

République de Côte d'Ivoire

UNIVERSITE NANGUI ABROGOUA



ufr-SGE

Sciences et Gestion de l'Environnement

N° CE: CI0213036551

NOM: YÉO

PRÉNOMS : Katchéné Marie-Mireille

Laboratoire des Sciences de l'Environnement

JURY

Président : Dr. CISSÉ Moussa

Maitre de Conférences, Université Nangui Abrogoua

Superviseur : Prof. TRAORÉ Karim Sory

Professeur titulaire, Université Nangui Abrogoua

Encadreur: Dr. SORO Donafologo Baba

Maitre-Assistant, Université Nangui Abrogoua

Examineur : Dr. MÉITÉ Ladj

Maitre de Conférences, Université Nangui Abrogoua

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire pour l'obtention du diplôme

de :

MASTER EN SCIENCES ET GESTION DE
L'ENVIRONNEMENT

Option :

Chimie – Santé et Environnement

THEME:

ÉLIMINATION DES RÉSIDUS
PHARMACEUTIQUES DU MILIEU
AQUEUX PAR ADSORPTION SUR UNE
ARGILE LOCALE : APPLICATION SUR
LA CIPROFLOXACINE

Soutenu le : 29/11/2017

TABLE DES MATIERES

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS.....	ii
LISTE DES FIGURES	iii
LISTES DES TABLEAUX	iv
SIGLES ET ABREVIATIONS.....	v
RESUME	vi
INTRODUCTION	1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I. GENERALITES SUR LES ANTIBIOTIQUES.....	5
I.1. Mode d'action des antibiotiques.....	5
I.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement	5
I.3. Fluoroquinolones	6
I.3.1. Ciprofloxacine	7
I.3.1.1. Espèces ioniques de la ciprofloxacine	8
I.3.1.2. Toxicité.....	8
II. GENERALITES SUR LES ARGILES	9
II.1. Origine des argiles.....	9
II.2. Structures et classification des argiles.....	9
II.3. Propriétés des argiles.....	10
II.3.1. Charge des surfaces argileuses	10
II.3.2. Capacité d'échange cationique (CEC)	11
II.3.3. Surface spécifique	11
III. GENERALITES SUR L' ADSORPTION.....	12
III.1. Définition de l'adsorption	12
III.2. Types d'adsorption.....	12
III.2.1. Physisorption (adsorption physique).....	12
III.2.2. Chimisorption (adsorption chimique)	12
III.3. Isothermes d'adsorption.....	13

III.3.1. Isotherme de Langmuir	13
III.3.2. Isotherme de Freundlich	14
III.3.3. Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER).....	14
III.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	15
III.5. Cinétique d'adsorption.....	15
III.5.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	15
III.5.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre	16
III.6. Applications de l'adsorption.....	16
MATERIEL ET METHODES.....	18
I. Matériel.....	19
I.1. Réactifs et solvants	19
1.2. Matériel de laboratoire	19
I.3. Adsorbant utilisé.....	19
II. Méthodes	20
II.1. Préparation de l'argile	20
II.1.1. Broyage et tamisage	20
II.1.2. Confection des billes	21
II.2. Caractérisation de l'argile	22
II.2.1. Taux d'humidité de l'argile.....	22
II.2.2. pH du point de zéro charge (PZC)	22
II.2.3. Surface spécifique	22
II.3. Préparation des solutions de ciprofloxacine.....	23
II.4. Spectre d'absorption de la ciprofloxacine	23
II.5. Tests d'adsorption	23
II.5.1. Effet du temps de contact	23
II.5.2. Influence de la masse de l'argile	23
II.5.3. Influence de la concentration initiale du polluant	24
II.5.4. Influence du pH de la solution	24
II.6. Analyse chromatographique.....	24

Table des matières

II.6.1. Taux d'adsorption	25
II.6.2 Quantité de ciprofloxacine adsorbée	25
RESULTATS ET DISCUSSION	26
I. Caractérisation de l'argile.....	27
II. Conditions d'analyse de la ciprofloxacine	27
II.1. Spectre d'absorption de la ciprofloxacine.....	27
II.2. Etalonnage de l'appareil.....	28
III. Adsorption de la ciprofloxacine.....	28
II.1. Effet du temps de contact	28
II.2. Influence de la masse d'argile	29
II.3. Influence de la concentration initiale de polluant	30
II.4. Influence du pH.....	31
III. Etude cinétique.....	33
CONCLUSION.....	35
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	37

DEDICACE

À toi mon essentiel...

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE) de l'UFR des Sciences et Gestion de l'Environnement (SGE) à l'Université Nangui Abrogoua.

Je suis reconnaissante à Dieu de m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé.

Je tiens à exprimer, ma profonde gratitude au Professeur TRAORE Karim Sory, Professeur Titulaire, pour avoir accepté de superviser ce travail. Merci Professeur pour votre disponibilité à conduire ce travail et votre rigueur morale et intellectuelle.

Je remercie le Professeur DEMBELE Ardjouma, Professeur Titulaire, Directeur du Laboratoire National d'Appui au Développement Agricole (LANADA), pour m'avoir permis d'effectuer certaines analyses au sein de son laboratoire.

J'adresse mes vifs remerciements à:

- Docteur SORO Donafologo Baba, Maître-Assistant, pour avoir assuré l'encadrement scientifique de ce mémoire, pour sa rigueur dans le travail et surtout pour tous les efforts qu'il a consentis pour mener ce travail à terme.
- Docteur MEITE Ladji et Docteur ABOUA Narcisse, respectivement Maître de Conférences et Maître-Assistant, pour leurs critiques et apports constructifs à ce travail.
- Docteur GNONSORO Urbain, responsable technique du Laboratoire Central d'Agrochimie et d'Ecotoxicologie (LCAE), ainsi qu'à toute son équipe pour leur disponibilité.
- L'Association Africaine de l'Eau (AAE) en partenariat avec l'USAID, pour avoir financé ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier N'GUETTIA Kossonou Roland pour son aide, sa disponibilité et son apport constructif tout au long de ce travail et KPAN KPAN Kouakou Gains pour sa disponibilité.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tous les doctorants et tous mes amis du laboratoire pour leur disponibilité et leur soutien ; ainsi qu'à tous ceux de la promotion Master 2 SGE 2016-2017.

Je termine ce chapitre de remerciements avec une pensée pour la famille YEO pour ses prières, son affection et son assistance permanente à l'égard de ma personne.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Différentes sources de contamination des eaux par les médicaments.....	6
Figure 2 : Structure chimique générale des fluoroquinolones	7
Figure 3 : Différentes formes ioniques de la ciprofloxacine.....	8
Figure 4 : Schématisation d'un feuillet, d'une couche, et d'un plan d'atomes.....	9
Figure 5 : Feuillet d'argile de type 1:1	10
Figure 6 : Feuillet d'argile de type 2:1.....	10
Figure 7 : (a) : Mortier en porcelaine ; (b) : Tamis électrique de marque <i>RETSCH</i>	20
Figure 8 : Fraction de poudre d'argile < 125 µm.....	20
Figure 9 : Billes d'argile	21
Figure 10 : (a) : Four de marque <i>Nabertherm</i> ; (b) : Billes cuites au four à 550 °C.....	21
Figure 11 : Spectre UV de la ciprofloxacine.....	27
Figure 12 : Courbe d'étalonnage de la ciprofloxacine.....	28
Figure 13 : Influence du temps de contact sur l'adsorption de la ciprofloxacine	29
Figure 14 : Effet de la masse d'argile sur l'adsorption de la ciprofloxacine	30
Figure 15 : Effet de la concentration initiale en ciprofloxacine.....	31
Figure 16 : Effet du pH sur l'adsorption de la ciprofloxacine	32
Figure 17 : Cinétique du pseudo premier ordre	33
Figure 18 : Cinétique du pseudo second ordre.....	33

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I : Propriétés physico-chimiques de la ciprofloxacine 7

Tableau II : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 13

Tableau III : Matériel d'étude 19

Tableau IV : Conditions d'analyse de la ciprofloxacine par CLHP/UV 24

Tableau V : Paramètres physico-chimiques de l'argile 27

Tableau VI : Paramètres caractéristiques des cinétiques 34

SIGLES ET ABREVIATIONS

ADN	: Acide Désoxyribonucléique
BET	: Brunauer, Emmett et Teller
CIP	: Ciprofloxacine
CLHP	: Chromatographie Liquide Haute Performance
IR	: Infrarouge
LANADA	: Laboratoire National d'Appui au Développement Agricole
LCAE	: Laboratoire Central d'Agrochimie et d'Acotoxicologie
pH	: Potentiel Hydrogène
PNEC	: Predicted No Effect Concentration
PZC	: Point de Zéro Charge
UV	: Ultraviolet

RESUME

Cette étude a pour objectif d'éliminer la ciprofloxacine du milieu aqueux par une argile locale, qui est un matériau naturel disponible et abondant. Des billes d'argiles ont été confectionnées et calcinées à 550 °C pour les rendre résistantes à l'eau. L'argile a subi certains tests de caractérisation avant d'être utilisée pour l'adsorption. Le spectre d'absorption de la ciprofloxacine a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible. Des tests d'adsorption ont été effectués pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres tels que le temps d'équilibre, la masse d'argile, la concentration initiale de ciprofloxacine et le pH de la solution. Un chromatographe liquide haute performance équipé d'un détecteur UV/visible a été utilisé pour suivre les concentrations résiduelles de ciprofloxacine dans les solutions. Les résultats ont montré que la ciprofloxacine s'adsorbe facilement sur la surface de l'argile avec un taux d'adsorption supérieur à 95 %, et une cinétique d'adsorption qui obéit à celle de pseudo second ordre.

Mots clés : Ciprofloxacine, argile, adsorption, milieu aqueux, cinétique.

