



Original Paper

<http://ajol.info/index.php/ijbcs>

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination de la ciprofloxacine par des matériaux à base d'argile

Roland Kossonou N'GUETTIA ^{1,2,4*}, Narcisse Kouassi ABOUA ², Moussa DIARRA ³,
Gains Kouakou KPAN KPAN ¹, Baba Donafologo SORO ², Ladjji MEITE ²,
Bertrand GOMBERT ⁴, Ardjouma DEMBELE ¹ et Karim Sory TRAORE ²

¹Laboratoire National d'Appui au Développement Agricole (LANADA), Côte d'Ivoire.

²Laboratoire des Sciences de l'Environnement, Université Nangui Abrogoua, Abidjan, Côte d'Ivoire.

³Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, Université Jean Lorougnon GUEDE, Daloa, Côte d'Ivoire.

⁴Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, F-86073, France.

*Auteur correspondant ; E-mail : rolandkossonou@yahoo.fr ; Tél : +225 48 53 40 09 ; 04 BP 612 Abidjan 04

RÉSUMÉ

Ce travail se propose d'étudier l'adsorption de la ciprofloxacine sur des billes en argile en milieu aqueux. Des billes d'argile de diamètre 0,3 mm ont été cuites au four à 550 °C. Les tests d'adsorption ont été réalisés en batch dans un réacteur horizontal à un débit de 200 L/h en recirculation à l'aide d'une pompe en faisant varier certains paramètres. La surface spécifique, la porosité des billes ont été obtenues par adsorption à l'azote liquide. Les billes confectionnées ont une surface spécifique de 52 m²/g. Le volume des pores est de 0,2 cm³/g et de diamètre 124 Å. Les tests d'adsorption réalisés initialement dans l'eau ultra pure ont montré que la ciprofloxacine est totalement adsorbée après 200 minutes d'expérience pour une masse optimale d'argile de 260 g. Par ailleurs, la ciprofloxacine est adsorbée majoritairement sous sa forme cationique. L'étude de l'effet des matrices de dilution a montré une diminution de la vitesse d'adsorption de la ciprofloxacine dans les matrices d'eau de robinet et d'eau usée comparée à la matrice d'eau ultra pure. La comparaison des taux d'adsorption et le COT confirme une forte élimination de la ciprofloxacine par les billes d'argile dans les matrices de dilution.

© 2019 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Adsorption, Ciprofloxacine, Fluoroquinolones, Argile.

ABSTRACT

This work aims to study the adsorption of ciprofloxacin on clay beads in an aqueous medium. Clay beads 0.3 mm in diameter were baked at 550 °C. The adsorption tests were carried out batchwise in a horizontal reactor at a flow rate of 200 L/h recirculation using a pump by varying certain parameters. The specific surface area and the porosity of the beads were obtained by adsorption with liquid nitrogen. The made balls have a surface area of 52 m²/g. The pore volume is 0,2 cm³/g and 124 Å in diameter. The adsorption tests carried out initially in ultra-pure water have shown that ciprofloxacin is completely adsorbed after 200 minutes of experience for an optimal clay mass of 260 g. Furthermore, ciprofloxacin is mostly adsorbed cationic form. Experiments on the

effect of dilution matrices revealed a decrease in the adsorption rate of ciprofloxacin in tap and waste water matrices. Comparing adsorption rates and TOC confirmed a strong elimination of ciprofloxacin in the dilution matrices.

© 2019 International Formulae Group. All rights reserved.

Keywords: Adsorption, ciprofloxacin, Fluoroquinolones, clay.

INTRODUCTION

Les fluoroquinolones représentent une famille de médicaments pharmaceutiques utilisée dans le traitement de plusieurs pathologies infectieuses (Van Doorslaer et al., 2011; Babić et al., 2013; Sturini et al., 2016). Parmi les fluoroquinolones, la ciprofloxacin est la plus prescrite aux patients (73%) et une grande partie de cette dose ingérée (> 50%) est excrétée sans modification structurelle (Babel, 2003). La ciprofloxacin a été détectée dans les eaux usées urbaines et principalement dans les effluents hospitaliers. En outre, la présence de ces antibiotiques dans ces eaux usées favorisent le développement des bactéries antibiorésistantes (Orias et Perrodin, 2014). L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. Plusieurs procédés de traitement ont été développés afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques (Wang et al., 2014). Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui ont montré une grande efficacité pour l'élimination des contaminants de nature différente notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). Aussi, la recherche est orientée sur la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants, économiquement rentables et efficaces. Par exemple, des bioadsorbants comme les biomasses, les déchets solides agricoles, les algues, les sols et matériaux inertes comme les argiles modifiées ou non ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants (Kusari et al., 2009; Rafatullah et al., 2010).

Bien que les adsorbants principalement utilisés pour l'élimination des composés organiques soient les charbons actifs, les minéraux argileux naturels sont une alternative réalisable dans les systèmes à grande échelle. Ces adsorbants se sont révélés non seulement efficaces, mais aussi largement respectueux de l'environnement. Également, l'argile est une matière première très abondante dans la croûte terrestre (Jalil et al., 2013). L'utilisation de matériaux naturels ou synthétiques caractérisés par une grande surface spécifique semble être une approche alternative pour l'assainissement des matrices aqueuses contaminées (Banat et al., 1996). En effet, la kaolinite ou la montmorillonite en suspension a été utilisée efficacement pour l'élimination de l'enrofloxacin ou la marfoloxacin par plusieurs travaux de Gianotti et al. (2008), Chang et al. (2009), Wang et al. (2010), et de Barreca et al. (2014). L'une des limites au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape de filtration supplémentaire. Pour supprimer cette étape, l'argile cuite se présente comme une opportunité et l'avantage d'être réutilisable.

