

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider –Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie civil et d'Hydraulique
Référence :/2020



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية و الري
المرجع/2020

Mémoire de Master

Filière : Hydraulique

Spécialité : Hydraulique urbaine

Thème

**Etude de l'efficacité du charbon actif en poudre pour
l'abattement du diclofénac en milieu minéralisé**

Nom et Prénom de l'étudiant :
RAHAL Nassira

Encadreur : Mme OUNOKI Samira
Co-Encadreur : LAHIOUEL Salih

Année universitaire : 2019 - 2020

Remerciements

Tout d'abord je remercie vivement Le Bon Dieu de m'avoir donnée la force et le courage pour accomplir ce travail.

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'université de Biskra, sous la direction de Professeur **GUERGAZI Saâdia**. Que madame **GUERGAZI Saâdia** accepte l'expression de mes sincères reconnaissances pour m'avoir accueillie au laboratoire.*

*Ma première pensée va tout naturellement à **Mme Ounoki Samira Docteur** à l'université de Biskra, d'avoir acceptée de m'encadrer. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me confiant ce travail, malgré les contraintes. Merci pour son encouragement, sa générosité, son soutien dans les moments difficiles durant mes expérimentations ce qui m'a donné le courage pour poursuivre la réalisation de ce travail.*

*Je remercie Monsieur **LAHIOUEL Salih** pour son aide et sa disponibilité. Je présente mes remerciements aux membres de Jury de bien vouloir accepter d'évaluer mon travail.*

J'adresse mes remerciements aussi à tous les enseignants de notre département d'hydraulique.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, sans oublier mes collègues de promotion.



A tous merci

Dédicace

Je dédie ce modeste travail pour toi Mama SALIHA.,

Et à tous ceux que j'aime, à tous ceux qui m'ont soutenue, assistée et aidée.

Toute ma reconnaissance et mon amour à mes parents pour leur généreuse

Assistance affective et matérielle. Cette étude n'aurait pu aboutir sans leurs

Encouragements, leur patience, leur disponibilité et leur amour qui a

renforcé ma Volonté d'aller au bout de ma démarche.

Je dédie ce travail aussi :

Mes très chères sœurs : Rahima et Siham

Mon frère Ismail

Mon cher Farid

Mes très chers Amies Yasmine , Khadija . Samira , et Nawal . merci pour votre solidarité



RAHAL NASSIRA

Résumé:

Le développement industriel et agricole a engendré la production des milliers des produits pharmaceutiques à usage humain ou animale. Après utilisation, les rejets de ces derniers vont être disséminés dans les divers compartiments aquatiques dont l'impact constitue une préoccupation environnementale. L'objectif de notre travail consiste à étudier l'efficacité du charbon actif en poudre pour l'abattement du diclofénac en milieu minéralisé. Les résultats acquis ont mis en évidence que le diclofénac est bien adsorbé sur charbon actif en poudre en eau minéralisée (eau de Guedila) et la quantité retenue s'accroît avec l'accroissement de la teneur initiale en médicament introduite. Il apparaît également que l'abattement du diclofénac augmente avec l'augmentation de la dose en CAP en eau minéralisée et elle est plus rapide pour des faibles teneurs en CAP, et qu'un milieu faiblement acide favorise l'adsorption du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé. En plus du CAP, le diclofénac est bien éliminé par le charbon actif en grains et faiblement retenu par la bentonite.

Mots clés : : *diclofénac, adsorption, CAP, pH, CAG, bentonite, eau minéralisée.*

المخلص :

نجم عن التطور الصناعي والزراعي انتاج الآلاف من المواد الصيدلانية ذات الاستعمال البشري والحيواني. بعد استعمالها، تنتشر مخلفات هذه المواد في الأوساط المائية حيث تأثيرها يمثل قلق بيئي. يهدف عملنا إلى دراسة فعالية مسحوق الفحم المنشط في إزالة الديكلوفيناك في وسط معدني. أظهرت النتائج المحصل عليها أن مسحوق الفحم المنشط يمتاز الديكلوفيناك جيدا في الوسط المعدني قديلة والكمية الممتازة تزداد مع زيادة التركيز الأولي للدواء. يبدو أيضا أن إزالة المضاد للالتهاب ترتفع مع زيادة مسحوق الفحم المنشط في الوسط المعدني ويكون أسرع في تراكيزه الضعيفة، و أن الوسط ضعيف الحموضة يحفز امتزاز الديكلوفيناك على مسحوق الفحم المنشط في الوسط المعدني. إضافة إلى مسحوق الفحم المنشط، يمتاز الديكلوفيناك جيدا على الفحم المنشط الحبيبي ويلتقط بصفة ضعيفة على البنتونيت.

