),
- Le système d'adsorption est endothermique et thermodynamiquement possible. Les températures basses sont favorables pour le processus d'adsorption considéré.

Cette étude montre que les coquilles d'œufs peuvent être, dans un futur proche, un bon remplaçant du charbon actif dans le traitement des eaux chargées en polluants pharmaceutiques à faibles concentrations du fait de leurs caractéristiques sorptionnelles, de leur abondance en Algérie et de leur faible coût de revient.

Cette thèse ouvre une large perspective d'étude qui pourrait voir le jour notamment dans la gestion et l'activation des coquilles d'œufs avec toujours à l'esprit la possibilité de régénérer les coquilles d'œufs saturées.

Cette étude mériterait d'être complétée voire valorisée par des techniques de caractérisation plus fines telles que le MEB, l'analyse chimique, l'analyse thermogravimétrique, l'Infrarouge et le BET afin de mieux comprendre les modifications de la structure des coquilles d'œufs générées par la calcination.

Références Bibliographiques

A

- Académie Nationale française de Pharmacie, Médicaments et environnement, 2008, Rapport.
- Aga, D.S., Goldfish, R., Kulshrestha, P., Application of ELISA in determining the fate of tetracyclines in land-applied livestock wastes, *Analyst.*, 2003, Vol.128, 658-662.
- Ait Hammoudi, S., Préparation de géo matériaux de confinement à partir de produits organiques alumino-silicates et carbones. Application à la rétention de polluants organiques, Thèse de Magister, 2005,USTHB.
- Akazdam, S., Chafi, M., Yassine, W., Sebbahi, L., Gourich, B., Barka, N., Decolourization of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on NaOH Treated Eggshells: Batch and Fixed Bed Column Study using Response Surface Methodology, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017,Vol.8 (3), 784-800.
- Akhtar, M., Moosa Hasany, S., Bhangar, M.I., Iqbal, S., Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions, *Chemosphere*, 2007, Vol.66, 1829 –1838.
- Al-Gheethi, A.A.S., Lalung, J., Ali Noman, E., Bala, J.D., Norli, I., Removal of heavy metals and antibiotics from treated sewage effluent by bacteria, *Clen. Technologies and Environmental Policy*, 2015,Vol. 17, 2101-2123.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T.A., Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *J. Environ. Manage*, 2012, Vol.113, 170-183.
- Altmann, J., Sperlich, A., Jekel, M., Integrating organic micro pollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal, *Water Res.*, 2015, Vol.84, 58-65.
- Amirnia, S., Ray, M.B., Margaritis, A., Heavy metals removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* in a novel continuous bioreactor-biosorption system, *Chemical Engineering Journal*, 2015,Vol. 264, 863-872.
- Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z., Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae , *Journal of Molecular Liquids*, 2015,Vol.209, 77-86.
- Andrémont, A., Corpet, D., Courvalin, P., La résistance des bactéries aux antibiotiques, *Pour La Science*, 1997, N°232, 66-73.
- Antunes, M., Esteves, V.I., Guegan, R., Crespo, J.S., Fernandes, A.N., Giovanela, M., Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse, *Chem. Eng., J.*, 2012, Vol.192, 114-121.
- Arias, M., Barral, M. T., Mejuto, J. C., Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, *J. Chemosphere*, 2002,Vol.48, 1081–1088.
- Article L5111-1 du code de la santé publique française, 2007.

B

- Babaa, M.R., Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, Thèse de Doctorat, 2004, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 164p.
- Baumgartner, S., Brown, D.J., Salevsky, E., Leach, R.M., Copper deficiency in laying hen, *Journal of nutrition*, 1978, Vol. 108, (5), 804-811.
- Behera, S.K., Oh, S.Y., Park, H.S., Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon, *Int. J. Environ. Sci., Technol.*, 2012, Vol.9, 85-94.