L'objectif de ce travail est d'étudier la dépollution de trois matrices d'eau contaminées par la ciprofloxacin par l'utilisation des argiles cuites.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Réactifs et solutions

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité et de pureté supérieures à 95%. La ciprofloxacin a été fournie par Sigma-Aldrich (Steinheim, Allemagne). L'acétonitrile (ACN) de qualité HPLC grade, l'acide

formique, l'hydroxyde de sodium et l'acide orthophosphorique sont de Carlo Erba (Gliwice, Pologne). Les caractéristiques de la ciprofloxacine sont illustrées dans le Tableau 1.

Préparation des supports d'argile

Les argiles proviennent de centre ouest de la Côte d'Ivoire dans la région du Haut Sassandra (Daloa). L'argile brute a été broyée dans un mortier en porcelaine puis tamisée avec un tamiseur de marque ANALYS SENEWEB-RETSCH-AS 200. La granulométrie inférieure à 45 μm a été retenue pour faire des billes.

Pour la confection des billes, 40 mL d'eau ultra pure sont ajoutés à 100 g de poudre d'argile pour obtenir une pâte homogène. Des billes d'environ 0,3 mm de diamètre ont été confectionnées. Ces billes ont été ensuite séchées à 105 °C pendant 24 heures puis cuites à 550 °C au four pour les rendre résistantes dans l'eau et également éliminer toutes les formes de matières organiques résiduelles.

Porosité des billes en argile

Pour l'étude de la porosité des billes en argile, la surface spécifique a été déterminée par la technique de BET (Brunauer, Emmett et Teller). Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été établis à l'aide d'un Micromeritics ASAP 2010 piloté grâce à un ordinateur équipé d'un logiciel MicroActive. Les échantillons ont été dégazés à 473 K pendant 16 h.

Protocole expérimental des tests d'adsorption

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un pilote de laboratoire représenté sur la Figure 1. Ce pilote est un réacteur horizontal (*longueur 44 cm \times largeur 8 cm \times hauteur 6 cm*) d'écoulement en batch. Le débit d'eau a été fixé à 200 L/h à l'aide d'une pompe à engrenages (marque *Ismatec*) et un réservoir de 900 mL. Un lit de billes d'argile a été constitué en fonction de la surface de base

du réacteur. Les matrices d'eau ont été dopées à la ciprofloxacine. La durée de chaque test est de 480 min. Après chaque test d'adsorption, les billes d'argile ont été calcinées au four à 500 °C pour détruire les résidus de médicaments adsorbés et pour être réutilisées pour les expériences suivantes.

Paramètres étudiés

Pour déterminer les conditions optimales d'adsorption, plusieurs paramètres ont été étudiés au cours des tests d'adsorption. Les masses d'argile choisies sont 130 ; 170 et 260 g d'argile. Ces masses indiquent la moitié, les deux tiers de la masse totale qui est de 260 g. La masse totale représente le nombre de billes en argile qui permet de recouvrir la surface totale de base du réacteur. Pour évaluer l'effet de la concentration, nous avons fait varier la concentration initiale de la ciprofloxacine de 5 ; 10 ; 20 ; et 30 mg/L. Les valeurs de pH sont de 4 ; 7,5 et 10. Elles encadrent les valeurs du pKa de cette molécule ($6,35 < \text{pKa} < 8,95$).

Matrices d'eau utilisées

Les tests d'adsorption ont été effectués dans trois matrices différentes : l'eau ultra pure, l'eau de consommation humaine ou eau de robinet et l'eau usée provenant de la ville de Poitiers en France. L'eau purifiée est de qualité Milli Q délivrée par un système Milli RX75/Synergy 185, Millipore de résistivité 18 M Ω /cm et une teneur en carbone organique total (COT) inférieure à 0,3 mgC/L. L'eau de robinet est très alcaline tandis que l'eau usée contient une forte teneur en matière organique. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau 2.

Cinétique d'adsorption

Dans cette étude, les cinétiques d'adsorption ont été établies à l'aide du modèle de transfert de masse à la surface d'une bille en argile. La relation entre la quantité adsorbée et le temps est donnée par l'équation 1 :

$$q_t = k (C_0 - C_r) \quad [\text{Eq 1}]$$

q_t est la quantité adsorbée (mg/g) ; $k = \frac{v}{m}$, le coefficient de transfert ; C_0 , la Concentration initiale de la ciprofloxacine (mol/L) ; C_r , la concentration résiduelle du médicament à l'instant t (mol/L) ; m , la masse du lit d'argile et v , le volume de la solution (0,9 l).

Les taux d'élimination de médicament ont été obtenues par l'équation 2 :

$$\text{Taux d'adsorption} = \frac{(C_0 - C_r) \times 100}{C_0} \quad [\text{Eq 2}]$$

C_0 = Concentration de chaque médicament à l'instant $t = 0$ (mg/L) et C_r = Concentration résiduelle de chaque médicament à l'instant t (mg/L)

Modèles cinétiques et d'isothermes

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre ont été utilisés pour déterminer la cinétique d'adsorption. Les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich à l'équilibre

d'adsorption ont été étudiés et les paramètres caractéristiques pour chaque isotherme ont été calculés.

Techniques analytiques

Un système de chromatographie liquide haute performance (Alliance 2695 WATERS) couplé à un détecteur à barrette diodes (WATERS 2998 PDA) a été utilisé pour l'identification et la quantification de la ciprofloxacine. La phase mobile est constituée d'eau ultra pure acidifiée avec de l'acide formique (0,1 %) et d'acétonitrile acidifiée avec de l'acide formique (0,1 %). La séparation a été effectuée avec une colonne KROMASIL de type C_{18} (250 mm x 4,6 mm, 5 μm) en mode isocratique pendant 10 min. Pour le dosage des ions dans les matrices d'eau de robinet et d'eau usée, nous avons utilisé une chromatographie ionique de modèle DIONEX ICS 3000 et pour la mesure du carbone organique Total (COT), un COTmètre de modèle TOC-CV de la marque SHIMAZU.