الكلمات المفتاحية: الديكلوفيناك، الامتزاز، درجة الحموضة، مسحوق الفحم المنشط، الفحم المنشط الحبيبي، بنتونيت.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

CHAPITRE 01 : Médicaments dans les milieux aqueux

1.1 Introduction	2
1.2 Consommation des médicaments.....	2
1.2.1 Au niveau mondial.....	2
1.2.2 En Algérie	4
1.3 Sources des composés pharmaceutiques	5
1.3.1 Rejets industriels pharmaceutiques.....	5
1.3.2 Rejets d'origine humaine.....	6
1.4 Présence des composés pharmaceutiques dans les milieux aquatiques.....	7
1.4.1 Eaux résiduaires.....	7
1.4.2 Eaux de surface.....	8
1.4.3 Eaux souterraines.....	9
1.4.4 Eaux destinées à la consommation humaine.....	10
1.5 Présence des médicaments dans les milieux aquatiques Algériens.....	12
1.6 Toxicité des substances pharmaceutiques.....	12
1.7 Diclofénac.....	13
1.7.1 Définition.....	13
1.7.2 Propriétés physico-chimiques du diclofénac.....	13
1.7.3 Métabolisme du diclofénac.....	14
1.7.4 Toxicité de diclofénac.....	15
1.8 Conclusion.....	15

CHAPITRE 02 : Techniques d'adsorption (théorie et application)

2.1 Introduction	16
2.2 Définition.....	16
2.2.1 Adsorption physique	16

2.2.2 Adsorption chimique	16
2.3 Description du mécanisme d'adsorption	17
2.4 Cinétique d'adsorption	18
2.4.1 Modèle de la cinétique du pseudo-premier-ordre (Lagergren).....	18
2.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second-ordre.....	19
2.4.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	19
2.5 Isothermes d'adsorption.....	20
• Modèle de Langmuir.....	20
•Modèle de Freundlich.....	20
•Isotherme de TEMKIN.....	21
•Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	21
2.6 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	22
2.7 Les propriétés des adsorbants.....	23
• Structure poreuse.....	23
•La surface spécifique.....	24
2.8 Types d'adsorbants.....	25
❖ Charbon actif	25
❖ Adsorbants minéraux.....	25
2.9 Généralité sur charbon actif.....	26
2.9.1 Historique	26
2.9.2 Différentes formes de charbon actif.....	26
• Charbon actif en poudre	27
• Charbon actif en grain	27
• Charbon actif extrudé.....	27
2.9.3 Quelques applications du charbon actif.....	28
2.9.4 Procédés de fabrication de charbon actif.....	28
2.9.5 Texture du charbon actif.....	29
2.9.6 Propriétés superficielles du charbon actif.....	30
2.10 Elimination des résidus médicamenteux en milieux aqueux.....	30
2.11 Conclusion.....	31

CHAPITRE 03 : Protocole Opérateur

3.1 Introduction.....	32
3.2 Dispositifs expérimentaux.....	32
3.3 Produits chimiques et préparation des solutions.....	34
3.4 Milieux de dilution.....	36
3.5 Dosage du diclofénac.....	37
3.6 Description des essais d'adsorption du diclofénac.....	37
3.7 Conclusion.....	39

CHAPITRE 04 : Résultats et discussion

4.1 Introduction	40
4.2 Adsorption du diclofénac sur charbon actif en poudre en milieu aqueux.....	40
4.2.1 Effet du temps de contact.....	40
4.2.2 Influence de la concentration initiale en diclofénac.....	40
4.2.2 Effet de la dose en CAP.....	42
4.2.3 Effet du pH.....	44
4.2.4 Cinétique d'adsorption pour différents types d'adsorbant en milieu minéralisé.....	45
4.2.5 Effet de la minéralisation totale.....	48
4.2.6 Effet de la vitesse d'agitation.....	49
4.3 Conclusion.....	50
Conclusion générale.....	51
Références Bibliographiques.....	52

Liste des figures

Chapitre 1 :Médicaments dans les milieux aqueux

Figure 1.1 : Voies d'introduction des produits pharmaceutiques dans l'eau	6
Figure 1.2 : La structure chimique du diclofénac	13

Chapitre 2 :Techniques d'adsorption (théorie et application)

Figure 2.1 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif	18
Figure 2.2 : Représentation schématique des différents types de pores	23
Figure 2.3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	24
Figure 2.4 : Charbon actif en poudre (CAP)	27
Figure 2.5 : Charbon actif en grain (CAG)	27
Figure 2.6 : charbon actif extrudé	28

Chapitre 3 :Protocole Opérateur

Figure 3.1 : Spectrophotomètre	32
Figure 3.2 : pH-mètre	32
Figure 3.3 : Balance de précision	33
Figure 3.4 : Dispositif filtration sous vide	33
Figure 3.5 : Agitateur magnétique	33
Figure 3.6 : Verrerie et consommable	33
Figure 3.7 : Diclofénac de sodium	36
Figure 3.8 : courbe d'étalonnage	37