INTRODUCTION

Les produits pharmaceutiques considérés comme des polluants émergents, constituent un nouveau sujet de préoccupation dans le domaine de l'eau. En effet, les études menées au cours de ces dernières années ont montré la présence de ces micropolluants dans les milieux aquatiques, y compris, dans certains cas, dans les eaux de boisson (**Ashfaq et al., 2016**). La nécessité de protéger les ressources en eau contre toute forme de pollution pouvant avoir un impact à court, moyen ou long terme sur l'environnement et les êtres vivants, est donc une question importante (**Roma et al., 2011**). Parmi ces contaminants, les antibiotiques constituent une menace pour la santé des organismes aquatiques et de l'homme, malgré leur présence à de très faibles concentrations (de l'ordre de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L) dans l'environnement (**Raffaella et al., 2015**).

En Côte d'Ivoire, les ressources en eau sont également exposées à ce type de micropolluants. En effet, ces résidus d'antibiotiques utilisés chaque jour dans les centres de santé et dans les ménages pour des traitements curatifs ou préventifs, sont entraînés directement vers les eaux de surface par les effluents provenant de ces activités anthropiques (hôpitaux, ménages, industries et agricultures) sans que ceux-ci ne soient traités au préalable (**Dongo et al., 2008**). Les travaux de **Dalogo (2008)** et **Kouadio (2011)**, effectués sur les eaux de surface de la ville d'Abidjan, ont permis de mettre en évidence la présence de résidus d'antibiotiques tel que la ciprofloxacine avec des concentrations allant de 0,025 à 3,668 $\mu\text{g/L}$. La présence de ces résidus dans le milieu aquatique pourrait entraîner des effets néfastes sur la santé humaine et des animaux tels que les troubles au niveau de la croissance et de la reproduction, ainsi que l'apparition de résistance bactérienne (**Prutthiwanasan et al., 2016**). Il est donc primordial d'éliminer cette molécule des eaux.

Plusieurs méthodes de traitement telles que l'adsorption (**Wang et al., 2016**), l'oxydation chimique (**Mehrjoui et al., 2014**), la photolyse et la photocatalyse (**Li et al., 2012**), la biodégradation (**Vasquez et al., 2013**) sont couramment appliquées pour l'élimination de ces antibiotiques toxiques de l'environnement aquatique. Parmi ces méthodes, l'adsorption est largement utilisée en raison de la simplicité d'utilisation, l'élimination plus rapide des polluants, et la relative facilité de mise en œuvre sur le terrain. De nombreuses études ont porté sur l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le charbon actif, l'argile, la zéolite, la silice mésoporeuse et des nanotubes de carbone (**Maraschi et al., 2014, Liang et al., 2016, Sturini et al., 2016, Yu et al., 2016, Teeba et al., 2017**).

L'argile étant un adsorbant naturel connu pour son caractère hydrophile, présente donc un intérêt dans le traitement des eaux contaminées. Ceci est justifié par l'abondance et la disponibilité de ce matériau, l'importance de la surface développée ainsi que la présence de

charges négatives sur la surface, et par la possibilité d'échange des cations (Sylla, 2004 ; Ayari *et al.*, 2004).

C'est pourquoi, l'objectif de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption de la ciprofloxacine sur des matériaux argileux disponibles et abondants. De façon spécifique, il s'agira de caractériser le matériau argileux, de déterminer la cinétique d'adsorption de la ciprofloxacine et de mettre en évidence l'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale du polluant, la masse initiale de l'argile et le pH sur la cinétique d'adsorption.

Le présent mémoire est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique qui concerne les généralités sur les antibiotiques, les argiles et l'adsorption. Le second chapitre présente le matériel et les méthodes expérimentales utilisés. Le troisième chapitre enfin concerne les résultats et discussion. Une conclusion achèvera ce travail.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES ANTIBIOTIQUES

Les antibiotiques (du grec anti: contre et bios: vie) sont des substances chimiques qui, administrées à un organisme, peuvent bloquer la croissance de microorganismes en son sein ou même les détruire sans intoxiquer l'hôte. Les antibiotiques sont un groupe important de produits pharmaceutiques et présentent plusieurs critères de classification. On peut les classer en fonction de l'origine, de la nature chimique, du mode d'action ou du spectre d'action. Ainsi, du point de vue de la nature chimique, on subdivise les antibiotiques en plusieurs grandes familles qui sont (Yala *et al.*, 2001):

- Les bêta-lactames (pénicilline, céphalosporine,...) ;
- Les aminosides ;
- Les sulfamides ;
- Les chloramphénicols ;
- Les macrolides ;
- Les polypeptides (vancomycines, teicoplanines,...) ;
- Les streptogamines (synergistines) ;
- Les rifamycines ;
- Les fluoroquinolones (ciprofloxacine, ofloxacine...) ;
- Les tétracyclines ;
- Les antituberculeux.

I.1. Mode d'action des antibiotiques

Certains antibiotiques attaquent soit la paroi soit la membrane cellulaire alors que d'autres inhibent la synthèse des acides nucléiques et des protéines. Ainsi, on distingue les antibiotiques bactériostatiques et les bactéricides.

- **Les antibiotiques bactériostatiques** inhibent uniquement la croissance des microorganismes. L'induction d'une réponse immunitaire est donc nécessaire pour éliminer l'agent pathogène.
- **Les antibiotiques bactéricides** détruisent les microorganismes et peuvent être utilisés même quand le patient est immuno-déficient (Yala *et al.*, 2001).

I.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement

Les antibiotiques représentent une classe importante parmi les contaminants de l'environnement. En effet, la consommation d'antibiotiques de ces dernières années est de

l'ordre de 10^5 à 2.10^5 tonnes par an. Ces molécules biologiquement actives sont dégradées partiellement par l'organisme après administration par l'homme. Elles se retrouvent donc dans le milieu aquatique, via les effluents domestiques, avec des concentrations de l'ordre du nanogramme par litre (ng/L) et parfois supérieures à 50 microgrammes par litre ($\mu\text{g/L}$) (**Roma et al., 2011**).

Les principales sources de contamination des eaux de surface par les antibiotiques sont : les effluents d'hôpitaux, des industries pharmaceutiques (**Dunn et al., 2004**).

Egalement, les études de **Carlson et al. (2004)** ont montré que les résidus vétérinaires peuvent contaminer les eaux de surface et les eaux souterraines par percolation des excréments animaliers (lors des pâtures) et par épandage des lisiers agricoles.

Du fait de leur toxicité, la présence des antibiotiques dans l'environnement entraîne des effets délétères sur les organismes aquatiques tels que des troubles de la croissance et de la reproduction (**Zuccato et al., 2010**). La figure 1 résume les différents modes d'entrée des médicaments dans les eaux.

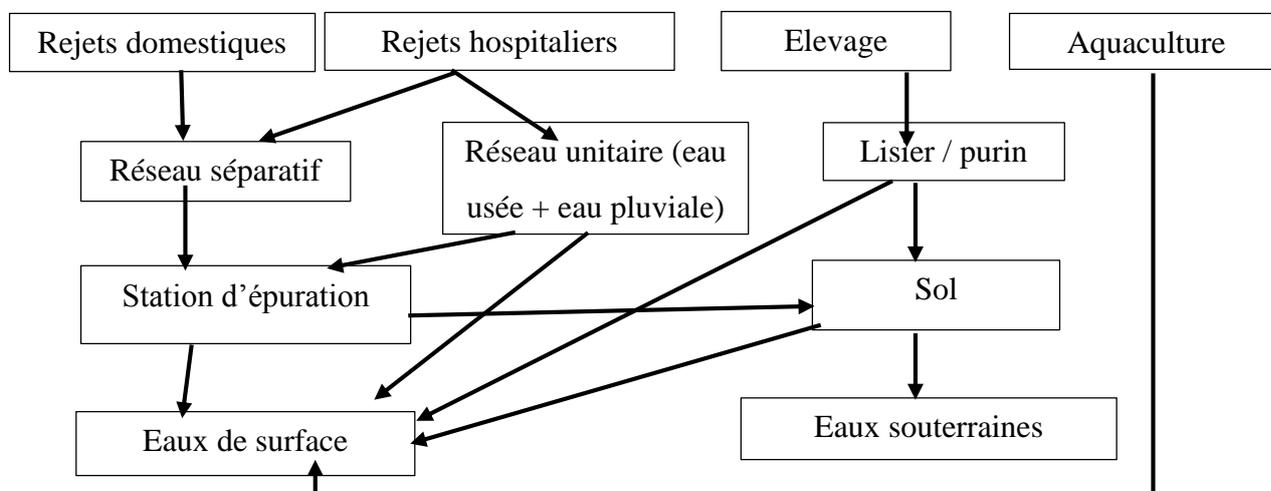


Figure 1 : Différentes sources de contamination des eaux par les médicaments (**Bregand et al., 2009**)

I.3. Fluoroquinolones

Les fluoroquinolones, sous-groupe d'antibiotiques important, sont des antibiotiques bactéricides, qui inhibent la synthèse de l'Acide Désoxyribonucléique (ADN) de la bactérie en empêchant sa réplication et sa transcription (**Saad, 2013**).

La structure chimique des fluoroquinolones comporte une fonction cétone (C=O) et une fonction acide (COOH), qui ont une grande tendance à piéger les ions divalents comme les ions Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} . Ces molécules ont un large spectre antibactérien. C'est pourquoi ils ont trouvé une large application en médecine humaine et vétérinaire (**Picó et al., 2007**). La figure 2 suivante présente la structure chimique générale des fluoroquinolones.