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques de la ciprofloxacine.

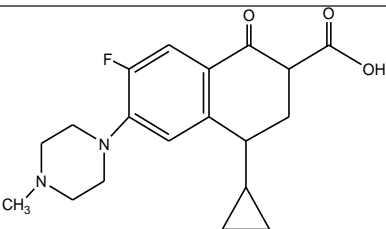
Numéro CAS	85721-33-1
Nom IUPAC	Acide 1-Cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7 (piperazin-1-yl)-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylique
Formule	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Structure chimique	 <p>The chemical structure shows a central quinolone ring system. At position 6, there is a fluorine atom (F). At position 7, there is a piperazine ring with a methyl group (CH₃) on the nitrogen. At position 4, there is a carbonyl group (C=O) and a carboxylic acid group (-COOH). At position 1, there is a cyclopropyl ring.</p>
Propriétés acido-basiques	$pK_{a1} = 6,35$, $pK_{a2} = 8,95$ (Lindberg et al., 2004)
Solubilité (mg.mL ⁻¹)	1,3 (Lindberg et al., 2004)

Tableau 2 : Caractéristiques de l'eau de robinet et de l'eau usée.

Paramètres physiques et chimiques	Eau potable	Eau usée traitée
pH	7,58 ± 0,23	7,50 ± 0,75
Conductivité de l'eau (µS/cm)	678 ± 15	560 ± 10
Titre alcalimétrie complet (TAC) (°F)	29,20 ± 0,10	21,68 ± 0,52
Titre hydrométrique total (THT) (°F)	33,25 ± 0,45	16,45 ± 0,83
Ions chlorures (Cl ⁻), (mg/L)	22,75 ± 0,32	74,82 ± 0,34
Ions calcium (Ca ²⁺) (mg/L)	124,73 ± 0,56	60,12 ± 0,77
Ions magnésium (Mg ²⁺) (mg/L)	9,08 ± 0,31	3,29 ± 0,45
Carbone organique dissous (mg/L)	< 0,30	> 40

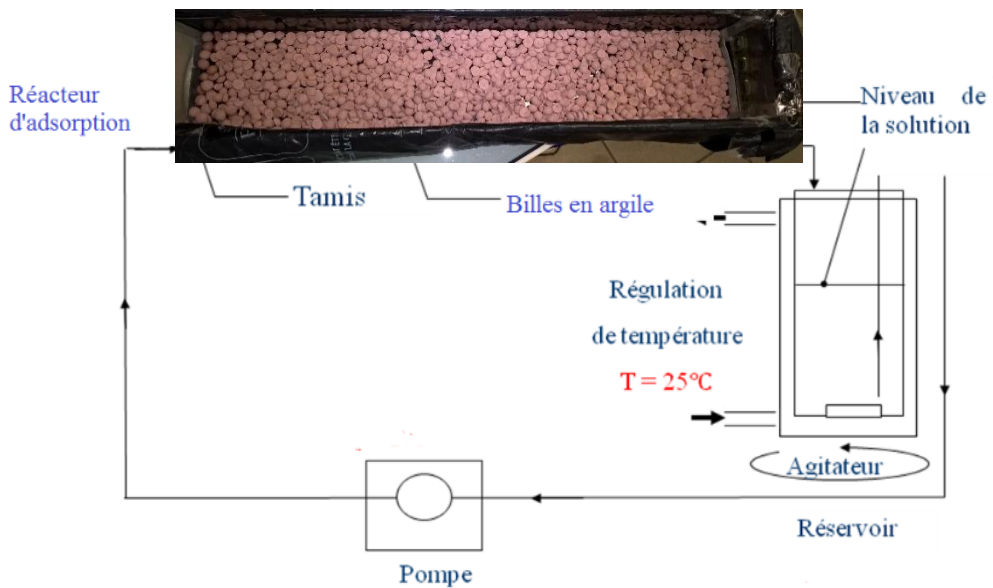


Figure 1 : Réacteur horizontal contenant un lit des billes en argile.

RESULTATS

Nous avons présenté d'abord les caractéristiques physiques des billes en argile. Ensuite, nous avons montré l'influence de paramètres opératoires et enfin établi les modèles cinétiques et d'isothermes.

Porosité des billes en argile

La porosité concerne le volume des pores et la surface des pores à la surface des billes en argiles. La Figure 2 présente

l'isotherme de l'adsorption et de désorption de l'azote à la surface des billes en argile. L'azote est fortement adsorbé lorsque la valeur de la pression relative P/P_0 est faible. Sur la Figure 3, le volume de pores est égal à 0,20 cm³/g. Les résultats de BET ont montré que la surface est de 52 m²/g. Par conséquent, les billes en argile seraient des matériaux adsorbants prometteurs avec un grand volume de pores total.

Influence des paramètres opératoires

Plusieurs paramètres ont été étudiés pour optimiser l'efficacité du procédé d'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes en argile. Ce sont la masse d'argile, le temps de contact, la concentration initiale de la ciprofloxacine, le pH et les matrices de dilution.

Effet de la masse d'argile

La Figure 4 présente les cinétiques d'adsorption de la ciprofloxacine en fonction des masses du lit d'argile dans le réacteur. Les résultats ont indiqué que les quantités de ciprofloxacine adsorbées augmentent avec la masse d'argile dans le réacteur. Cette adsorption croissante de cet antibiotique traduit une augmentation des pores liée à l'élévation de la quantité d'argile. La masse de 260 g a été retenue pour la suite des expériences.

Effet du temps de contact

Dans cette étude, l'évolution de la concentration initiale de la ciprofloxacine pendant le temps de contact est indiqué sur la Figure 5. Les résultats ont montré que plus de 97 % sont adsorbées après 200 minutes de réaction quelque soit la concentration initiale de la ciprofloxacine.