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Figure 4.1	: Effet du temps de contact sur l'abattement du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé.....	40
Figure 4.2	: Influence de la concentration initiale en diclofénac sur sa rétention sur CAP en milieu minéralisé	42
Figure 4.3	: Effet de la dose du CAP sur l'élimination du diclofénac en eau distillée et Minéralisée	44
Figure 4.4	: Evolution des rendements d'abattement du diclofénac en fonction du pH du milieu en eau minéralisée	45
Figure 4.5	: Evolution des rendements d'élimination diclofénac en fonction du temps de contact sur divers adsorbants en milieu minéralisé	46
Figure 4.6	: Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur CAG en milieu minéralisé	47
Figure 4.7	: Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur bentonite en milieu minéralisé	48
Figure 4.8	: Evolution des rendements d'élimination du diclofénac en fonction de la dose du CAP en eaux minéralisées	49
Figure 4.9	: Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du diclofénac en minéralisée ...	50

Chapitre 1 :Médicaments dans les milieux aqueux

Tableau 1.1 :	Répartition géographique de la vente des médicaments à usage humain dans le monde en 2016 et projection pour 2021 exprimées en milliards de dollars	3
Tableau 1.2 :	Perspectives des principales classes thérapeutiques en termes de dépenses (exprimées en milliards de dollars) et de taux de croissance	4
Tableau 1.3 :	Les médicaments les plus prescrits en Algérie.....	5
Tableau 1.4 :	Médicaments présents dans les eaux de surface africaines	9
Tableau 1.5 :	Revue des contaminations maximales des eaux potables à travers le monde....	11
Tableau 1.6 :	Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens.....	12
Tableau 1.7 :	Principales caractéristiques physicochimiques du diclofénac	14

Chapitre 2 :Techniques d'adsorption (théorie et application)

Tableau 2.1 :	Les différences entre l'Adsorption physique et chimique	17
---------------	---	----

Chapitre 3 :Protocole Opérateur

Tableau 3.1 :	Propriétés physico-chimiques du diclofénac	35
Tableau 3.2 :	Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite	35
Tableau 3.3 :	Caractéristiques minéralogiques de la bentonite	35
Tableau 3.4 :	Caractéristiques physicochimiques des milieux de dilution	36
Tableau 3.5 :	Variation des paramètres réactionnels	38

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.1 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur CAP en eau minéralisé.....	41
Tableau 4.2 : Modélisation des isothermes d'adsorption du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé.	43
Tableau 4.3 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en milieu minéralisé.....	47

A decorative frame resembling a scroll, with a light orange border and rounded corners. The frame is open on the left side, and the top and bottom edges are slightly curved. The text is centered within a solid orange rectangular area in the middle of the scroll.

Introduction générale

Introduction générale

Les médicaments sont des substances pharmaceutiques produites pour traiter une maladie ou améliorer la santé des êtres humains ou des animaux. Ils sont strictement réglementés pour en contrôler l'efficacité et assurer la sécurité du patient. Si leurs effets indésirables sur la santé publique sont connus, leurs effets secondaires nocifs qu'ils peuvent avoir sur l'environnement naturel n'ont pas encore été suffisamment étudiés. Environ 4000 principes pharmaceutiques actifs sont administrés à l'échelle mondiale, alors que leur production s'accroît à un rythme de 100 000 tonnes chaque année (**Weber et al, 2014**). Au cours de la dernière décennie, Les résidus des médicaments ont été mesurés pratiquement dans tous les compartiments aquatiques (eaux usées, eaux de surface, eaux souterraines, et eau potable), voire même dans les sols, fumier et le biote. Les produits pharmaceutiques sont fabriqués pour avoir un effet biologique sur l'organisme. Une fois rejetés dans le milieu naturel, cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur la faune et la flore (les organismes non-cibles). Les voies d'émission des résidus des médicaments sont multiples, elles peuvent être les rejets liquides d'industrie pharmaceutique ou les rejets hospitaliers. Cependant, les stations d'épurations sont considérées comme la source principale de ces polluants dans l'environnement. Les taux d'élimination des médicaments par les stations d'épuration des eaux usées oscillent entre moins de 20% et plus de 80% pour certains produits pharmaceutiques. Ainsi, les résidus sont déversés dans les rivières, les lacs et les nappes souterraines (**Weber et al, 2014**). Les techniques de traitement des rejets médicamenteux peuvent être classiques (biologique ou physicochimique) ou avancées (procédés d'oxydation avancée, électro-dégradation et nanofiltration). Par ailleurs, des procédés de traitement tertiaire sont actuellement développés pour les eaux usées pour certains micropolluants hydrophiles comme les résidus médicamenteux et les pesticides. Parmi les différentes technologies existantes, l'adsorption sur charbon actif apparait comme une technique particulièrement intéressante du fait de sa simplicité de mise en œuvre, son coût et son efficacité (**Boehler et al. 2012; Margot et al. 2013**). Le but de notre travail consiste à étudier les possibilités de la rétention du diclofénac sur charbon actif en poudre en milieu minéralisé. Le mémoire est réparti en quatre chapitres dont le premier récapitule des données sur les médicaments à savoir leur présence dans les matrices minérales, les voies de leur émission ainsi que leurs effets. Par contre, le deuxième chapitre comportera la définition d'adsorption, mécanismes, cinétique ainsi que les isothermes d'équilibre. Les deux derniers chapitres regrouperont la méthodologie expérimentale suivie en plus les résultats expérimentaux acquis ainsi que les discussions et les interprétations relatives.