Références Bibliographiques

- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A., Pharmaceuticals and Endocrine disrupting compounds in U.S. Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, Vol.43, 597-603.
- Berthet, J., Amar-Costesec, A., Dictionnaire de biologie, 2006, Ed. Bruxelles De Boeck, 1034 p.
- Bhaumik, R., Mondal, N.K., Das, B., Roy, P., Pal, K.C., Das, C., Banerjee, A., Datta, J.K., Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Journal of Chemistry*, 2012, Vol.9 (3), 1457-1480.
- Bielinska, A., Contamination of the southern Baltic Sea waters by the residues of selected pharmaceuticals: Method development and field studies, *Mar. Pollut. Bull.*, 2015, Vol.94, 62-71.
- Birch, G.F., Drage, D.S., Thompson, K., Eaglesham, G., Mueller, J.F., Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia, *Mar. Pollut. Bull.*, 2015, Vol.97, 56-66.
- Bisson, M., Rose, M., Dujardin, R., Gardedieu, M., Bailleul, S., Villey, C., Gabarda-Oliva, D., Lambré, C., Quantitative analysis of antineoplastic drug residue in emanations from incineration at 850°C, *European Respiratory Society, Annual Congress, Sweden, 1996*, 7-11th, 221.
- Bisson, M., Strub, M.P., Ferrieres, C., Gabarda-Oliva, D., Characterization by bolt analytical and genotoxicological approaches of the gas effluents and clinkers produced by a specific incinerator for infectious wastes during the incineration of cytostatic drugs, *Toxicol Lett*, 172S, S, 2007, 112-113.
- Boualem, L., Guerroudj, F., Traitement d'eaux chargées en oxytétracycline par adsorption sur les coquilles d'œufs modifiées, *Projet de Fin d'Etudes*, 2018, ENP.
- Bois, L., Ribes, A., Petit-Ramel, M., Grenier-Loustalot, M.F., Experimental study of chromium adsorption on minerals in the presence of phthalic and humic acids, *Journal Chemistry and Ecology*, 2003, Vol. 19(4), 263-273.
- Borecka, M., Siedlewicz, G., Halinski, L.P., Sikora, K., Pazdro, K., Stepnowski, P., Bialk-Bielinska, A., Contamination of the southern Baltic Sea waters by the residues of selected pharmaceuticals: Method development and field studies, *Mar. Pollut. Bull.*, 2015, Vol.94, 62-71.
- Bouguer, P., *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, 1729, Paris, in-12.
- Boxall, A.B.A., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P., Tolls, J., The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems, *Toxicology Letters*, 2002, Vol. 131, 19-28.
- Boxall, A.B.A., Fogg, L.A., Blackwell, P.A., Kay, P., Pemberton, E.J., Croxford, A., *Veterinary medicines in the environment*, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004a, Vol.180, 1-91.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers Jr, L.S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, Vol.69 (11), 2836-2848.
- Brown, K.D., *Pharmaceutically active compounds in residential and hospital effluent municipal wastewater and the RioGrande in Albuquerque, New Mexico*, Water Resources Program, University of New Mexico, 2004, Publication N° WRP-9, 56p.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, Vol.60 (2), 309-319.