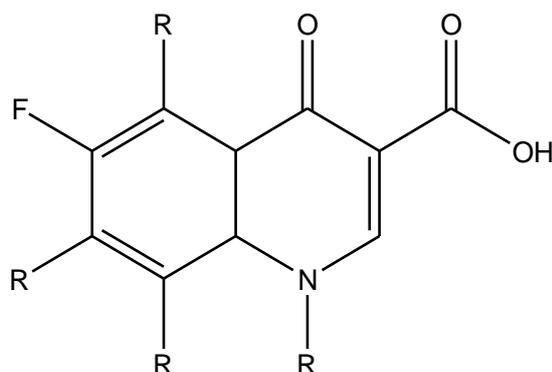


Figure 2 : Structure chimique générale des fluoroquinolones

I.3.1. Ciprofloxacine

La ciprofloxacine (CIP) est un antibiotique de seconde génération faisant partie de la famille des fluoroquinolones. C'est l'un des antibiotiques les plus prescrits dans le monde grâce à son large spectre d'application et son efficacité sur les bactéries Gram-positives et Gram-négatives (**Wu et al., 2010**). La ciprofloxacine neutralise les enzymes bactériennes de réplication empêchant ainsi toutes multiplications cellulaires. Elle est couramment utilisée en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des infections urinaires, respiratoires, et gastro-intestinales (**Mater, 2014**). Les caractéristiques physiques et chimiques de la ciprofloxacine sont représentées dans le tableau I suivant.

Tableau I : Propriétés physico-chimiques de la ciprofloxacine (**Lin et al., 2004**)

Nomenclature	Acide 1-cyclopropyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinolonecarboxylique
Formule	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Structure chimique	
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	331,30
Propriétés acido-basiques	$pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 8,95$
Solubilité dans l'eau ($mg \cdot mL^{-1}$)	1,3 (à 25°C)
PNEC ($\mu g \cdot L^{-1}$)	0,5

I.3.1.1. Espèces ioniques de la ciprofloxacine

Les espèces ioniques de la ciprofloxacine sont fonction du pH du milieu. En milieu acide, la ciprofloxacine perd un électron et la forme cationique prédomine. Lorsque le pH varie entre $5,5 < \text{pH} < 7,7$; c'est la forme zwitterionique de la ciprofloxacine qui prédomine. Dans le milieu basique, la ciprofloxacine gagne un électron et la forme anionique est prédominante. La figure 3 montre les différentes formes de la ciprofloxacine en fonction du pH. Il est donc important d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption de cette molécule (**Wu et al., 2010**).

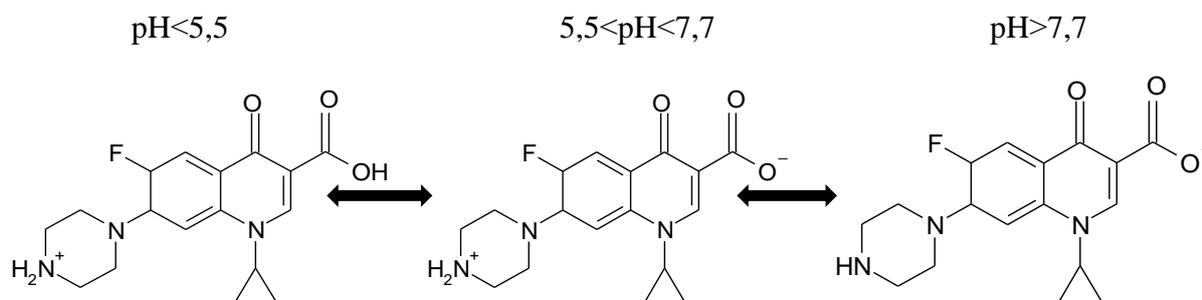


Figure 3: Différentes formes ioniques de la ciprofloxacine (**Avisar et al., 2010**)

I.3.1.2. Toxicité

Les antibiotiques dans le milieu aquatique sont source de deux problèmes majeurs à savoir la toxicité éventuelle de ces substances par rapport aux organismes aquatiques et aux êtres humains via l'eau potable et la possible apparition de bactéries pathogènes antibiorésistantes (**Stalder et al., 2012**).

Dans ses travaux, **Mater (2014)** a montré que le vibron fischeri présentait une toxicité aigüe à la ciprofloxacine (100 µg/L). Une toxicité chronique a été également observée sur la croissance de lentilles d'eau *Lemna minor*. En effet, une exposition des lentilles d'eau à 10 ng/L de CIP inhibe la croissance de 10 % et cette inhibition peut s'élever à 60 % lors d'une exposition à 100 µg/L. Ce même auteur a également démontré que l'exposition des cellules hépatiques HepG2 à une dose de 10 ng/L de ciprofloxacine réduit significativement la viabilité et le mélange de CIP et de tamoxifène entraînait une toxicité importante sur la viabilité des cellules mammaires MCF-7.

Des études menées par **Halling-Sorensen et al. (2000)** sur les effets de trois molécules d'antibiotique sur le milieu aquatique montrent également la toxicité élevée de la ciprofloxacine sur une cyanobactérie (*Microcystis aeruginosa*). Les travaux de **Richards et al. (2003)** et **Robinson et al. (2004)** ont également mis en évidence une toxicité de la molécule vis-à-vis des poissons, du phytoplancton et des crustacés à des concentrations allant de 10 µg/L à 100 µg/L.

II. GENERALITES SUR LES ARGILES

II.1. Origine des argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires de très petites tailles telles que les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2 μm). Ces particules appelées minéraux argileux sont responsables des propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption (Mouaziz, 2012).

II.2. Structures et classification des argiles

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets d'où leur appellation phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches (Mrad, 2005).

- Une couche tétraédrique (couche T) dont chaque tétraèdre est composé d'un atome de silicium central lié à quatre atomes d'oxygène (Figure 4). Chaque groupement est lié au tétraèdre voisin en partageant trois angles (les atomes d'oxygène liés aux tétraèdres voisins en partageant trois) pour former une figure hexagonale bidimensionnelle infinie. L'épaisseur de la couche tétraédrique est environ 3,4 Å.
- Une couche octaédrique (couche O) dont chaque octaèdre est constitué d'un cation au centre (généralement Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) entouré de six ligands (O, OH). Les octaèdres sont connectés entre eux en partageant des côtés pour former une couche de symétrie hexagonale ou pseudo hexagonale.

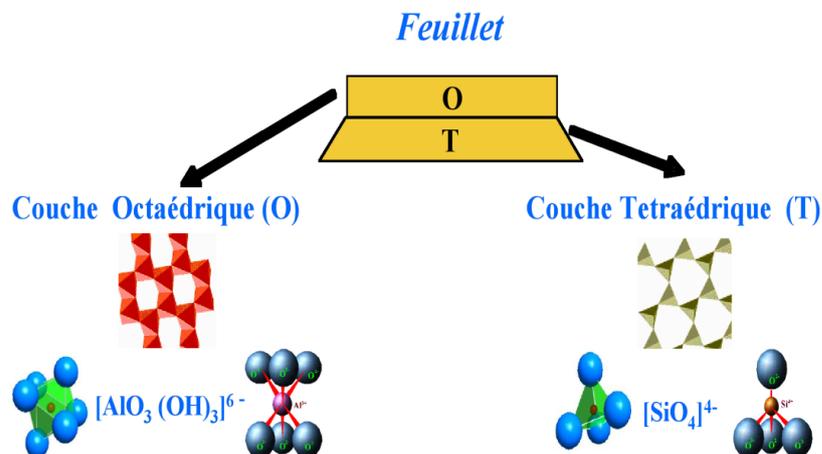


Figure 4 : Schématisation d'un feuillet, d'une couche, et d'un plan d'atomes (Hakkoum, 2010)

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi trois groupes (**Mouaziz, 2012**) :

- **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 5). Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. C'est la famille des kaolinites.



Figure 5: Feuillet d'argile de type 1:1

- **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å (figure 6). C'est la famille des smectites.

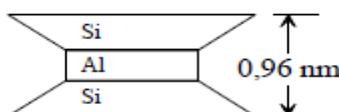


Figure 6: Feuillet d'argile de type 2:1

- **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. C'est la famille des chlorites.

II.3. Propriétés des argiles

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillets et à la charge négative des particules. Ces minéraux forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible et les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage (**Nouzha, 2007**).

II.3.1. Charge des surfaces argileuses

Les études menées sur les argiles indiquent que celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". Ces cations compensateurs sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente (**Errais, 2011**).

II.3.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles sont caractérisées par une capacité d'échange cationique, qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée. La CEC des minéraux argileux est exprimée en méq/100 g. Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Cette capacité d'échange cationique dépend du pH de la solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ (**Bouna, 2012**).

II.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique des minéraux argileux représente la surface totale par unité de masse. Elle s'exprime généralement en m^2/g (elle peut s'exprimer aussi par unité de volume). Cette surface est importante par rapport au volume des particules à cause de la taille fine des minéraux. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de forme différente (**Valencia, 2008**). Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. La détermination de la surface spécifique d'une argile, se fait généralement par introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse d'argile jusqu'à saturation (**Djellabi, 2015**).

III. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

III.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. La substance qui se fixe est appelée adsorbat et le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant (**Naidja, 2010**).

L'adsorption est donc un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement, essentiellement pour le traitement de l'eau et de l'air. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont: l'argile, le charbon actif, le gel de silice, l'alumine et le tamis moléculaire (**Dae et al., 2008**).

III.2. Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

III.2.1. Physisorption (adsorption physique)

La physisorption ou adsorption physique met en jeu des liaisons de faible énergie (souvent inférieure à 20 kcal/mol) telles que les liaisons de type Van der Waals. Elle est non spécifique et conduit en général à un processus réversible, qui ne modifie pas la nature chimique de l'adsorbat (**Slasli, 2002**).

III.2.2. Chimisorption (adsorption chimique)

La chimisorption est un processus essentiellement irréversible et s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, ce qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat (**Slasli, 2002**). Ces liaisons peuvent être covalentes ou ioniques, avec des énergies d'adsorption assez élevées (supérieures à 20 Kcal/mol) (**Bouyarmane, 2014**).