Chapitre 01

Médicaments dans les milieux aqueux

1.1 Introduction

La consommation de médicaments permet de prévenir, de soigner, de soulager la maladie, de prolonger des vies, et d'améliorer le bien-être et la qualité de vie des populations. Plus de 3 000 principes actifs sont disponibles pour la prise en charge de la santé des populations humaines et animales à travers le monde, issus pour beaucoup de la synthèse chimique. Ils sont produits à plus de 100 000 tonnes par an, cette production conduit logiquement à leur présence dans l'environnement. Les médicaments sont conçus pour induire un effet biologique favorable à la santé de l'organisme animal ou humain, et leurs résidus dispersés dans l'environnement portent potentiellement ces mêmes effets ce qui constitue une préoccupation environnementale et sanitaire mondiale.

Le présent chapitre sera consacré à la consommation mondiale des médicaments à usage humain, leur présence dans les matrices environnementales, leur toxicité ainsi que les voies de leur élimination. Une partie de ce chapitre sera destinée au diclofénac, le médicament que nous allons étudier son élimination au cours de cette étude.

1.2 Consommation des médicaments

1.2.1 Au niveau mondial

Les pays les plus consommateurs des médicaments sont les pays industrialisés avec le niveau de vie le plus élevé. Ainsi en 2006, 80 % du marché mondiale des médicaments à usage humain concernent l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon pour moins de 15 % de la population mondiale (**Haguenoer, 2010**). Cependant, cette part a été réduite à près de 65% en 2011. Selon les projections pour 2021, les États-Unis, la Chine et le Japon seront les pays les plus consommateurs de médicaments à usage humain, alors que l'Allemagne serait le premier pays européen (Tableau 1.1). En 2016, Il apparaît que les médicaments les plus vendus concernent le traitement du cancer, des maladies cardio-vasculaires, de la douleur et du diabète. Il semble également que les 10 premières familles thérapeutiques consomment 50 % des dépenses mondiales totales (tableau 1.2).

La présence des médicaments dans l'environnement est généralement proportionnelle leur consommation notamment si les techniques d'élimination sont assez réduites.

Tableau 1.1 : Répartition géographique de la vente des médicaments à usage humain dans le monde en 2016 et projection pour 2021 exprimées en milliards de dollars (**Quintiles IMS, 2016**) (**Académie nationale de Pharmacie, 2019**)

	<i>2016 en milliards US \$</i>	<i>2021 (projection) en milliards US \$</i>
Monde	1104,6	1455 – 1485
Amérique du nord	481,0	671 - 706
USA	461,7	645-675
Canada	19,3	27-31
Europe	151,8	170 - 200
Allemagne	43,1	49-59
France	32,1	33-37
Royaume uni	27,0	34-38
Italie	28,8	34-38
Espagne	20,7	23-27
Chine	116,7	140-170
Japon	90,1	90-94
Brésil	26,9	32-36
Russie	11,6	14-18
Inde	17,4	26-30

Tableau 1.2 : Perspectives des principales classes thérapeutiques en termes de dépenses (exprimées en milliards de dollars) et de taux de croissance (**Quintiles IMS, 2016**). (**Académie nationale de Pharmacie, 2019**)

	<i>Dépenses en 2016</i>	<i>Dépenses en 2021</i>
Oncologie	75,3	120-135
Diabète	66,2	95-110
Auto-immunité	45,1	75-90
Douleur	67,9	75-90
Cardiovasculaire	70,5	70-80
Respiratoire	54,4	60-70
Antibiotiques et vaccins	54,4	60-70
Santé mentale	36,8	35-40
VIH	24,6	35-40
Antiviraux hors VIH	33,2	35-40
Autres	230,2	360-415