Références Bibliographiques

C

- Cabrera- Lafaurie, W.A., Roman, F.R., Hernandez-Maldonado, A.J., Single and multi-component adsorption of salicylic Acid, clofibrac acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic-organic pillared clay fixed beds, *J. Hazard. Mater.*, 2015, Vol. 282, 174-182.
- Calisto, V., Ferreira, C.I.A.,Oliveira, J.A.B.P., Otero, M., Esteves, V.I., Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons, *J. Environ. Manage*, 2015, Vol.152, 83-90.
- Capone, D.G., Weston, D.P., Miller, V., Shoemaker, C., Antibacterial residues in marine sediments and invertebrates following chemotherapy in aquaculture, *Aquaculture*, 1996, Vol. 145, 55-75.
- Cardot, C., Les traitements de l'eau – Procédés physico-chimiques et biologiques. Ed. Ellipses, Technosup, 1999, Paris, 302p.
- Carlsson, C., Johansson, A.K., Alvan, G., Bergman, K., Kuhler, T., Are pharmaceuticals potent environmental pollutants ? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients, *Sci. Total Environ.*, 2006, Vol.364 (1-3), 67-87.
- Carmona, E., Andreu, V., Pico, Y., Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin from waste to drinking water, *Sci. Total Environ.*, 2014, Vol.484, 53-63.
- Chowdhury, S.D., Davis, R.H., Influence of dietary osteolathyrogens on the ultrastructure of shell and membranes of eggs from laying hens, *British poultry Science*, 1995, Vol.36 (4), 575-583.
- Ceçen, F., Aktas, O., Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment, Chapter in the Wiley-VCH book, 2011,388p.
- Celle-Jeanton, H., Schemberg, D., Nabaz, M., Huneau, F., Evaluation of pharmaceuticals in surface water: Reliability of PECs compared to MECs, *Environmental International*, 2014, Vol.73, 10-21.
- Chitour, C. E., Physico-chimie des surfaces, Volume II, Ed. OPU, 1992, Alger, 249p.
- Chitour, C.E., Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide, 2004, Vol 2, OPU, Alger, 496p.
- Chopra, I., Hawkey, P.M., Hilton, M., Tetracycline, molecular and clinical aspects, *J. Antimicrob. Chemotherapy*, 1992, Vol.29, 245-277.
- Chraïbi, S., Moussout, H., Boukhelifi, F., Ahlafi, H., Alami, M., Utilization of Calcined Eggshell Waste as an Adsorbent for the Removal of Phenol from Aqueous Solution, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2016, Vol.6, 132-146.
- Creanga, M.C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, 2007, Institut National Polytechnique de Toulouse, 200p.

D

- Daughton, C.G, Ternes, T.A, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change. *Environmental Health Perspectives*, 1999, Vol. 107, Supplement 6, 907-938.
- De Laat, J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques, modèles sur le charbon actif en grains, Interactions entre le processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de Doctorat 3eme cycle, 1988, Université de Poitiers, 206p.
- Delépée, R., Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole, Thèse de Doctorat, 2003, Université de Nantes, 221p.

Références Bibliographiques

- De Liguoro, M., Cibin, V., Capolongo, F., Halling-Sorensen, B., Montesissa, C., Use of oxytetracyclin and tylosin in intensive calf farming: evaluation of transfer to manure and soil, *Chemosphere*, 2003, Vol. 52, 203-212.
- DellaGreca, M., Iesce, M.R., Isodori, M., Nardelli, A., Previtiera, L., Rubino, M., Photo transformation products of tamoxifen by sunlight in water, Toxicity of the drug and its derivatives on aquatic organisms, *Chemosphere*, 2007, Vol. 67, 1933-1939.
- Dennis, J.E., Xiao, S.Q., Agarwal, M., Fink, D.J., Heuer, A.H., Caplan, A.I., Microstructure of matrix and mineral components of eggshells from white leghorn chickens (*Gallus gallus*), *Journal of morphology*, 1996, Vol. 228 (3), 287-306.
- Desjardins, R., *Le traitement des eaux*, Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, 304p.

E

- Eguchi, K., Nagase H., Ozawa, M., Endoh, Y.S., Goto, K., Hirata, K., Miyamoto, K., Yoshimura, H., Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae, *Chemosphere*, 2004, Vol. 57, 1733-1738.
- El Azzouzi, M., Kinetics of photochemical degradation of imazapyr in aqueous solution, *Fresenius Environmental Bulletin*, 1999, Vol.8(11), 709-717.
- Escola Casa, M., Chhetri, R.K., Ooi, G., Hansen, K.M.S., Litty, K., Christensson, M., Kragelund, C., Andersen, H.R., Bester, K., Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by a hybrid biofilm and activated sludge system (Hybas), *Sci. Total Environ.*, 2015, 530-531: 383-392.