Effet de la concentration initiale

L'évolution de la concentration de la ciprofloxacine initiale en fonction du temps est représentée sur les Figures 6 et 7. Les quantités de ciprofloxacine adsorbées sont 0,018 mg/g, 0,03 mg/g, 0,07 et 0,1 mg/g respectivement pour 5 mg/L, 10 mg/L, 20 et 30 mg/L. La quantité de la ciprofloxacine adsorbée sur les billes en argile augmente en fonction de la concentration initiale de la ciprofloxacine.

Effet du pH

La Figure 8 présente les cinétiques d'adsorption de la ciprofloxacine en fonction du pH. Ces résultats indiquent que la ciprofloxacine est fortement adsorbée à pH = 4. A pH = 7,5 et 10, la vitesse d'adsorption a légèrement diminué.

Effet de la matrice de dilution

L'influence de la matrice de dilution sur l'adsorption de la ciprofloxacine a été réalisée avec l'eau ultra pure, dans l'eau de robinet

provenant de la ville de Poitiers (France) et dans l'eau usée provenant d'une station d'épuration de cette ville. La Figure 9 présente les cinétiques d'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes d'argile dans ces matrices. Les résultats ont montré une diminution de l'efficacité du procédé d'adsorption dans l'eau usée et dans celle de robinet comparativement à l'eau ultra pure dans les mêmes conditions expérimentales.

Évolution carbone organique Total (COT)

La Figure 10 présente les taux d'adsorption et le carbone organique total (COT) de la ciprofloxacine pendant 180 minutes de réaction. Nous avons observé que la cinétique d'adsorption et celle du COT sont confondues. Cela indique que ce procédé d'adsorption pourrait éliminer toute la charge organique médicamenteuse présente dans ces eaux.

Isothermes d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur le matériau (Q_e).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation 3 :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad [\text{Eq. 3}]$$

La forme linéarisée de l'isotherme de Freundlich se présente comme suit (Equation 4) :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad [\text{Eq 4}]$$

Le Tableau 3 présente les paramètres d'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes en argile suivant les équations de Langmuir et Freundlich. Nous avons remarqué que la valeur numérique de $1/n$ du modèle de Freundlich est 2,23. Cette valeur montre que l'adsorption ne suit pas le modèle de Freundlich. Par contre, le coefficient de Langmuir K_L est de 0,001334 ($R^2 = 0,99$). Ce coefficient, compris entre 0 et 1 indique que l'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes en argile suit le modèle de Langmuir.

Détermination de l'ordre cinétique

L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes en argile : le pseudo-premier ordre (Equation 5) et le pseudo-second ordre (Equation 6) (Omri et Benzina, 2013) :

La forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre :

$$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - K_1 t \quad [\text{Eq 5}]$$

La forme linéaire du modèle cinétique du second ordre :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad [\text{Eq 6}]$$

Le tableau 3 illustre les résultats de l'application du modèle cinétique de pseudo premier ordre et second ordre relatifs à l'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes en argiles. Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de coefficients de corrélation R² des équations de pseudo second ordre est de 0,99. En outre, les valeurs quantités à l'équilibre calculées (Q_{e,cal}) et les quantités à l'équilibre expérimentales (Q_{e,exp}) sont presque identiques. Par conséquent, l'adsorption de la ciprofloxacine sur les billes en argile suit une cinétique d'ordre 2.

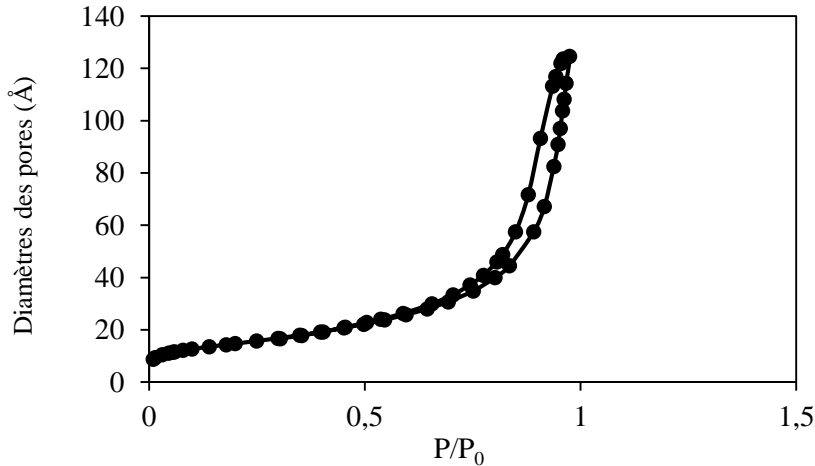


Figure 2 : Isothermes d'adsorption et de désorption.

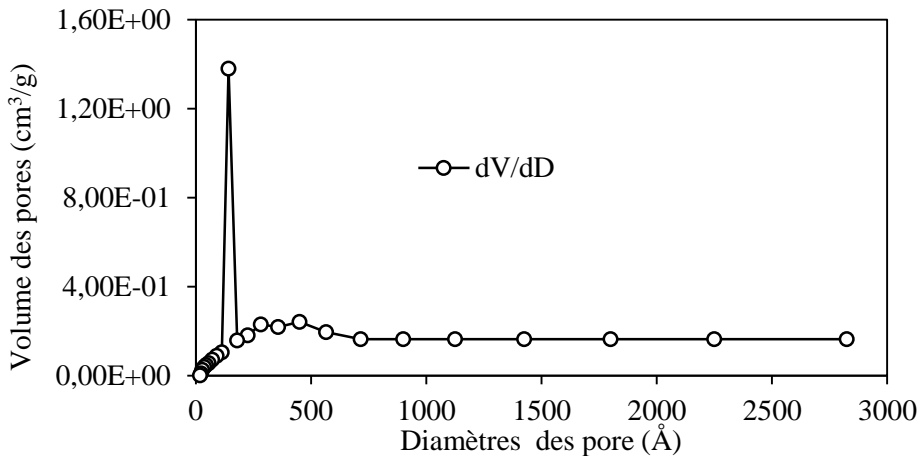


Figure 3 : Distribution de la taille des pores.