1.2.2 En Algérie

Les dépenses de santé en Algérie croissent d'une manière impressionnante depuis plus de deux décennies et le marché pharmaceutique algérien est le premier marché africain (**Pharma Maghreb Expo, 2018**) (**Article Lahiouel**). En effet, la consommation nationale des médicaments s'est élevée à 3,8 milliards de dollars en 2018 dont plus de la moitié a été assurée par la production locale, soit une hausse de plus de 6% par rapport au relevé des dépenses de 2017. Cette augmentation s'explique essentiellement par l'explosion, ces dernières années, de pathologies non transmissibles. A titre d'exemple, le nombre de malades cancéreux augmente d'année en année. Une moyenne de 42 000 nouveaux cas est enregistrée chaque année. Les dernières enquêtes épidémiologiques ont fait état de 4,5 millions de diabétiques et autant de millions, voire plus d'Algériens qui souffrent d'hypertension artérielle (**Hanafi , 2019**). Les médicaments les plus prescrits en Algérie sont rassemblés dans le tableau (1.3) (source : www.maghrebemergent.info).

Tableau1.3 : Les médicaments les plus prescrits en Algérie.

1. Doliprane	11. Ixprim	21. Plavix
2. Efferalgan	12. Paracetamol Biogaran	22. Subutex
3. Dafalgan	13. Forlax	23. Aerius
4. Levothyrox	14. Magne b6	24. Orelox
5. Kardegic	15. Helicidine	25. Dextropropoxyphene...
6. Spasfon	16. Piascledine	26. Inexium
7. Tahor	17. Lamaline	27. Efferalgan Codeine
8. Voltarene	18. Gaviscon	28. Di Antalvic
9. Methadone Aphp	19. Daflon	29. Meteospasmyl
10. Eludril	20. Rhinofluimucil	30. Toplexil

1.3 Sources des composés pharmaceutiques

1.3.1 Rejets industriels pharmaceutiques

Les rejets d'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques par les résidus médicamenteux (**Kümmerer, 2009**). Par exemple, des industries pharmaceutiques sont en partie responsables de la contamination du lac Léman et plusieurs sites de production sont à l'origine de rejets de 45 kg de diclofénac par jour dans le Rhin (**Edder et al, 2007; Académie Nationale de Pharmacie, 2008**).

1.3.2 Rejets d'origine humaine

Comme l'indique la figure I-1, la voie principale de contamination des milieux aquatiques par les médicaments à usage humain est constituée par les rejets d'eaux usées dans le milieu récepteur (Glassmeyer et al, 2005). Les substances pharmaceutiques présentes dans les eaux usées proviennent de deux types d'effluents : domestiques et hospitaliers (Académie nationale de pharmacie, 2008). Les effluents domestiques contiennent les molécules mères non métabolisées et des métabolites, excrétés via l'urine et les fèces. En Allemagne, 10 % de la population pratique régulièrement ce type d'élimination (Keil, 2008). Ce taux s'élève à 11,5 % au Royaume-Uni et 35,4 % aux Etats-Unis (Académie Nationale de pharmacie, 2008).

Les effluents hospitaliers sont des sources plus importantes de certaines molécules: anti-cancéreux et produits de contraste particulièrement persistants dans l'environnement (Montiel, 2006). Par exemple, le cyclophosphamide et l'ifosfamide ont été trouvés dans les effluents de centres hospitaliers avec des concentrations respectives de 4500 et 3000 ng.L⁻¹ (Pillon et al, 2005).