F

- Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A., Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, Vol.399, 251-275.
- Fick, A., Ueber diffusion, *Annalen der physik*, 1855, 59-86.
- Flippin, J.L., Huggett, d., Foran, C.M., Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*, *Aquatic Toxicology*, 2007, Vol.81, 73-78.
- Freundlich, H., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 1906, Vol.57, 385-471.
- Furusawa, T., Smith, J.S., Diffusivities from dynamic adsorption data, *Aiche J.*, 1973, Vol.19, 401-405.

G

- Giuliani, F., Koller, T., Wurgler, F.E., Widmer, R.M., Detection of genotoxic activity in native hospital waste water by the umuC test, *Mutation Research*, 1996, Vol.368, 49-57.
- Gros, M., Petrovic, M., Ginebreda, A., Barcelo, D., Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environ. Int.*, 2010, Vol.36, 15-26.
- Guardabassi, L., Dalsgaard, A., Raffatellu, M., Olsen, J.E., Increase in the prevalence of oxolinic acid resistant *Acinetobacter* spp. observed in a stream receiving the effluent from a freshwater trout farm following the treatment with oxolinic acid-medicated feed, *Aquaculture*, 2000, Vol.188, 205-218.

H

- Haguenoer, J.M., Les résidus de médicaments présentent ils un risque pour la santé publique ?, *Santé Publique*, 2010, Vol.22 (3), 325-342.

Références Bibliographiques

- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H.C., Jorgensen, S.E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment, A review, *Chemosphere*, 1998, Vol. 36(2), 357-393.
- Halling-Sorensen, B., Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming, *Chemosphere*, 2000, Vol. 40, 731–739.
- Hang, P.T., Brindley, G.W., Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII), *Clays and Clay Minerals*, 1970, Vol.18, 203-212.
- Hassan, A.A., Salih-Hassan, Z.A., Methylene blue removal from aqueous solution by adsorption on eggshell bed, *Euphrates journal of agriculture science*, 2013, Vol.5 (2),11-23.
- Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, 2002, Vol. 131 (1-2), 5-17.
- Hignite, C. et Azarnoff, D.L., Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Science*, 1977, Vol.20, 337- 341.
- Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 1999, Vol. 34 (5), 451-465.
- Hosein, I.K., Hill, D.W., Jenkins, L.E., Magee, J.T., Clinical significance of the emergence of bacterial resistance in the hospital environment, *J. Appl. Microbiol.*, 2002, Vol.92, Suppl: 90S-97S.
- Hutson, N.D., Yang, R.T., Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation , *Adsorption*, 1997, Vol. 3, 189-195.

I

- Idder, S., Etat de la contamination des eaux du département de la Dordogne par les résidus de médicaments, Thèse de Doctorat, 2012, Université de Bordeaux, 201p.
- Isodori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtara, L., Rubino, M., Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms, *Sci. Total Environ.*, 2005b, Vol. 346, 87-98.
- IUPAC, Recommendations, *Pure Appl.Chem.*, 1994, Vol.66, 1739p.
- IWW, Pharmaceuticals in the environment: Occurrence, effects, and options for action. Research project funded by the German Federal Environment Agency (UBA) within the Environmental Research Plan No. 3712 65 408, 2014.

J

- Jauberty, L., Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières- Obtention et mise en œuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère, Thèse de Doctorat, 2011, Université de Limoges, 202p.
- Jinhua Tang, G.X., Review on biosorption of heavy metals by activated sludge, *International Conference on Multimedia Technology*, 2011, 4550-4553.
- Jordan, A. et Frank, H., Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HCF/HCFs, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, Vol.33, 522-527.

K

- Karim, K., Gupta, S.K., Biosorption of nitrophenols on anaerobic granular sludge, *Environmental Technology*, 2002, Vol. 23, 1379-1384.
- Karthikeyan, M.G., Blead, W.F., Final project report for occurrence of antibiotics in wastewater effluents and their mobility in soils: A case study for Wisconsin, DNR Project,

Références Bibliographiques

169, Wisconsin department of Natural Resources, Wisconsin Department of Agriculture, Trade and Consumer Protection, 2003,18p.