Le tableau II met en évidence les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau II : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (**Bougdah, 2007**)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/ mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout au plus à une monocouche

III.3. Isothermes d'adsorption

L'adsorption est habituellement décrite par les isothermes, c'est-à-dire les fonctions qui relient la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant, avec la pression (si gaz) ou la concentration (si liquide). Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la concentration du composé adsorbable à l'équilibre, à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé et les isothermes ont été classées suivant leur forme (**Ramesh et al., 2005**). Parmi ces isothermes, on note l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich, et l'isotherme de BET (Brunauer, Emmett et Teller).

III.3.1. Isotherme de Langmuir

Elle repose sur plusieurs hypothèses. Langmuir a considéré que l'adsorption des molécules au contact d'une surface sur laquelle elles peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir à l'équilibre (adsorption en monocouche) est exprimée par la relation suivante (**Bouazza, 2012**) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \times k_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (1)$$

Où Q_e = Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_e = Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_{\max} = Capacité maximale d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

k_L = Constante d'adsorption de Langmuir (L/mg)

III.3.2. Isotherme de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité. Elle décrit l'adsorption réversible et en multicouche. Elle peut être décrite par l'équation suivante (**Bouazza, 2012**) :

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

La linéarisation de cette équation donne l'équation (3) suivante :

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}k_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (3)$$

Q_e = Quantité d'adsorbant adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_e = Concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (m/g),

k_F = constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant,

$\frac{1}{n}$ = facteur d'hétérogénéité.

III.3.3. Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

L'isotherme de BET présentée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller est la plus utilisée pour décrire l'adsorption d'un élément gazeux ou liquide sur un solide. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard. Le modèle de BET considère la possibilité d'adsorption en multicouche. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale contenant plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. Ce modèle fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration de saturation (C_s). Cette isotherme est décrite par l'équation suivante (**Ghali, 2008**) :

$$\frac{C}{(C_s - C) \left(\frac{X}{m}\right)} = \frac{1}{A \cdot X_0} + \frac{A - 1}{A X_0 \left(\frac{C}{C_s}\right)} \quad (4)$$

Où : C_s : concentration de saturation du soluté en mg/L;

X_0 : masse d'impureté adsorbée par la première couche;

A : constante déterminée empiriquement.

III.4. Facteurs influençant l'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, les constituants de celle-ci, manifestent une tendance à l'adsorption à la surface du solide. L'adsorption dépend alors de nombreux facteurs dont les principaux sont (**Errais, 2011**):

- **La température** : l'adsorption étant un processus exothermique, son déroulement doit être favorisé à basse température.
- **La nature de l'adsorbant**: l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.
- **La nature de l'adsorbat** : l'adsorption dépend de l'affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.
- **La surface spécifique**: l'adsorption lui est proportionnelle. C'est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.
- **Le pH**: il a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. En effet, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles, particulièrement lors de l'adsorption de substances acides.

III.5. Cinétique d'adsorption

III.5.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Ce modèle est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixée à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes (**Ely, 2010**).

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée q_t , soit :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Où k_1 : constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g d'adsorbant),

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g d'adsorbant),

t : temps (min).

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$. Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, on peut écrire l'équation 5 sous la forme:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (6)$$

Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

III.5.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Le modèle pseudo-ordre 2, développé par Ho et Mckay en 1998, est celui qui est le plus utilisé pour décrire les données expérimentales de cinétique pour de nombreux biosorbants. Ce modèle suggère que la réaction d'adsorption est l'étape limitante qui contrôle le procédé d'adsorption. Ce modèle permet de rendre compte des données expérimentales sur toute la gamme de temps de contact (**Crini et al., 2008**).

L'équation de la vitesse s'écrit donc de la manière suivante :

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

Où q_t : Quantité d'adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

t : Temps de contact (min),

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

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Lorsqu'on trace $(t/q_t) = f(t)$, on trouve une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_2 q_e^2)$

III.6. Applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production

des sucres, du glucose et des produits pétroliers, se font par adsorption. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution. De même, au plan environnemental, l'adsorption est utilisée pour éliminer les colorants, les micropolluants et les molécules récalcitrantes. Les principaux adsorbants utilisés sont: le charbon actif, l'alumine, le gel de silice, l'argile (**Bougdah, 2007**).

MATERIEL ET METHODES

I. Matériel

I.1. Réactifs et solvants

Tous les produits chimiques utilisés sont de pureté supérieure ou égale à 98 %. L'eau distillée est utilisée pour la préparation des solutions et la confection des billes. La ciprofloxacine en poudre provient de la Société Fluka. L'acide formique (HCOOH), l'acide orthophosphorique (H₃PO₄) et les solvants organiques de grade CLHP (méthanol, acétonitrile, éthanol) proviennent également de la Société Fluka. L'hydroxyde de sodium (NaOH) est fourni par la Société Sigma.

1.2. Matériel de laboratoire

L'ensemble du matériel utilisé est présenté dans le tableau III.

Tableau III : Matériel d'étude

Préparation et caractérisation de l'argile	
Mortier en porcelaine	Balance
Creusets	Tamis électrique
Quater	Etuve
Règle graduée	Agitateurs magnétiques
Burette	Four
	pH-mètre
Analyses expérimentales	
Bouteilles ambrées	Balance
Micropipette (10 – 1000 µL)	pH-mètre
Pipettes pasteurs	
Béchers	

I.3. Adsorbant utilisé

L'argile utilisée provient de la région du Haut-Sassandra précisément de la ville de Daloa, au centre-ouest de la Côte d'Ivoire.

II. Méthodes

II.1. Préparation de l'argile

II.1.1. Broyage et tamisage

L'argile prélevée est broyée dans un mortier en porcelaine. La poudre obtenue est passée ensuite sur un tamis électrique de marque *Retsch* composé de six tamis dont le diamètre varie de 2 mm à 45 μm . La fraction retenue pour la confection des billes est celle dont le diamètre est compris entre 45 et 125 μm . Les différentes étapes sont illustrées sur les figures 7 et 8.



(a)



(b)

Figure 7 : (a) : Mortier en porcelaine ; (b) : Tamis électrique de marque *RETSCH*



Figure 8: Fraction de poudre d'argile <math>< 125 \mu\text{m}</math>

II.1.2. Confection des billes

Une masse de 100 g de poudre d'argile est pesée sur une balance (de marque Denver Instrument, précision 0,001), à laquelle est ajouté 40 mL d'eau distillée. Ce rapport est choisi en vue d'avoir une pâte homogène et consistante pour la formation des billes.

Des billes d'environ 0,5 cm de diamètre, sont confectionnées à la main puis séchées à l'étuve à 60 °C pendant deux jours. Ces billes sont ensuite calcinées au four à 550 °C pendant 2 h pour les durcir et éliminer tous résidus de matières organiques. Le séchage préalable est effectué pour éviter que la forte température au four (550 °C) ne brise les billes. Les billes obtenues après calcination ont une masse comprise entre 0,14 et 0,20 g. Les figures 9 et 10 illustrent ces étapes.



Figure 9: Billes d'argile



(a)



(b)

Figure 10: (a) : Four de marque *Nabertherm* ; (b) : Billes cuites au four à 550 °C

II.2. Caractérisation de l'argile

II.2.1. Taux d'humidité de l'argile

Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée à l'argile. Pour déterminer ce taux, une masse (m_1) de 20 g d'argile brute est pesée et mise dans un creuset. L'ensemble est passé au four à 105 °C pendant 24 h et peser ensuite pour déterminer la masse d'argile (m_2) après déshydratation

Le taux d'humidité (H) est calculé par la formule proposé par **Chossat (2005)** :

$$H (\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} * 100 \quad (9)$$

II.2.2. pH du point de zéro charge (PZC)

Le pH_{PZC} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par **Zahaf (2017)**, pour déterminer le PZC de l'argile. Cette méthode consiste à ajuster le pH des solutions d'eau distillée à différentes valeurs (3 ; 5 ; 7 ; 9 ; 11). On y ajoute 0,1 g d'argile à chaque solution de volume 20 mL. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 h, et le pH final est alors noté. On trace en premier lieu la courbe du pH final en fonction du pH initial et en second lieu la droite formée par pH initial en fonction de pH initial. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au pH_{PZC} de notre matériau. La surface est chargée positivement pour des pH inférieurs à celui du PZC, et négativement pour des pH supérieurs.

II.2.3. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant représente la surface totale, (porosité ouverte comprise) par unité de masse de ce produit, accessible aux atomes et aux molécules. Elle est exprimée en m^2/g . Il est important de posséder une méthode pour en déterminer ses dimensions et pour comprendre les phénomènes qui se passent sur cette surface. La surface spécifique d'un solide est déterminée habituellement par deux méthodes:

- Par adsorption de gaz : BET (Brunauer, Emmett et Teller),
- Par une méthode analytique.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode analytique proposée par **Sears (1956)** pour déterminer la surface spécifique de notre adsorbant. Cette méthode consiste à mettre une masse de 0,5 g d'argile dans 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1 N), un volume de 10 mL d'eau distillée est ajouté à la suspension en ajustant le pH compris entre 3 et 3,5 avec l'agitation magnétique, puis on ajoute 10 g de NaCl. On procède à un titrage au moyen d'une solution NaOH (0,1 N) jusqu'à

pH= 4, ensuite on ajuste le pH à 9. Le volume V est le volume nécessaire pour varier le pH de la valeur 4 jusqu'à 9 **Zahaf (2017)**.

La surface spécifique est déterminée par la relation suivante :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 32V - 25 \quad (10)$$

II.3. Préparation des solutions de ciprofloxacine

Une masse de 0,2843 g de poudre de ciprofloxacine a été dissoute dans un volume de 100 mL d'eau distillée, acidifiée avec 8 mL de H₃PO₄ 85 %. Le mélange a été agité jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. La concentration de la solution mère de ciprofloxacine est de 2843 mg/L. Les solutions pour les tests d'adsorption ont été préparées par dilution à partir de la solution mère.