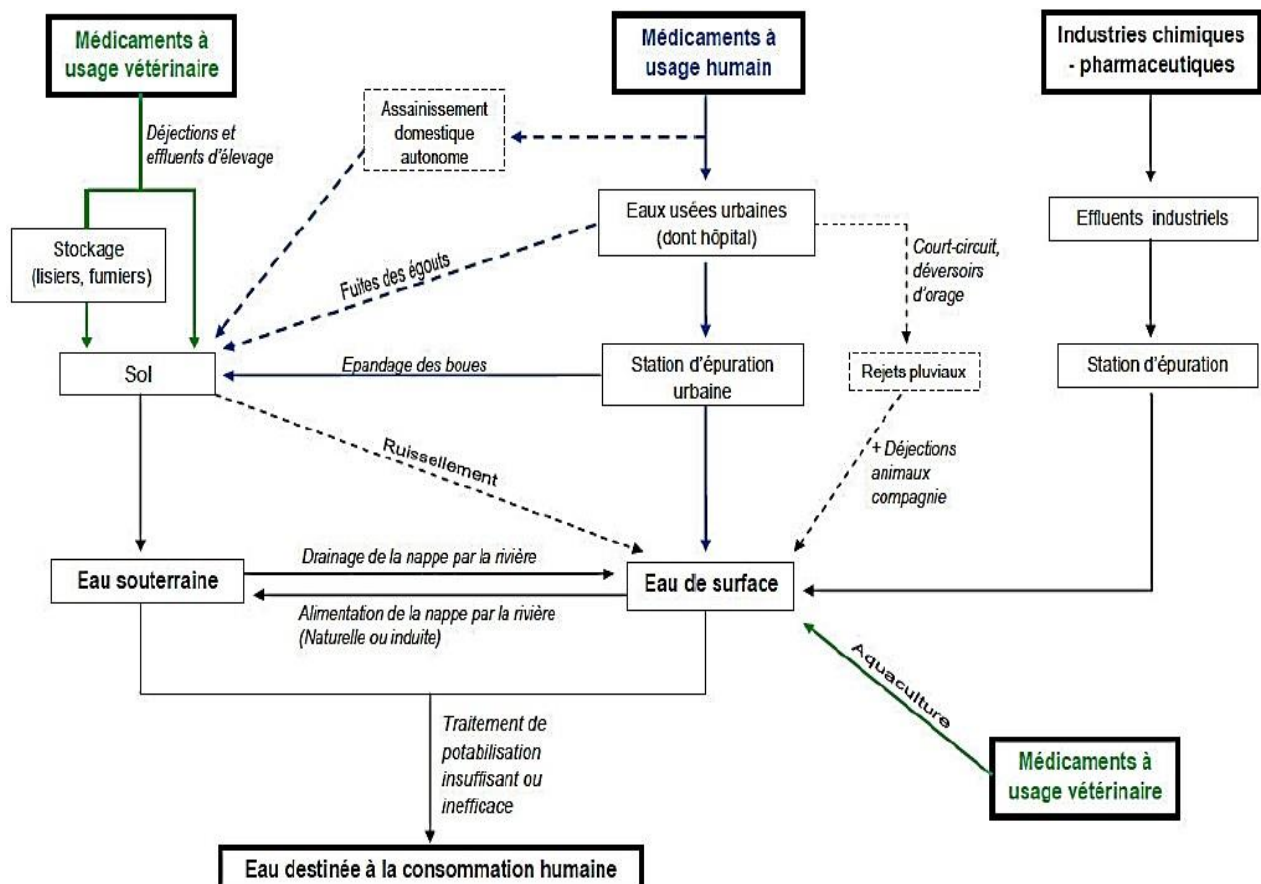


Figure 1.1 : Voies d'introduction des produits pharmaceutiques dans l'eau (Afssa, 2010).

1.4 Présence des composés pharmaceutiques dans les milieux aquatiques

Les résidus médicamenteux sont détectés dans tous les milieux aquatiques. La présence de ces substances est directement dépendante de leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leur solubilité dans l'eau, leur stabilité et leur demi-vie. Cette dernière donnée peut être très variable, de quelques heures ou quelques jours pour le diclofénac, l'ibuprofène (anti-inflammatoires), l'ofloxacine ou le sulfaméthoxazole (antibiotiques) à quelques mois pour l'acide clofibrique (hypolipémiant) et la carbamazépine (anti-épileptique). (ANDREOZZI R et al, 2003).

La première mise en évidence de la présence des produits pharmaceutiques dans l'eau remonte à 1976 (Hignite et Aznaroff 1977). De nombreuses recherches ont confirmé la présence de ces substances dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines (Miège et al, 2006 ; Paxeus et al, 2004 ; Boyd 2003 ; Golet et al, 2003 ; Metcalfe et al, 2003 ; Heberer et al, 2002 ; Kolpin et al, 2002 ; Ternes et al, 2001 ; Jones et al, 2001 ; Zuccato et al, 2000 ; Stumpf et al, 1999; Daughton et Ternes 1999 ; Halling-Sorensen et al, 1998 ; Ternes 1998 ; Buser et al, 1998), et dans les tissus de poissons (Ramirez et al, 2009 ; Brooks et al, 2005). Les molécules retrouvées appartiennent à des classes thérapeutiques différentes parmi lesquelles les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les hormones naturelles et synthétiques, les bêta-bloquants, les antidépresseurs ... ect (Daughton et 1999).

1.4.1 Eaux résiduaires

Les eaux usées représentent le premier compartiment récepteur des médicaments après usage et constituent une des principales sources de leur déversement dispersion dans les milieux aquatiques récepteurs en raison de leur incomplète dégradation dans les STEU conventionnelles. Généralement, ces stations n'ont pas été établies pour traiter ce genre de micropolluants et les taux d'abattement sont très variables selon les substances. Certaines comme l'aténolol, la carbamazépine, le métoprolol, le triméthoprime présentent des taux d'abattement inférieurs à 30 %, alors que d'autres comme la norfloxacin, le 17 βœstradiol et l'estriol présentent des taux d'abattement supérieurs à 80 % (Miège et al., 2009, Soulier et al., 2011) en raison de leurs propriétés physicochimiques et de leur biodégradabilité (Projet AMPERES 2006-2009 relatif au devenir des micropolluants dans les STEU).