- Khazri, H., Ghorbel-Abid, I., Kalfat, R., Trabelsi-Ayadi, M., Removal of ibuprofen, naproxen and carmabazépine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics and thermodynamic study, *Appl. Water Sci.*, 2016, Vol.7(6), 3031-3040.
- Kim, P., Park, Y., Ji, K., Seo, J., Lee, S., Choi, K., Kho, Y., Park, J., Effect of chronic exposure to acetaminophen and lincomycin on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa* and potential mechanisms of endocrine disruption, *Chemosphere*, 2012, Vol.89, 10-18.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, A.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S.streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 2002, Vol. 36, 1202-1211.
- Kumar, A., Kumar, S., Gupta, D.V., Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, 2007, Vol.147, 155-166.

L

- Lagergren, S., Zur theory der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kunglika Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, Vol.24(4), 1-39.
- Lambert, J.H., *Photometria, sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae* 547 S., 6 Bl.; 19 cm : 8 gef. Tafeln 1760.
- Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, Vol.40, 1361-1403.
- Larsson, D.G.J., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Pettersson, M., Berg, A.H., Olsson, P.E., Forlin, L., Ethinyloestradiol-an undesired fish contraceptive?, *Aquatic Toxicology*, 1999, Vol.45, 91-97.
- Larsson, D.G.J., *Antibiotics in the environment*, *Ups. J. Med. Sci.*, 2014, Vol.119(2),108-12.
- Lekshmi, M., Ammini, P., Kumar, S., Varela, M.F., *The Food Production Environment and the Development of Antimicrobial Resistance in Human Pathogens of Animal Origin*, *Microorganisms*, 2017, Vol.5(1).
- Lemaire, E.F., *Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5: influence de la transition de phase monoclinique-orthorhombique du matériau poreux sur le processus d'adsorption*, Thèse de Doctorat en chimie physique, 2004, Université de Dijon, 198p.
- Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E., Stuetz, R.M., Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, *Water Res.*, 2010, Vol. 44(15), 4295-323.
- LeVan, M. D., Carta, G., Yon, C. M., *Adsorption and ion exchange*, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7th Edition, Chap.16, 1997, McGraw-Hill, Inc., 2641p.
- Sun, L.M., Meunier, F., Brodu, N., Manero, M.H., *Adsorption Aspects théoriques*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2016.
- Li, X., Zheng, W., Kelly, W.R., Occurrence and removal of pharmaceutical and hormone contaminants in rural wastewater treatment lagoons, *Sci. Total Environ.*, 2013, 445-446, 22-28.
- Lindberg, R., Jarnheimer, P.A., Olsen, B., Johansson, M., Tysklind, M., Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards, *Chemosphere*, 2004, Vol.57, 1479-1488.

Références Bibliographiques

- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimavicinte, E., Contini, S., Bidoglio, G., EU- wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environ. Pollut.*, 2009, Vol.157, 561-568.
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.P., Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants, *SCI. Total Environ.*, 2015, 518-519, 562-573.