II.4. Spectre d'absorption de la ciprofloxacine

Le spectre d'absorption a été étudié en vue de déterminer la valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) de la ciprofloxacine. Le spectre est obtenu par analyse d'une solution de ciprofloxacine de concentration 5 mg/L, au spectrophotomètre à détecteur UV. Les mesures de l'absorbance sont effectuées en fonction des longueurs d'onde de (200–400 nm).

II.5. Tests d'adsorption

II.5.1. Effet du temps de contact

Dans des réacteurs statiques constitués de 8 bouteilles ambrées, des volumes de 50 mL de solution de ciprofloxacine de pH 2 ($\pm 0,02$) et de concentration 5 mg/L, ont été mis en contact avec une masse de 6 g de billes d'argile. Des prélèvements sont effectués selon les temps définis suivants : 0 min ; 10 min ; 30 min ; 60 min ; 120 min ; 180 min ; 240 min ; 300 min. Les suspensions obtenues sont ensuite analysées par chromatographie liquide haute performance pour déterminer la concentration résiduelle de ciprofloxacine.

II.5.2. Influence de la masse de l'argile

L'effet de la masse d'argile a été étudié à température ambiante (25 °C), au pH de la solution (pH= 2), en mettant en contact 50 mL de solution de ciprofloxacine de concentration 5 mg/L avec différentes masses d'argile (6 g, 12 g, 18 g, 24 g, 30 g, 36 g).

Des prélèvements sont effectués au temps optimum déterminé précédemment.

II.5.3. Influence de la concentration initiale du polluant

L'effet de la concentration initiale du polluant a été étudié selon le mode opératoire suivant : des solutions de concentrations différentes (2 mg/L, 5 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L) préparées à température ambiante et au pH de la solution, sont ajoutées à différents flacons contenant la masse d'argile optimum obtenue précédemment. Des prélèvements sont ensuite effectués dans chaque flacon au temps optimum indiqué.

II.5.4. Influence du pH de la solution

L'étude de l'influence du pH du milieu permet de connaître le comportement des différentes formes ioniques de la ciprofloxacine vis à vis de l'adsorption.

Des solutions de concentration initiale correspondant à la meilleure adsorption, sont préparées en ajustant le pH initial des solutions de ciprofloxacine aux différentes valeurs (2; 4; 7 ; 9; 11; 12). Le pH est ajusté avec des solutions de soude (NaOH) à 1 N et d'acide orthophosphorique (H₃PO₄) à 1 N. La masse d'argile utilisée est celle qui correspond à la meilleure adsorption et les prélèvements sont effectués au temps optimum indiqué.

Le pH a été suivi à l'aide d'un pH-mètre de type *Hanna instrument* muni d'une électrode préalablement étalonnée. L'étalonnage de l'appareil est effectué avec des tampons à pH 4,01 et pH 7,01.

II.6. Analyse chromatographique

Un chromatographe liquide haute performance de marque SHIMADZU a été utilisé pour suivre la cinétique d'adsorption de la ciprofloxacine. Il est équipé d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur UV-visible. La phase mobile est constituée d'eau ultra pure et d'acétonitrile acidifiés avec de l'acide formique (0,1%). La séparation a été effectuée avec une colonne Kromasil de type C₁₈ (250 mm x 4,6 mm, 5 µm) en mode isocratique pendant 10 min.

Tableau IV : Conditions d'analyse de la ciprofloxacine par CLHP

Colonne	Kromasil C ₁₈ (250 mm x 4,6 mm, 5 µm)
Phase mobile	A : Eau acidifiée (1%) ; B : Acétonitrile acidifié (1%)
Mode isocratique	70/30 (v/v)
Détecteur UV (λ_{\max})	278 nm
Débit	1 mL/min
Temps de rétention	3,31 min
Volume d'injection	100 µL

II.6.1. Taux d'adsorption

Le taux d'adsorption (% d'adsorption) de la ciprofloxacine sur les billes d'argile, est obtenu selon la formule :

$$\text{Taux d'adsorption(\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

Avec :

C_0 : concentration initiale de ciprofloxacine (mg/L)

C_1 : concentration résiduelle de ciprofloxacine (mg/L)

II.6.2 Quantité de ciprofloxacine adsorbée

La quantité de ciprofloxacine adsorbée est déterminée selon le calcul suivant :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_1)}{m} \times V \quad (12)$$

Avec :

Q_t : quantité de polluant par unité de masse d'argile (en mg/g)

C_0 : concentration initiale de ciprofloxacine (mg/L)

C_1 : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

V : volume de la solution de ciprofloxacine (L)

m : masse de l'argile (g)

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation de l'argile

Les valeurs des différents paramètres physico-chimiques mesurés sur l'argile sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V: Paramètres physico-chimiques de l'argile

Taux d'humidité (H%)	pH _{PZC} (point de zéro charge)	Surface spécifique argile brute (m ² /g)	Surface spécifique argile cuite (m ² /g)
3,5	9,8	93,4	298,2

On remarque une faible valeur du taux d'humidité qui explique le caractère non hygroscopique de notre argile. Le pH du point de zéro charge est de 9,8 ce qui signifie qu'à cette valeur, la surface de l'argile est de charge nulle. Ainsi pour des valeurs de pH inférieures au pH_{PZC}, la surface de l'argile est chargée positivement et dans le cas contraire la surface est chargée négativement (Zahaf, 2017).

On constate que la surface spécifique de l'argile cuite est largement supérieure à celle de l'argile brute. Cela montre que la calcination de l'argile à 550 °C crée une importante ouverture des pores entraînant ainsi l'augmentation de la surface spécifique (Ely, 2010).

II. Conditions d'analyse de la ciprofloxacine

II.1. Spectre d'absorption de la ciprofloxacine

Le spectre d'absorption obtenu après analyse d'une solution de ciprofloxacine de concentration 5 mg/L est présenté sur la figure 11 suivante. On observe sur cette figure une absorbance maximale de la ciprofloxacine à la longueur d'onde de 278 nm.

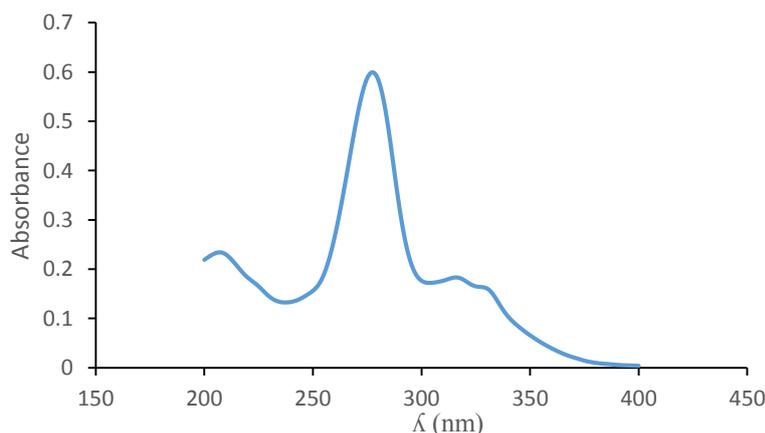


Figure 11 : Spectre UV de la ciprofloxacine

II.2. Etalonnage de l'appareil

Pour l'étalonnage du chromatographe, des solutions étalons ont été préparées à partir d'une solution fille de 200 mg/L, obtenue par dilution à partir de la solution mère de ciprofloxacine. Les concentrations des solutions étalons sont respectivement : 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L.

Les résultats obtenus nous ont permis de réaliser la courbe d'étalonnage (Figure 12), avec les caractéristiques suivantes:

- Equation de la courbe d'étalonnage : $y = 544948x$
- Coefficient de corrélation : $R^2 = 0,9919$ (satisfaisant)

Avec y : Aire du pic chromatographique de la ciprofloxacine

x : concentration de ciprofloxacine

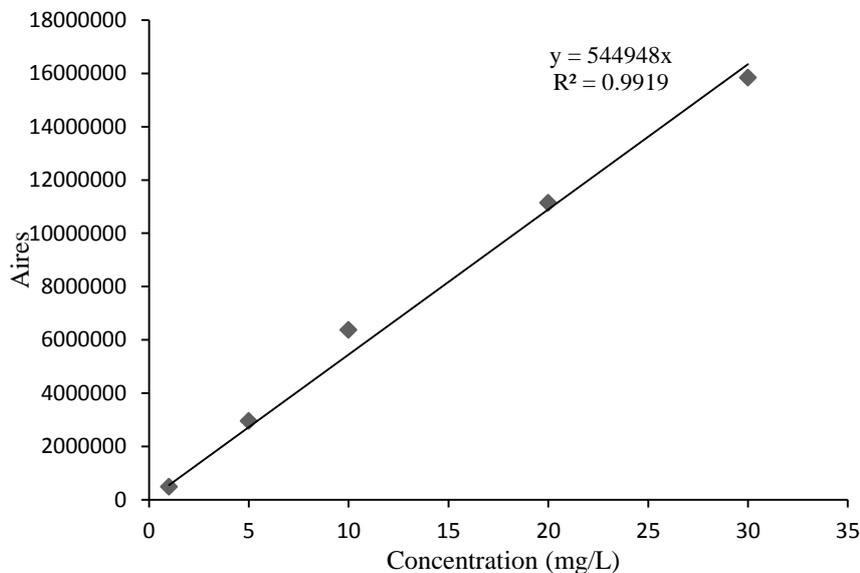


Figure 12 : Courbe d'étalonnage de la ciprofloxacine

III. Adsorption de la ciprofloxacine

III.1. Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle a été réalisée au pH de la solution (pH=2) et à température ambiante, en faisant varier le temps de 0 min à 300 min, pour une masse de 6 g d'argile. La figure 13 suivante présente l'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.