Plusieurs recherches ont été effectuées et publiées sur les résidus médicamenteux dans les eaux usées confirmant la présence d'une centaine de molécules de diverses classes pharmaceutiques, des analgésiques et anti-inflammatoires, des antibiotiques, des antiépileptiques, des bêtabloquants, des hypocholestérolémiants, des agents de contraste, des

cytostatiques, des hormones, des antidépresseurs et anxiolytiques (Verlicchi et al., 2012, Yang et al., 2017). À titre d'exemple, l'étude de suivi des micropolluants des eaux usées conduite en Europe (EU Wide Monitoring Survey on Waste Water Treatment Plant Effluents, 2012)(Robert et al,2012) a prouvé que les médicaments les plus fréquemment détectés dans plus de 80 % des échantillons d'eaux usées analysés sont, entre autres, le tramadol, la venlafaxine, la codéine, le fluconazole, la benzotriazole, le bisoprolol, la ciprofloxacine, l'oxazépam, la carbamazépine, le diclofénac, la sulfaméthoxazole, le triméthoprime, alors que les médicaments de plus fortes concentrations sont le 1H-benzotriazole (221 µg/L), l'iopromide (150 µg/L), la carbamazépine (4,6 µg/L), le gemfibrozil (3,6 µg/L), l'ibuprofène (2,1 µg/L), l'oxazépam (1,8 µg/L), le sulfaméthoxazole (1,7 µg/L) et le kétoprofène (1,7 µg/L) (Académie nationale de pharmacie, 2019).

1.4.2 Eaux de surface

Généralement, les médicaments non éliminés ou non retenus dans les Stations d'épuration sont déversés dans les eaux de surface. Des articles de synthèse ont été publiés sur ce sujet ces dernières années (Pal et al., 2010). De nombreuses études ont confirmées la présence d'une centaine de molécules de diverses classes pharmaceutiques à savoir des analgésiques et anti-inflammatoires, des antibiotiques, des antiépileptiques, des bêtabloquants, des hypocholestérolémiantes, des agents de contraste, des hormones, des antidépresseurs et anxiolytiques-ont été trouvées dans les eaux de surface dans plusieurs régions du monde : Europe, Amérique, et plus récemment Asie et Afrique (tableau 1.4) (Balakrishna et al., 2017 ; Mzukisi Madikizela et al., 2017). Il est à noter que les concentrations sont nécessairement plus faibles que dans les eaux usées..

Tableau 1.4 : Médicaments présents dans les eaux de surface africaines (Mzukisi Madikizela et al., 2019).)

<i>Classe thérapeutique</i>	<i>Médicaments</i>	<i>Concentration (µg/l)</i>	<i>Pays</i>	<i>Référence</i>
Anti-inflammatoire non stéroïdien	Ibuprophène	0,026 – 0,091	Egypte	(Abdallah et al, 2019)
		3,04 – 5,08	Nigéria	(Olaitan et al, 2017)
		4,8 – 11	South Africa	(Madikizela et Chimuka, 2017)
	Diclofénac	0,9 – 5,3	South Africa	(Madikizela et Chimuka, 2017)
		0,077		(Abdallah et al, 2019)
		0,14	Egypte Nigéria	(Olaitan et al, 2017)
Antibiotiques	Amoxicilline	0,021	Egypte	(Abdallah et al, 2019)
		0,0027	Ghana	(Azanu et al, 2018)
	Ampicilline	0,021 – 0,184	Ghana	(Azanu et al, 2018)
Hormones stéroïdes	Estrone	0,0009 –	South Africa	(Mnguni et al, 2018)
		0,0044		
	Estriol	0,51 – 45,5		(Olatunji et al, 2017)

1.4.3 Eaux souterraines

La présence des résidus médicamenteux dans les eaux souterraines n'est pas étonnant en raison de la vulnérabilité des aquifères à la contamination par les pollutions médicamenteuses, de par le phénomène de renouvellement de leurs eaux, par infiltration des eaux superficielles à travers les sols. Cette contamination est variable selon la profondeur de l'aquifère, la nature des terrains ainsi que selon l'absence d'une éventuelle protection géologique. Les concentrations des produits pharmaceutiques retrouvées dans les eaux souterraines sont souvent faibles que dans les eaux de surface, varient du ng/L à la centaine de ng/l. D'après deux études prospectives menées par le Bureau de recherches géologiques et minières