M

- Marczewska, D., Marczewski, A., A general model for adsorption of organic solutes from dilute aqueous solutions on heterogeneous solids: Application for prediction of multisolute adsorption, *Langmuir*, 1997, Vol.13(5), 1245-1250.
- Marquardt, D.W., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 1963, Vol. 11(2), 431-441.
- Masoud Riazi, A.R.K., Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, Vol. 301, 493-503.
- McEneff, G., Barron L., Kelleber, B., Paull, B., Quinn, B., A year-long study of the spatial occurrence and relative distribution of pharmaceutical residues in sewage effluent, receiving marine waters and marine bivalves, *Sci. Total Environ.*, 2014, 476-477, 317-326.
- McKay, G., Blair, H.S., Gardner, J., The adsorption of dyes in chitin.III. Intraparticle diffusion processes, *J. Applied Polymer Science*, 1983, Vol.28 (5), 1767-1778.
- Mc Kinney, R.E., O'Brien, W.J., Activated sludge: Basic Design Concepts, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1968, 1831-1843.
- Mekaoui M., Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat d'Etat, 2001, Université Mohamed V, Faculté des Sciences de Rabat, 162p.
- Metcalfe, C., Mia, X.S., Hua, W., Letcher, R., Servos, M., Pharmaceuticals in the Canadian environment, 67-90, In : Kummerer,K., 2004, *Pharmaceuticals in the environment, sources, fate, effects and risks*, Springer, Second Edition, Berlin, Germany, 2004, 527p.
- Mishra, V., Tadepalli, S., Biosorption of toxic heavy metals on sawdust, *Clean- Soil, Air, Water*, 2015, Vol. 43, 360-367.
- Moreno-Gonzales, R., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Barcelo,D., Leon, V.M., Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediment from a Mediterranean coastal lagoon (SE Spain), *Environ. Res.*, 2015, Vol.138, 326-344.

N

- Nys, Y.,Zawadzki, J., Gautron, J., Mills, A.D., Whitening of brown-shelled eggs: mineral composition of uterine fluid and rate of protoporphyrin deposition, *Poultry Science*, 1991,Vol. 70(5), 1236-1245.
- Nys, Y., La coquille d'œuf : un biomatériau composite, *Pour la science*, 2001, N°289, 112p.
- Nys, Y., Gautron, J., Garcia-Ruiz, J.M., Hincke, M.T., Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins, *Comptes Rendus Palevol* 2004,Vol. 3, 549-562.
- Nys, Y., Hincke, M.T., Hernandez-Hernandez, A., Rodriguez- Navarro, A.B., Gomez-Morales, J., Jonchere, V., Garcia-Ruiz, J.M., Gautron, J., Structure, propriétés et minéralisation de la coquille de l'œuf: rôle de la matrice organique dans le contrôle de sa fabrication, *INRA, Prod. Anim.*, 2010, Vol. 23(1), 12p.

Références Bibliographiques

O

- Ona-Nguema, G., Roose-Amsaleg, C., Paolozzi, L., Liebart, J.C., Bauda, P., Bodilis, J., Dussurget, O., Forterre, P., Gutierrez, C., Latifi, A., Microbiologie, 2015, Ed. DUNOD, Paris.

P

- Paing, J., Guilbert, A., Gagnon, V., Chazarene, F., Effect of climate , wastewater composition, loading rates, system age and design on performances of French vertical flow constructed wetlands: A survey based on 169 full scale systems, Spec. Issue 5th Int. Symp. Wetl. Pollut. Dyn. Control, 2015, Vol.80,46-52.
- Panagiotou, E., Kafa, N., Koutsokeras, L., Kouis, P., Nikolaou, P., Constantinides, G., Vyrides, I., Turning calcined waste eggshells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water, Journal of Cleaner Production, 2018, Vol.178, 419-428.
- Park, H.J., Jeong S.W., Yang, J.K., Kim, B.G., Lee, S.M., Removal of heavy metals using waste eggshell, Journal of Environmental Sciences, 2007, Vol.19, 1436-1441.
- Pépin, J.M., Impacts éco toxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, Centre Universitaire de Formation en Environnement, 2006, Université de Sherbrooke, 55p.
- Popiel, W.J., Cours de chimie des surfaces , 1967, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- Prigent, S., Belbeze, G., Paing, J., Andres, Y., Voisin, J., Chazarenc, F., Biological characterization and treatment performances of a compact vertical flow constructed wetland with the use of expanded schist, Ecol. Eng., 2013, Vol.52, 12-18.
- Puyt, J-D., et Guérin-Faubleé, V., Médicaments anti-infectieux en médecine vétérinaire, Bases de l'antibiothérapie, 2006, 1-27.

Q

- Quina, M.J., Soares, M.A.R., Quinta-Ferreira, R., Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource, Resources, Conservation and Recycling, 2017, Vol. 123, 176-186.