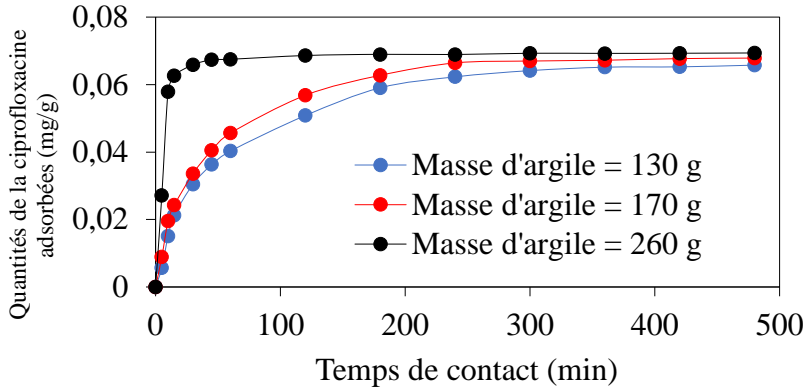


Figure 4 : Effet de la masse d'argile ([CIP] = 20 mg/L, pH = 4, T = 25 °C).

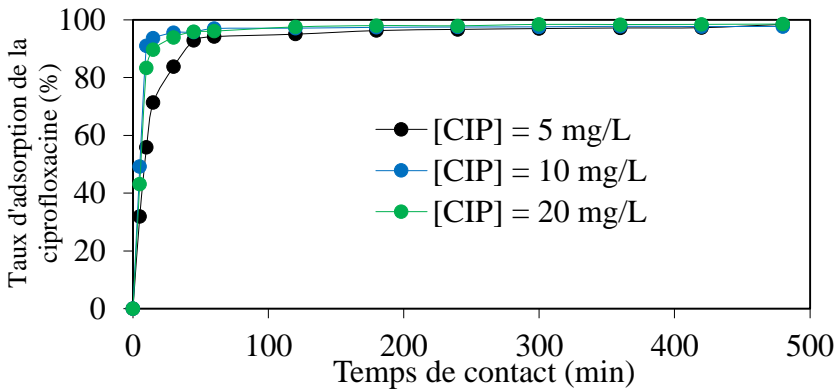


Figure 5 : Effet du temps de contact (masse d'argile = 260 g, pH = 4, T = 25 °C).

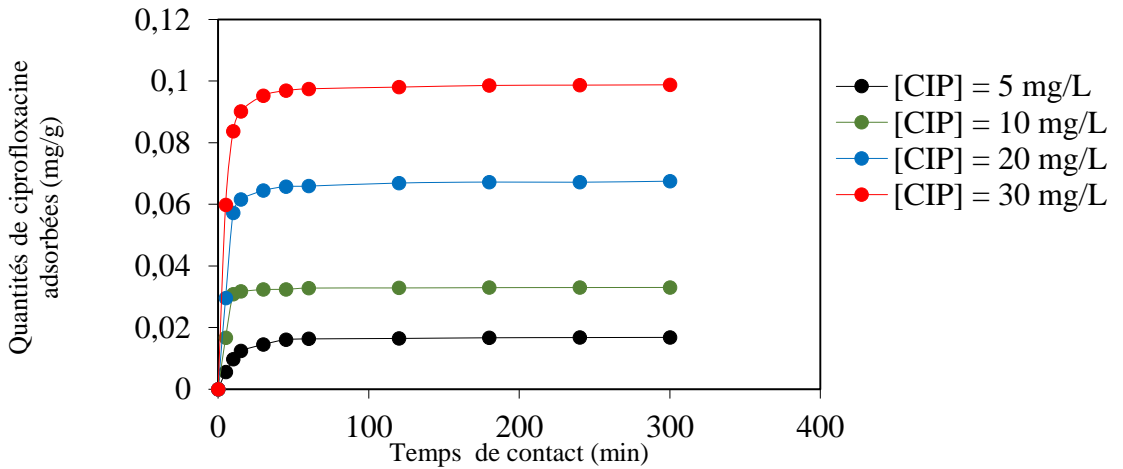


Figure 6 : Effet de concentration initiale (masse d'argile = 260 g, pH = 4, T = 25 °C).

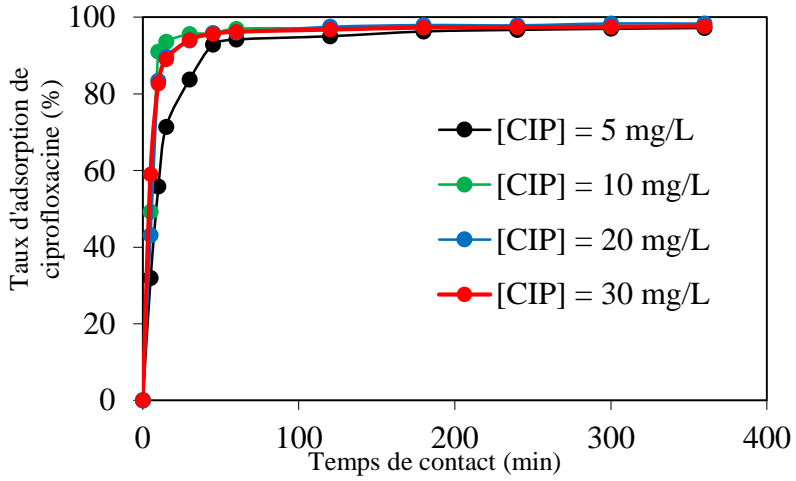


Figure 7 : Taux d'adsorption de la ciprofloxacine (masse d'argile = 260 g, pH = 4, T = 25 °C).