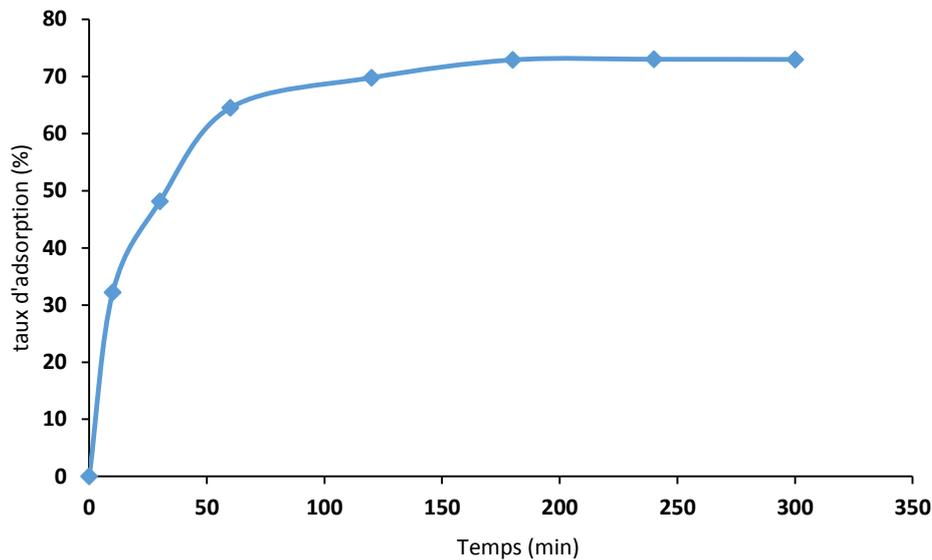


Figure 13 : Influence du temps de contact sur l'adsorption de la ciprofloxacine

On constate l'évolution rapide du taux d'adsorption avec le temps jusqu'à 60 min. L'évolution devient ensuite lente pour atteindre l'équilibre avec un taux maximal de 72,87 % au bout d'un temps optimal de 180 min.

Ce taux d'élimination élevé pourrait être attribué à la nature hydrophile de l'échange entre la surface de l'argile et la ciprofloxacine qui est principalement présente sous sa forme cationique au pH de la solution. Les interactions entre les groupes carboxyliques et les cations intercouches déprotonés dans le réseau d'argile pourrait ainsi améliorer l'adsorption (**Wang et al., 2016**).

L'étape rapide pendant les 60 premières minutes est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'argile. L'adsorption devient moins importante avec la progression d'occupation et la saturation de ces sites (**Dhafir et al., 2014**).

Ce résultat est en accord avec celui de **Sadki et al. (2014)**, qui ont également obtenu comme temps de contact optimal 180 min, pour l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur une argile activée thermiquement.

II.2. Influence de la masse d'argile

L'influence de la masse d'argile a été mise en évidence en utilisant une solution de ciprofloxacine de concentration initiale de 5 mg/L, un temps de contact de 180 min et au pH de la solution (pH=2). L'évolution du taux d'adsorption en fonction de la masse d'argile est présentée par la figure 14 suivante.

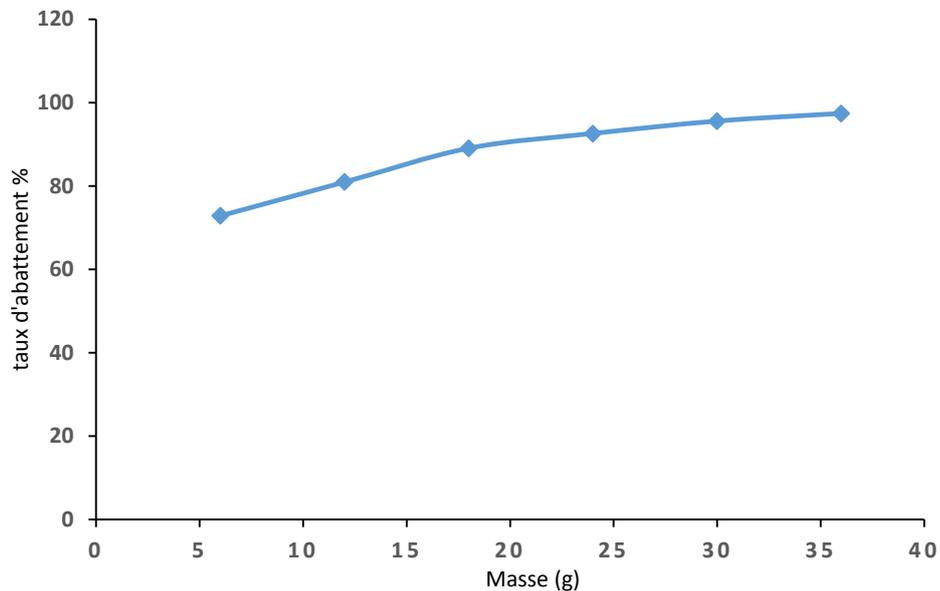


Figure 14 : Effet de la masse d'argile sur l'adsorption de la ciprofloxacine ([CIP] = 5 mg/L, t = 180 min, pH = 2)

D'après cette figure, on constate une augmentation du taux d'abattement avec la masse jusqu'à 24g. Au-delà de cette masse, l'augmentation du taux d'adsorption n'est plus significative, car on commence à tendre vers une stabilisation.

Selon **Ruggles *et al.* (2013)**, ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la masse entraîne une augmentation des sites d'adsorption et de la surface mise en contact.

Les travaux de **Karim *et al.* (2010)**, portant sur l'élimination de colorant par une argile ont également montré une augmentation du taux d'adsorption en fonction de la masse de l'argile jusqu'à 40 mg, suivie d'une stabilisation.

La masse optimum est donc de 24 g, avec un taux d'adsorption de plus de 92 %

II.3. Influence de la concentration initiale de polluant

Cette étude a pour but de déterminer la concentration de CIP pour laquelle on obtient une élimination maximale pour un temps de contact de 180 min, une masse d'argile de 24 g et un pH= 2. Le taux adsorption exprimé en fonction de la concentration initiale de ciprofloxacine est présenté par la figure 15 ci-dessous.

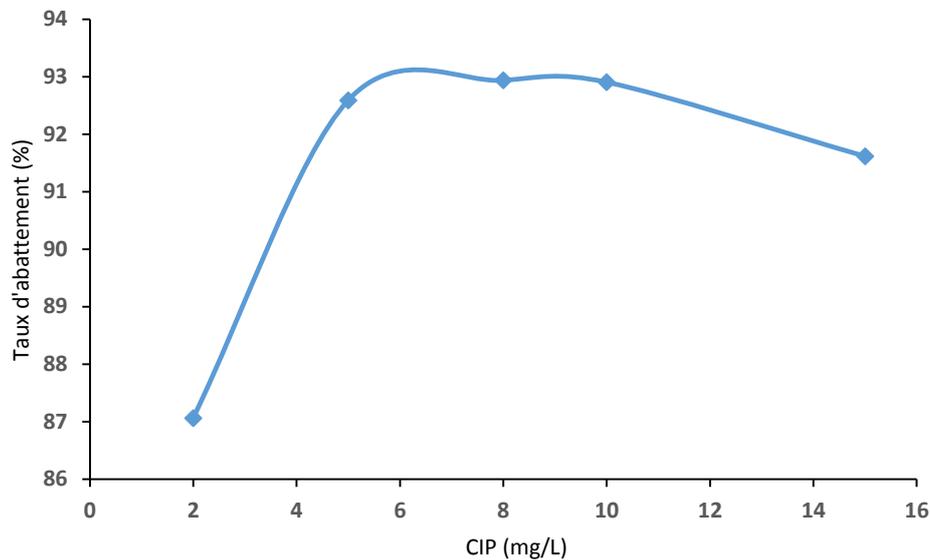


Figure 15 : Effet de la concentration initiale en ciprofloxacine ($t = 180$ min, $m_{\text{argile}} = 24$ g, $\text{pH} = 2$)

L'allure de la courbe montre qu'il y a une augmentation du taux d'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes jusqu'à la concentration de 5 mg/L avec un taux correspondant de 92,58 %. Après cette valeur, il n'y a plus de variation significative du taux d'adsorption car la stabilité est atteinte. Cette phase stable est suivie d'une désorption du polluant dans la solution qui se traduit par une baisse du taux d'adsorption.

Dhafir et al. (2014) expliquent cette augmentation par le fait que l'augmentation de la concentration initiale fournit une force motrice importante ce qui accélère la diffusion de la molécule à travers la surface de l'adsorbant.

Ce résultat est similaire à ceux de **Teeba et al. (2016)** et **Berhane et al. (2016)**, qui ont également observé une augmentation du taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale jusqu'à saturation, pour l'adsorption de la ciprofloxacine respectivement sur du charbon actif granulaire et sur de la palygorskite-montmorillonite.