R

- Raboll, M., Spliid, N., Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil, Chemosphere, 2000, Vol.40, 715-722.
- Rachidi, M.H., Bahja, K., Zrineh, A., Hamad, M., Zaydoun, S., Ferhat, M., Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques , J. Chim. Phys., 1999, Vol. 96 (4), 706-724.
- Rakic, V., Rac, V., Krmar, M., Otman, O., Auroux, A., The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons, J. Hazard. Mater., 2015, Vol.282, 141-149.
- Rattier, M., Reungoat, J., Keller, J., Gernjak, W., Removal of micropollutants during tertiary wastewater treatment by biofiltration: Role of nitrifiers and removal mechanisms, Water Res., 2014, Vol.54, 89-99.

Références Bibliographiques

S

- Sablayrollesw, J., De l'ultraviolet à l'infrarouge : caractérisation spectroscopique de matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent, Thèse de Doctorat, 2006, Université Bordeaux1, 181p.
- Sandres, J., Les exportations de médicaments dans les pays émergents: Complexité réglementaire de l'enregistrement et du cycle de vie, Thèse de Doctorat en Pharmacie, 2017, Bordeaux, 91p.
- Sarvinder-Singh, T., Pan, K.K., Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina , Separation and Purification Technology, 2004, Vol. 36, N°2, 139-147.
- Schaafsma, A., Pakan, I., Hofstede, G.J., Muskiet, F.A., Van Der Veer, E., De Vries, P.J., Mineral, amino acid, and hormonal composition of chicken eggshell powder and the evaluation of its use in human nutrition, Poult Sci., 2000, Vol.79 (12),1833-1838.
- Schnell, S., Bols, N.C., Barata, C., Porte, C., Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1, Aquatic Toxicology, 2009, Vol.93, 244-252.
- Sen, A., Pereira, H., Olivella, M.A., Villaescusa, I., Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent, International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, Vol. 12, 391-404.
- Sethupathi, S., Yap, C.K., Leong, L.K., Yamuna, M., Mohamed Jaber, K.B., Nurshasabila, I., Preliminary study of sulfur dioxide removal using calcined egg shell, Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2017, Vol. 21 (3), 719 – 725.
- Silva, A.R.R., Cardoso, D.N., Cruz, A., Lourenço, J., Mendo, S., Soares, A.M.V.M., Loureiro, S., Ecotoxicity and genotoxicity of a binary combination of triclosan and carbendazim to *Daphnia magna*, Ecotoxicol. Environ. Saf., 2015, Vol.115, 279-290.
- Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, Separation and Purification Technology, 2004, Vol. 40, 309-315.
- Simazaki, D., Kubota, R., Suzuki, T., Akiba, M., Nishimura, T., Kunikane, S., Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health, Water Res., 2015, Vol.76, 187-200.
- Singer, A.C., Shaw, H., Rhodes, V., Hart, A., Review of Antimicrobial Resistance in the Environment and Its Relevance to Environmental Regulators, Front Microbiol., 2016, Vol.7,1728 p.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the determination of Surface Area and Porosity, Pure Appl. Chem., 1985, Vol.57, 603-619.
- Slasli, M.A., Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, 2002, Faculté des Sciences, Université de Neuchâtel, 156p.
- Slimani, R., El Ouahabi, I., Abidi, F., El Haddad, M., Regti, A., Laamari, M.R., El Antri, S., Lazar, S., Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: Thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis, Journal of the Taiwan of Chemical Engineers, 2013, Vol.45(4), 1578-1587.
- Snoeyink, V. L., Summers, R. S. , Adsorption of Organic Compounds, Chap. 13 in R. D. Letterman, ed., Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies ,5th ed., AWWA , 1999, McGraw-Hill, New York.