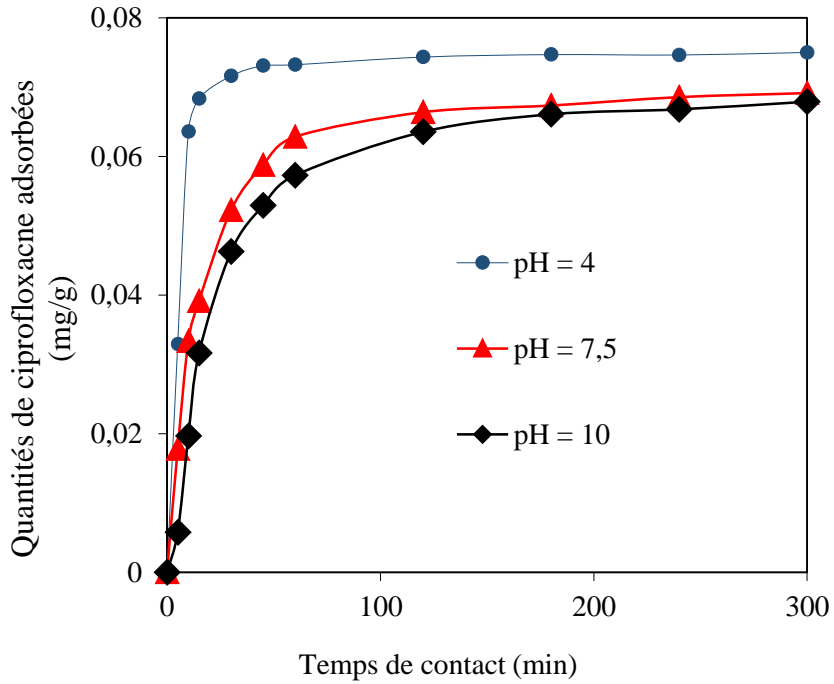


Figure 8 : Effet du pH ([CIP] = 20 mg/L, masse d'argile = 260 g, T = 25 °C).

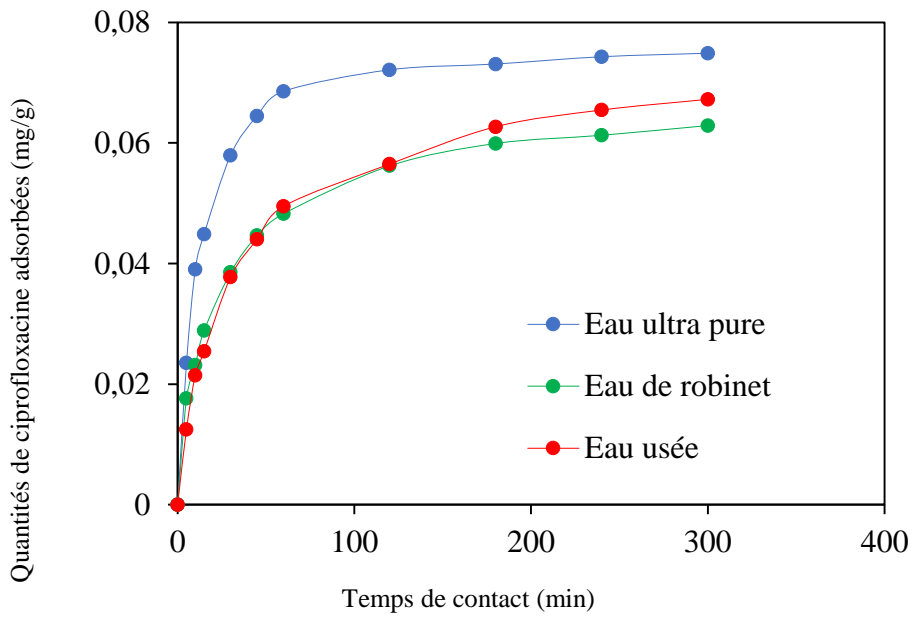


Figure 9 : Effet des matrices d'eau sur l'adsorption ([CIP] = 20 mg/L, masse d'argile = 260 g, T = 25 °C).

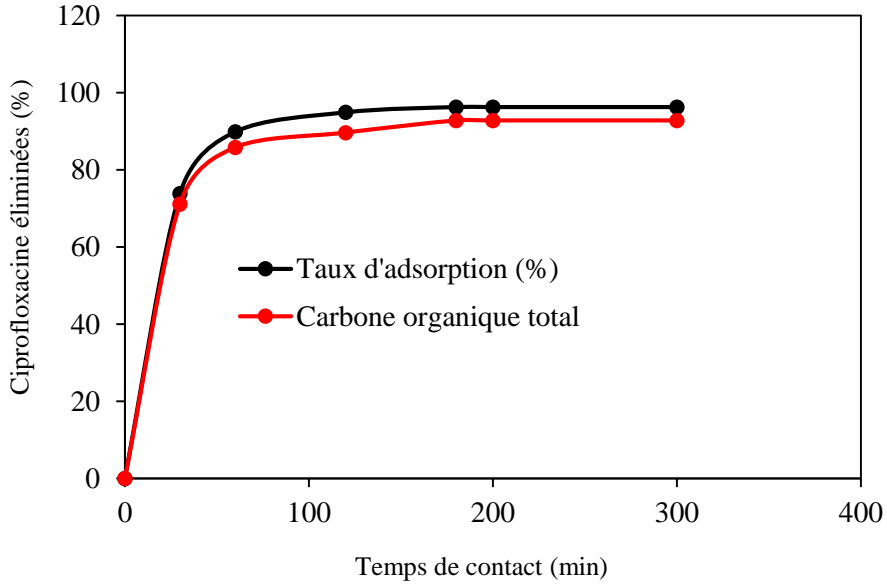


Figure 10 : Taux d'adsorption et du carbone organique total ([CIP] = 20 mg/L, masse d'argile = 260 g, Eau ultra pure, pH = 4, T = 25 °C).

Tableau 3 : Paramètres selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich (total ([CIP] = 20 mg/L, masse d'argile = 260 g, Eau ultra pure, T = 25 °C).