II.4. Influence du pH

L'adsorption de la ciprofloxacine par les billes d'argile a été étudiée pour différents pH, dans les conditions expérimentales suivantes : $C_0 = 5\text{mg/L}$, $m_{\text{argile}} = 24$ g, et temps de contact = 180 min. Les résultats sont illustrés sur la figure suivante :

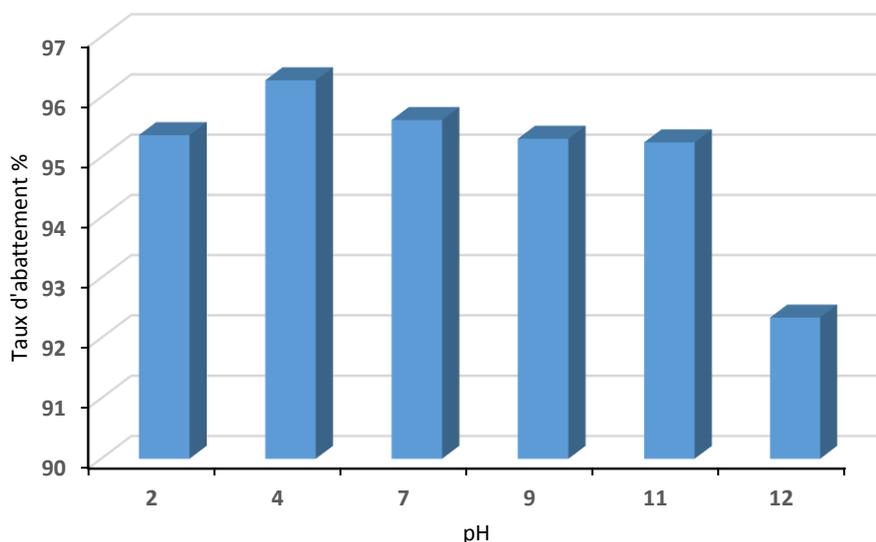


Figure 16 : Effet du pH sur l'adsorption de la ciprofloxacin ($t = 180$ min, $m_{\text{argile}} = 24$ g, $C_0 = 5$ mg/L)

Ces résultats montrent un taux d'adsorption maximal de 96,28 % au pH = 4. Pour des valeurs de pH basique (supérieures à 7), le taux d'adsorption diminue progressivement.

Cette adsorption maximale pourrait s'expliquer par le fait que pour des valeurs de pH inférieures à 5,86 (pK_{a1}), la forme cationique de la ciprofloxacin est dominante. Cette forme qui résulte de la protonation de la fonction amine présente donc une bonne interaction avec la surface de l'argile qui est chargée négativement **Jalil et al. (2015)**.

Pour des valeurs de pH situées entre 6,25 (pK_{a2}) et 8,85 (pK_{a3}), la forme zwitterionique devient dominante en raison de la déprotonation du groupe carboxylique et la protonation du groupe amine secondaire. La capacité d'adsorption commence donc à diminuer.

Le pH de la solution devenant plus alcalin, la forme anionique de la ciprofloxacin devient dominante pour des valeurs de pH supérieures à 9, en raison de la déprotonation de l'amine secondaire et du groupe fonctionnel carboxyle. On constate donc une importante diminution du taux d'adsorption en raison de la répulsion électrostatique entre la forme anionique de CIP et la surface de l'argile chargée négativement (**Berhane, 2016**).

Ce résultat est en accord avec celui de **Ruggles et al. (2013)** qui ont également obtenu un taux d'adsorption supérieur à 95 % à pH = 4, pour l'adsorption de la ciprofloxacin sur une zéolite.

III. Etude cinétique

La cinétique d'adsorption de la ciprofloxacine a été étudiée aux paramètres optimums, à différentes concentration initiales (2 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L). Les cinétiques d'adsorption du pseudo ordre 1 et du pseudo ordre 2 sont représentées par les figures 17 et 18.

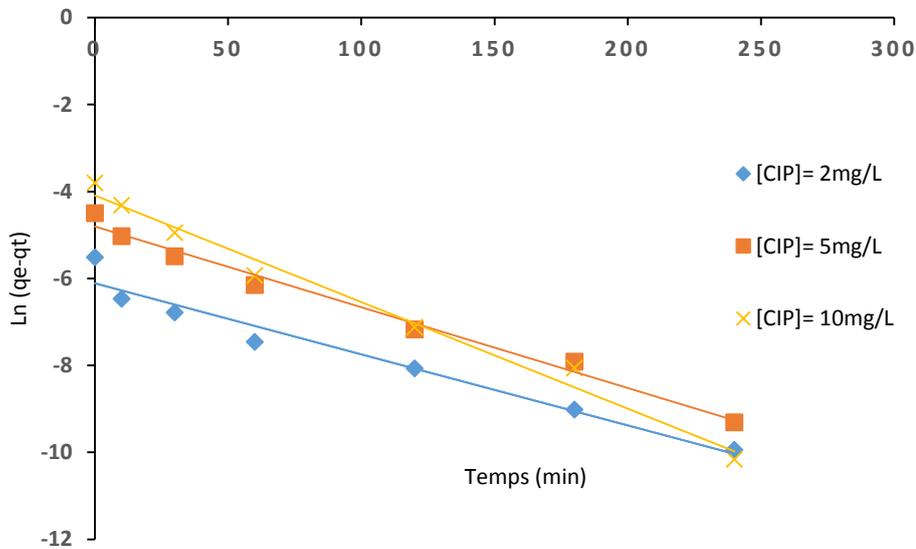


Figure 17 : Cinétique du pseudo premier ordre

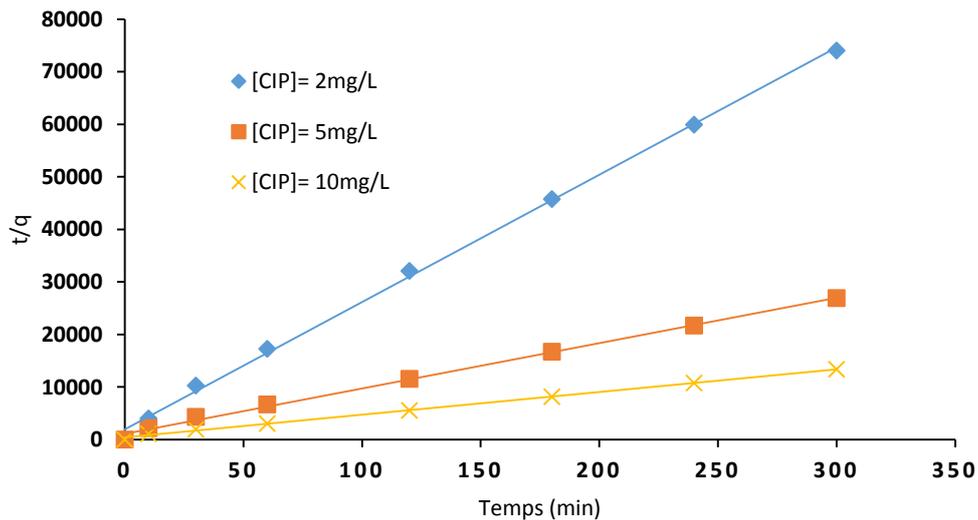


Figure 18 : Cinétique du pseudo second ordre

On constate que la représentation du modèle de pseudo second ordre (Figure 18) donne une meilleure linéarité que celle du modèle de pseudo premier ordre (Figure 17).

Les quantités adsorbées à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour les deux cinétiques sont présentés dans le tableau VI :

Tableau VI : Paramètres caractéristiques des cinétiques

C ₀ (mg/L)	q _{eexp} (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
		q _{ecal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{ecal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
2	0,00405	0,00222	-0,0163	0,9593	0,00412	30,317	0,9986
5	0,01115	0,00816	-0,0186	0,9865	0,01157	6,7922	0,9973
10	0,0224	0,01676	-0,0245	0,9845	0,02320	4,3029	0,9981

Les quantités adsorbées à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre montrent que ce modèle décrit au mieux le comportement cinétique de l'adsorption. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R² sont très proches de 1 et les valeurs des quantités adsorbées calculées (q_{ecal}) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (q_{eexp}). Ce modèle suppose que le taux d'adsorption est proportionnel au carré du nombre de sites d'adsorption non utilisés. Le résultat implique que l'adsorption de la ciprofloxacine sur l'argile inclut une physisorption et une chimisorption, mais est principalement dominée par la physisorption (**Ho et al., 1999**). L'étape limitant l'adsorption est donc la chimisorption qui implique des échanges d'électrons à l'interface solide-liquide. Des résultats similaires ont été observés par **Zhang et al. (2017)** et **Jalil et al. (2015)** qui ont obtenus respectivement une cinétique de pseudo ordre 2 pour l'adsorption de la ciprofloxacine sur du charbon actif et sur de la montmorillonite.

CONCLUSION

Dans le but d'éliminer les résidus pharmaceutiques du milieu aqueux, notre étude a porté sur l'adsorption de la ciprofloxacine sur une argile locale, notamment l'argile de Daloa. La caractérisation de l'argile a permis de montrer que l'argile cuite à 550 °C présente une surface spécifique plus importante que l'argile brute.

Les résultats des tests d'adsorption obtenus montrent que la ciprofloxacine s'adsorbe facilement à la surface de l'argile, avec un taux d'adsorption allant jusqu'à 96 % pour un temps de contact optimum de 180 min et un pH optimum de 4.

On constate également que le taux d'adsorption de la ciprofloxacine augmente avec la masse de l'argile jusqu'à une valeur optimum de 24 g, et avec la concentration initiale de ciprofloxacine jusqu'à atteindre une saturation.

Ces résultats permettent ainsi d'affirmer que l'adsorption d'antibiotiques sur des billes d'argile est un procédé efficace pour éliminer les résidus pharmaceutiques du milieu aqueux.

Pour mieux apprécier ces résultats il serait important d'approfondir cette étude par d'autres recherches au niveau de:

- La composition chimique de l'argile,
- La fraction des différents pores à la surface de l'argile,
- La modélisation de l'adsorption par les isothermes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ashfaq M., Khan K.N., Rasool S., Mustafa G., Saif-Ur-Rehman M. (2016). Occurrence and ecological risk assessment of fluoroquinolone antibiotics in hospital waste of Lahore. *Environ. Toxicol. Pharm.* (42), pp 16 - 22.

Avisar D., Lester Y., Mamane H. (2010). pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *Journal of Hazardous Materials vol. 175 (1)*; pp 1068 - 1074.

Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M. (2004). Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. *J. Phys. IV France (122)*; pp 229 - 234.

Berhane T., Levy J., Krekeler M., Danielson N. (2016). Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite – montmorillonite: effect of granule size, solution chemistry and temperature. *Applied Clay Science vol. 132-133*; pp 518 - 527.