Références Bibliographiques

- Soares, M.A.R., Quina, M.M.J., Quinta-Ferreira, R.M., , Co-composting of eggshell waste in self-heating reactors: Monitoring and end product quality, *Bioresour. Technol.* 2013, Vol.148, 293–301.
- Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.T., Efficiency of conventional drinking water treatment process in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Sci. Total Environ.*, 2007, Vol.377, 255-272.
- Stemberger, B.M.WJ, Leach, R.M., Microscopic study of initial-stages of egg-shell calcification, *Poultry Science*, 1977, Vol. 56(2), 537-543.
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Huang, L., Yao, F., Xu, X., Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 521-527.

T

- Taggart, M.A., Cuthbert, R., Das, D., Sashikumar, C., Pain, D.J., Green, R.E., Feltrer, Y., Shultz, S., Cunningham, A.A., Meharg, A.A., Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines, *Environ., Pollut.*, 2007, Vol.147, 60-65.
- Tambourin, P., Genopole, *Biotechnologie et médicaments du futur*, 1998, Paris, France.
- Temkin, M.I., Pyzhev, V., Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst, *Acta Phy. Chem, URSS*, 1940, Vol.12, 327-356.
- Ternes, T.A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, 1998, Vol.32, (11), 3245-3260.
- Togola, A., Budzinski, H., Multi residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples, *J. Chromatogr.*, A1177, 2008, 150-158.
- Thurman, E.M., Dietze, J.E., Scribner, E.A., Occurrence of antibiotics in water from fish hatcheries, USGS, , 2002, Fact Sheet, 120-02.
- Tran, V.S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., Zhang, X., Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water, *Bioresource Technology*, 2015, Vol. 182, 353-363.

V

- Van Coillie, R., Analyse de risques éco toxicologiques (ENV-789). Recueil de notes. Cours d'analyse de risques écotoxicologiques, Centre de formation universitaire en environnement, 2005, Université de Sherbrooke, 292p.
- Vermeulen, T., Theory for irreversible and constant- pattern solid diffusion, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, Vol.45(8), 1664-1670.
- Vicens, Q., Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides, Thèse de Doctorat, 2002, Université Louis Pasteur , Strasbourg, 187p.
- Von der Emde, W., Aspects of the high rate activated sludge process, *Adv. Biol. Waste Treat.*, 1963, 99p.
- Vulliet, E., Cren-Olive, C., Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption, *Environ. Pollut.*, 2011, Vol.159, 2929-2934.

Références Bibliographiques

W

- Wang, J., Chen, C., Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresource Technology*, 2014, Vol. 160, 129- 141.
- Webb, S., A data bases perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals. *Aquatic risk characterization* . In: Kummerer, K. (Ed.), first edition, *Pharmaceuticals in the environment, Sources, fate, effects and risks*, Springer-Verlag, 2001, Berlin, 205-219.
- Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption carbone from solutions, *Journal Sanitary Engeneering Division Proceedings, American Society of Civil Engineers*, 1963, Vol. 89, 31-60.
- Weng, C.H., Adsorption Characteristics of New Coccine Dye on to Sludge Ash, *Adsorption Sci. Technol.*, 2002, Vol.20 (7) 669–681.

Y

- Yang, R.T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons Inc., 2003, USA, 410p.
- Yeddou, N., Bensmaili, A., Equilibrium and kinetic modeling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature, *Desalination*, 2007, Vol. 206 (1-3), 127–134.
- Yedla, S., Dikshit, A.K., *Abatement of pesticide pollution: removal of organo-chlorine pesticide from water environment*, Narosa Publishing House, 2005, 119p.

Z

- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*, 2000, Vol.355, 1789-1790.
- Zulfikar, M.A., Mariske, E.D., Djajanti, S.D., Adsorption of lignosulfonate compounds using powdered eggshell, *Songklanakar J. Sci. Technol.*, 2012, Vol.34 (3), 309-316.
- Zulfikar, M.A., Setiyanto, H., Adsorption of Congo red from aqueous solution using powdered eggshell, *International Journal of Chem. Tech. Research*, 2013, Vol. 5 (4), 1532-1540.