Langmuir			Freundlich		
Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	1/n	K_F	R
2,46	0,001334	0,99	2,23	0,08	0,99

Tableau 4. Paramètres cinétiques des modèles cinétiques en fonction de l'adsorption de la ciprofloxacine total ([CIP] = 20 mg/L, masse d'argile = 260 g, Eau ultra pure, pH = 4, T = 25 °C).

Modèles cinétiques	Paramètres Cinétiques	Concentrations de la ciprofloxacine(mg/L)			
		5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L
Pseudo 1 ^{er} ordre	R^2	0,567	0,52	0,615	0,604
	K_1 (mg ⁻¹ .mg.min)	0,050	0,054	0,049	0,047
	Q_e cal (mg/g)	0,02	0,013	0,037	0,042
	Q_e exp (mg/g)	0,016	0,329	0,0672	0,098
Pseudo 2 ^{ème} ordre	R^2	0,999	0,998	0,998	0,999
	K_2 (mg ⁻¹ .mg.min)	11,17	0,2	6,57	0,067
	Q_e cal (mg/g)	0,017	0,034	0,068	0,099
	Q_e exp (mg/g)	0,016	0,329	0,067	0,985

DISCUSSION

L'objectif de cette étude est d'évaluer la capacité d'élimination de la ciprofloxacine sur des billes en argile. Pour cela, les paramètres physiques et chimiques des billes ont été déterminés ainsi que l'influence de certains paramètres opératoires. En effet, les données relatives à la surface spécifique et à la porosité des billes en argile ont permis de trouver que la surface est d'environ 52 cm²/g, le volume des pores de 0,2 cm³/g et un diamètre de 148,50 Å. Ces tests basés sur l'adsorption de l'azote à 77 K ont montré que la surface spécifique des billes en argile est très faible comparativement à celle des charbons actifs.

L'effet de certains paramètres a été observé sur l'adsorption de la ciprofloxacine. Ainsi, l'influence de la masse d'argile a révélé que l'augmentation de la quantité de billes en argile entraîne une forte adsorption de la

ciprofloxacine. Cela traduit une agmentation des pores disponibles sur cette masse d'argile. Pour ce qui concerne le temps d'équilibre, il se définit comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Selon les travaux de Doğan et al. (2009), c'est un paramètre important dans le traitement des eaux par les procédés d'adsorption. Dans cette étude, la ciprofloxacine a été rapidement éliminée des matrices dopées d'eau ultra pure après 180 minutes d'expérience. En outre, la quantité de la ciprofloxacine adsorbée sur les billes en argile augmente en fonction de la concentration initiale de la ciprofloxacine. Elle passe de 0,07 mg/g à 0,1 mg/g pour des concentrations de 5 mg/L à 30 mg/L. Ces résultats sont en cohérence avec ceux de Deniz et Saygideger, (2010). Ces auteurs ont montré que l'augmentation de la concentration initiale d'un polluant fournit une force motrice

importante pour vaincre toutes les résistances de transfert de masse des polluants entre la phases aqueuse et l'absorbât d'une part et d'autre part l'augmentation de la diffusion des molécules en solution à travers la surface de l'adsorbant. Mais au delà de la concentration de 10 mg/L de la ciprofloxacine, nous avons observé une légère diminution des cinétiques d'adsorption. Cette diminution traduit une saturation des pores à la surface des billes en argile (Ho et al., 2005). Il faut remarquer que les capacités d'adsorption de cette fluoroquinolone sur les billes en argile sont fortement influencées par l'évolution du pH. Le pH a des effets significatifs sur l'adsorption des fluoroquinolones (Gu et al., 2015 ; Goyne et al., 2005).

Les taux d'adsorption de la ciprofloxacine sont plus élevées pour des valeurs de pH acide. Ils diminuent au fur à mesure que le pH tend vers des valeurs élevées. En effet, lorsque le pH de la solution est inférieur au pK_{a1} ($pK_{a1} = 6,35$), le groupe amine du fragment pipérazine des deux antibiotiques est protoné : la forme cationique de la fluoroquinolone prédomine. Ces formes cationiques s'adsorbent majoritairement sur les billes en argile. L'échange de cations entre les cations échangeables du minéral argileux et l'antibiotique serait le mécanisme d'adsorption prédominant. Pour des valeurs de pH comprises entre le pK_{a1} et le pK_{a2} ($pK_{a2} = 8,95$) la faible variation des capacités d'adsorption suggère que le groupe amine chargé positivement de l'antibiotique peut encore contribuer à l'adsorption via un mécanisme d'échange de cations, même si la molécule de ciprofloxacine est sous forme zwitterionique. La forte diminution de l'adsorption de la ciprofloxacine obtenue lorsque le pH de la solution tend ou dépassait le pK_{a2} confirme que les formes anioniques participent très faiblement dans ces mécanismes de fixation de ces molécules de fluoroquinolones. Cette diminution de la vitesse d'adsorption été également observée par Jalil et al. (2015) et sur des sols, de la goethite et de la kaolinite par MacKay et Seremet, (2008) et Vasudevan et al. (2009).

Des matrices d'eau ont été utilisées pour tester l'efficacité du procédé d'adsorption dans les conditions réelles en les dopant à une

concentration de ciprofloxacine de 20 mg/L. Les résultats ont indiqué une légère diminution des vitesses d'adsorption de la ciprofloxacine par rapport à l'eau ultra pure (pH = 7,5). Le temps d'équilibre (t_e) est de 50 minutes dans l'eau ultra pure alors qu'il est de 300 min pour l'eau de robinet et l'eau usée. A ces temps, les taux d'adsorption sont de 98%, 93 % et 92 % respectivement dans l'eau ultra pure (pH = 7,5), l'eau de robinet et l'eau usée. Cette légère diminution du taux d'adsorption serait due à une compétition entre les formes cationiques de la ciprofloxacine et les autres espèces présentes dans ces matrices puis que celles-ci sont capables de s'adsorber également à la surface des billes en argile.