Bouazza F. (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMCEM; 143 p.

Bougdah N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université de Skikda ; 90 p.

Bouna L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse ; 285 p.

Bouyarmane H. (2014). Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite. Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal de Rabat ; 131 p.

Bregand- C. M., James A., Munshy C., Moucquené G. (2009). Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques : Etat des lieux et perspectives. *Ifremer*; 44 p.

Carlson K., Yang S., Cha J.M., Doeslen K., Davis J., (2004). Antibiotics in Animals Waste Lagoons and Manure Stockpiles, *Colorado State Univ Agronomy News*; pp 24 - 30.

Chossat J.C. (2005). La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols : choix des méthodes. *Lavoisier USA*; 720 p.

Crini G., Badot P.-M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (33)*; pp 399.

Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K. (2008). Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng. Journal (137)* ; pp 244 - 250.

Dalogo (2008). Evaluation de la pollution due aux médicaments dans les eaux de surface de la commune de Yopougon : cas des Antibiotiques et des Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens (AINS). Mémoire de DEA, Université d'Abobo – Adjamé ; 47 p.

Dhafir T. Ajeel Al-H., Muna A. R. K., Omar S. A. (2014). Adsorption of Ciprofloxacin Hydrochloride from Aqueous Solution by Iraqi Porcelinaite Adsorbent. *Journal of Al-Nahrain University, Vol.17 (1)*; pp.41 - 49.

Djellabi R. (2015). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar–Annaba ; 148 p.

Dongo K., Kouamé K. F. et Koné B. (2008). Analyse de la situation de l'environnement sanitaire des quartiers défavorisés dans le tissu urbain de Yopougon à Abidjan, Côte d'Ivoire. *Vertigo. Vol. 8 (3)* ; pp 154.

Dunn P., Galvin S., Hettenbach K., (2004). The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate (Viagra™) and its assessment by green chemistry metrics. *Green Chem. (6)*; pp 43 - 48.

Ely A. (2010). Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Limoges ; 156 p.

Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg ; 210 p.

Ghali S. (2008). Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister, Université de Skikda ; 148 p.

Hakkoum A. (2010). Dépôt de particules d'or sur argiles; Préparation, caractérisation et application catalytique. Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid–TLEMEN; 122 p.

Halling - Sorensen B., Lützhof, Ingerslev F. (2000). Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy (46)*; pp 53 - 58.

Ho YS, McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem. (34)*; pp. 451 - 465.

Jalil E. R., Baschini M., Sapag K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 104 (8)*; pp 60 - 76.

Karim A. B., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A. (2010). Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 23 (4)* ; pp. 375 - 388.

Kouadio L. D. (2011). Contamination des eaux par quelques antibiotiques et anti-inflammatoires non-stéroïdiens et traitement photochimique : Cas de la commune de Yopougon. Thèse de doctorat, Université d'Abobo – Adjamé ; 127 p.

Li W.H., Guo C.S., Su S., Xu J. (2012). Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light irradiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol. (87)*; pp 643 - 650.

Liang Z., Zhao Z., Sun T., Shi W., Cui F. (2016). Adsorption of quinolones antibiotics in spherical mesoporous silica: effects of the retained templates and its alkyl chain length. *J. Hazard. Mater.* (305); pp. 8 - 14.

Lin C.-E., Deng Y.-J., Liao W.-S., Sun S.-W., Lin W.-Y., Chen C.-C. (2004). Electrophoretic behavior and pKa determination of quinolones with a piperazinyl substituent by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatogr. A* (1051); pp 283 - 290.

Maraschi F., Sturini M., Speltini A., Pretali L., Profumo A., Pastorello A. (2014). TiO₂-modified zeolites for fluoroquinolones removal from wastewaters and reuse after solar light regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.* (2) ; pp. 2170 - 2176.

Mater N. (2014). Evaluation de l'impact (éco) toxicologique de résidus médicamenteux présents dans les effluents hospitaliers, urbains et dans l'environnement à l'aide d'une batterie de bioessais et de biomarqueurs. PhD, Institut National Polytechnique de Toulouse; 286 p.

Mehrjouei M., Muller S., Moller D. (2014). Energy consumption of three different advanced oxidation methods for water treatment: a cost-effectiveness study. *J.Clean.Prod.* (65); pp 178 - 183.

Mouaziz S. (2012). Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium : application à l'adsorption du bleu de Telson. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen ; 86 p.

Mrad M. (2005). Modélisation du comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Thèse de doctorat, INPL; 244 p.

Naidja L. (2010). Elimination du colorant en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère, Université de Mentouri Constantine ; 74 p.

Nagulapally S. R., Ahmad A., Henry A., Marchin G. L., Zurek L., Bhandari, A. (2008). Occurrence of Ciprofloxacin-Trimethoprim-Sulfamethoxazole, and Vancomycin Resistant Bacteria in Municipal Wastewater Treatment Plant. *Environ. Contam. Toxicol.* vol. 80 (3); pp 82 - 90.

Nouzha B. (2007). Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine ; 184 p.

Paul, T., Dodd, M. C., & Strathmann, T. J. (2010). Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Research* vol. 44 (10); pp 3121 - 3132.

Picó Y., Andrew V. (2007). Fluoroquinolones in soil – risks and challenges. *Anal. Biochem.* (387); pp 1287 - 1299.

Prutthiwanasan B., Phechkrajang C., Suntornsuk L. (2016). Fluorescent labeling ciprofloxacin and norfloxacin and its application for residues analysis in surface water. *Talanta* (159); pp. 74 - 79.

Raffaella P., Luigi C., Barbara A. (2015). Photo-Degradation of Amoxicillin, Streptomycin, Erythromycin and Ciprofloxacin by UV and UV/TiO₂ Processes. Evaluation of Toxicity

-
- Changes Using a Respirometric Biosensor. *Environmental Analytical Chemistry*, vol. 2; pp 1 - 5.
- Ramesh A., Lei D.J., Wong J.W. (2005).** Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes wastewater with low cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 291 (2); pp 588 - 592.
- Richards S. M., Wilson C. J., Johnson D.J., Castle D. M., Lam M., Mabury S. A., Sibley P. K., Solomon K. R. (2003).** Effects of Pharmaceutical Mixtures in Aquatic Microcosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* vol. 23 (2); pp 1035 - 1042.
- Robinson A. A., Belden J. B., Lydy M. J. (2004).** Toxicity of Fluoroquinolone Antibiotics to Aquatic Organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* vol. 24 (2); pp 423 - 430.
- Roma M., Weller M., Wentzell S. (2011).** Removal of Ciprofloxacin from Water using Adsorption, UV Photolysis and UV/H₂O₂ Degradation. Worcester Polytechnic Institute, Worcester MA; 66 p.
- Ruggles K., Tolbert K., Valdes R. (2013).** Removal of Ciprofloxacin from Water using Zeolites and Ozone. Worcester Polytechnic Institute, Worcester MA; 48 p.
- Saad B. L. (2013).** Étude de la séparation des fluoroquinolones par hplc: application à l'étude de leur dégradation par rayonnement gamma. Mémoire de Master, Université Tunis El Manar; 76 p.
- Sadki H., Ziat K., Saidi M. (2014).** Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution). *Mater. Environ. Sci. Vol. 5 (S1)* ; pp 2060 - 2065.
- Sears G. (1956).** Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide, *Anal. Chem. Vol. 28* ; pp1981-1983.
- Slasli M. A. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel; 156 p.
- Stalder T., Barraud O., Casellas M., Dagot C., Ploy M. C. (2012).** Integrin involvement in environmental sprad of antibiotic resistance. *Front. Microbiol* vol. 9 (3); pp 119.
- Sturini M., Speltini A., Maraschi F., Profumo A., Tarantino S., Gualtieri A., Zema M. (2016).** Removal of fluoroquinolone contaminants from environmental waters on sepiolite and its photo-induced regeneration. *Chemosphere (150)* ; pp. 686 - 693.
- Sylla F. (2004).** Caractérisation de trois échantillons d'argile en provenance de Djenné et du pays Dogon. Mémoire de DEA, Université de Bamako; 33 p.
- Teeba M., Muthanna J. (2017).** Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicology and Environmental Safety (138)*; pp 139 - 145.
- Thomas N. W. (2008).** The Physics of selecting ball clays. *Ceramic Forum International/ Ber. DKG (85)*; pp 29 - 40.

Valancia F. (2008). Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Mémoire de Maîtrise, Université Laval Québec ; 109 p.

Vasquez M.I., Hapeshi E., Fatta-Kassinou D., Kummerer K. (2013). Biodegradation potential of ofloxacin and its resulting transformation products during photolytic and photocatalytic treatment. *Environ. Sci. Pollut. R.* (20); pp 1302 - 1309.

Wang F., Yang B., Wang H., Song Q., Tan F., Cao Y. (2016). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by a magnetic chitosan grafted graphene oxide composite. *Journal of Molecular Liquids, Elsevier*; vol. 222; pp 188 - 194.

Wu Q., Zhaohui L., Hong H., Yin K., Tie L. (2010). Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science* vol. 50 (2); pp 204 - 211.

Yala D., Merab S., Mohamedi D., Ouar Korich N. (2001). Classification et mode d'action des antibiotiques. *Médecine du Maghreb* (91); pp 45 - 49.

Yu F., Li Y., Han S., Ma J. (2016). Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere* (153); pp. 365 - 385.

Zahaf F. (2017). Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de Doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara ; 243 p.

Zapatta-Massot C. (2004). Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usage des matériaux, Thèse de Doctorat, Toulouse (France) ; 370 p.

Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R. (2010). Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, vol. 355 (9217); pp 171 - 178.

Zhang B., Xiuli H., Pengju G., Shuqi F., Jing B. (2017). Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. *Journal of Molecular Liquids, Elsevier* vol. 238; pp 316 - 325.