Les taux d'adsorption obtenus ont été comparés à l'évolution du carbone organique total (COT). Les valeurs du taux d'adsorption sont 98 % et ceux relatifs au COT est 95 % après 200 min d'expérience. Ces résultats ont indiqué que la ciprofloxacine pourrait être réellement éliminée des matrices contaminées. Dans cette étude, les isothermes d'adsorption de Langmuir permettent de décrire le phénomène d'adsorption. Ces résultats sont en cohérence avec ceux de Moussavi et al., (2015) et Babuponnusami et Muthukumar, (2012). Ces modèles ont été utilisés pour décrire l'adsorption des fluoroquinolones sur de l'argile en suspension.

Conclusion

L'étude de l'influence des paramètres a permis de déterminer les meilleures conditions d'adsorption de la ciprofloxacine sur des matériaux sous formes de billes et en argiles. En dépit de la faible surface spécifique des billes en argile, les tests effectués ont montré que cette molécule possède un groupement amine capable de favoriser sa forte adsorption notamment à pH acide. L'adsorption de la ciprofloxacine se produit principalement sous les formes ioniques et dans différentes matrices environnementales. Le taux d'adsorption est supérieur à 99 % au bout de 180 min. Les valeurs du COT ont révélé que cette fluoroquinolone pourrait être éliminée dans les eaux contaminées. Les billes en argile seraient des matériaux appropriés pour l'assainissement de l'environnement notamment les milieux aqueux.

REMERCIEMENTS

Nous remercions les acteurs du projet AMURGE (Appui à la modernisation et à la réforme des universités et grandes écoles de Côte d'Ivoire) pour leur contribution financière à la réalisation de ces travaux.

CONFLITS D'INTERET

Tous les auteurs déclarent qu'il n'y a pas de conflit d'intérêt sur cet article.

CONTRIBUTION DES AUTEURS

NKR, AKN, DM et KKP ont participé aux travaux de recherche et à la rédaction de ce document. SBD ML, GB, DA et TKS ont supervisé ces travaux de recherche respectivement à Abidjan et à Poitiers

REFERENCES

- Babel S. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97: 219-243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Babić S, Periša M, Škorić I. 2013. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. *Chemosphere*, 91: 1635-1642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.072>
- Babuponnusami A, Muthukumar K. 2012. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183: 1-9.
- Banat IM, Nigam P, Singh D, Marchant R. 1996. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, 58: 217-227.
- Barreca S, Orecchio S, Pace A. 2014. The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies. *Applied Clay Science*, 99: 220-228.
- Chang PH, Li Z, Yu TL, Munkhbayer, S, Kuo, TH, Hung, Y.-C., Jean, J.-S., Lin, K.-H., 2009. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 148-155.
- Deniz F, Saygideger SD. 2010. Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 262: 161-5.
- Doğan M, Karaoğlu MH, Alkan M. 2009. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 1142-1151.
- Gianotti V, Benzi M, Croce G, Frascarolo P, Gosetti F, Mazzucco E, Bottaro M, Gennaro MC, 2008. The use of clays to sequester organic pollutants. Leaching experiments. *Chemosphere*, 73: 1731-1736.
- Goyne KW, Chorover J, Kubicki JD, Zimmerman AR, Brantley SL. 2005. Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283: 160-170.
- Gu X, Tan Y, Tong F, Gu C. 2015. Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu (II) and onto goethite surfaces. *Chemical Engineering Journal*, 269: 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.114>
- Ho YS, Chiang TH, Hsueh YM. 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*, 40: 119-24. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.035>
- Jalil MER, Baschini M, Sapag K, 2015. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, 114: 69-76.
- Jalil MER, Vieira RS, Azevedo D, Baschini M, Sapag K. 2013. Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science* 71: 55-63.
- Kusari S, Prabhakaran D, Lamshöft M, Spittler M. 2009. In vitro residual antibacterial activity of difloxacin, sarafloxacin and their photoproducts after photolysis in water. *Environmental Pollution*, 157: 2722-2730.
- Lindberg R, Jarnheimer PÅ, Olsen B, Johansson M, Tysklind M. 2004.

- Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*, 57 : 1479-1488. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.015>
- MacKay AA, Seremet DE. 2008. Probe compounds to quantify cation exchange and complexation interactions of ciprofloxacin with soils. *Environmental Science & Technology*, 42: 8270-8276.
- Moussavi G, Jiani F, Shekoohiyan S. 2015. Advanced reduction of Cr (VI) in real chrome-plating wastewater using a VUV photoreactor: Batch and continuous-flow experiments. *Separation and Purification Technology*. 151: 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.047>
- Omri A, Benzina M. 2013. Adsorption characteristics of silver ions onto activated carbon prepared from almond shell. *Desalination and Water Treatment*, 51: 2317-2326.
- Orias F, Perrodin Y. 2014. Pharmaceutical residus in hospital effluents: a risk for ecosystems? *Actualité chimique*, 381: 18-24.
- Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177: 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Sturini M, Speltini A, Maraschi F, Profumo A, Tarantino S, Gualtieri AF, Zema M, 2016. Removal of fluoroquinolone contaminants from environmental waters on sepiolite and its photo-induced regeneration. *Chemosphere*, 150: 686-693. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.127>
- Van Doorslaer X, Demeestere K, Heynderickx PM, Van Langenhove H, Dewulf J. 2011. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101: 540-547. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.027>
- Vasudevan D, Bruland GL, Torrance BS, Upchurch VG, MacKay AA. 2009. pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151: 68-76.
- Wang CJ, Li Z, Jiang WT, Jean JS, Liu CC. 2010. Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 309-314.
- Wang Q, Zhang J, Zheng Y, Wang A. 2014. Adsorption and release of ofloxacin from acid- and heat-treated halloysite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.036>