(BRGM) et l'Office national des eaux et des milieux aquatiques (ONEMA) menées en 2011 en métropole et dans les DOM sur ce sujet dans le cadre d'une étude plus globale sur les micropolluants organiques (**Lopez et Laurent, 2013, Lopez et al., 2013**), ont été quantifiés 60 PA au moins une fois au côté d'autres micropolluants tels que des produits phytosanitaires ou des substances d'usage domestique ou industriel. En métropole, parmi ces PA quantifiés, 14 montrent des fréquences de quantification cumulées supérieures à 1 %. Deux ont été quantifiés dans plus de 10 % des échantillons : le paracétamol (26 %) et la carbamazépine (14 %). L'hydrochlorothiazide (antihypertenseur) est la molécule dont les concentrations maximales et le percentile 95 des mesures sont les plus élevées (respectivement 2,46 et 1,73 µg/L sur 7 quantifications). Dans les DOM, 7 PA ont été trouvés avec des fréquences de quantification supérieures à 25 % : ibuprofène, 2-hydroxy-ibuprofène, acide salicylique, paracétamol, carbamazépine, kétoprofène et progestérone. Alors que, dans les eaux souterraines africaines seulement deux médicaments ont été détectés au Camroun le gabapentin (anti-épileptique) de 335 ng/l au et gemfibrozil (régulateur de lipide) de 105 ng/l (**Branchet et al, 2019**) (**Mzukisi Madikizela et al,2019**).

1.4.4 Eaux destinées à la consommation humaine

Les eaux destinées à la consommation humaine, communément appelées eaux potables, sont obtenues par traitement des eaux brutes, représentées par des eaux souterraines et de surfaces, en fractions variables. A noter que le circuit de potabilisation des eaux, détaillé en partie 3 (p 61), suit une réglementation très stricte en Europe, afin d'obtenir des eaux potables de qualité, sans dangers pour la population.

Cependant, malgré des traitements de purification sophistiqués, des études ont permis de mettre en évidence la présence de molécules médicamenteuses dans « l'eau du robinet » : des anticancéreux comme le méthotrexate et la bléomycine (**AHERNE GW et al,1985_ TERNES TA et al ,1998**), mais aussi la carbamazépine ou le gembrozil (**DREWES JE et al,2002_ STAN HJ et al,1994**), ou encore le diazépam. (**ZUCCATO E et al,2000**)

De même, des scientifiques ont examiné la contamination des eaux de boisson à travers le monde et obtenus les concentrations maximales en résidus médicamenteux de classes thérapeutiques différentes, présentés dans le Tableau (1.5). Les résultats mettent en lumière les limites des méthodes de traitement utilisées dans les différents pays, y compris la combinaison de traitements par ozonation et charbon activé, qui n'ont pas été en mesure d'éliminer systématiquement le gembrozil et la carbamazépine présents. (**TAUBER R,2003_ JONES OAH et al ,2005**)

Tableau 1.5: Revue des contaminations maximales des eaux potables à travers le monde (JONES et al ,2005)

<i>Molécule</i>	<i>Classe thérapeutique</i>	<i>Concentration maximale (ng/L)</i>	<i>Pays concerné</i>
Bezafibrate	Hypolipémiant	27	Allemagne
Bléomycine	Anti-cancéreux	13	UK
Acide clofibrique	Hypolipémiant	270	Allemagne
Carbamazépine	Anti-épileptique	258	USA
Diazépam	Benzodiazépine	23,5	Italie
Diclofénac	Anti-inflammatoire	6	Allemagne
Gemfibrozil	Hypolipémiant	70	Canada
Phénazone	Anti-inflammatoire	400	Allemagne
Propyphénazone	Anti-inflammatoire	120	Allemagne
Tylosine	Antibiotique vétérinaire	1,7	Italie

Une large étude a été conduite aux États Unis, entre 2007 et 2012, par l'Agence américaine de l'environnement (USEPA) et le U.S. Geological Survey (USGS) sur 25 usines de production d'EDCH dont les ressources en eau sont potentiellement soumises à des influences de rejets d'eaux usées, a mis en évidence la présence des résidus médicamenteux tels que le bupropion, le métoprolol, la carbamazépine avec des concentrations maximales voisines de 10 ng/L (Furlong et al., 2017).

1.5 Présence des médicaments dans les milieux aquatiques Algériens

La consommation excessive des médicaments par les Algériens confirme la présence de ces produits dans les divers milieux aquatiques de notre pays. Malheureusement, peu d'études ont été effectuées sur ce genre de polluants. La première étude menée sur la présence des résidus médicamenteux dans les eaux Algériennes est celle de **Kermia et al en 2016** réalisée sur les eaux usées brutes et traitées de la station de Reghaia et celle de Beni Messous, les eaux de surface du valley d'El Harrach ainsi que sur les eaux de robinet de l'université de USTHB. Les résultats requis ont mis en évidence la présence de quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens, ibuprophène, naproxène, ketoprophène, et le diclofénac (tableau 1.6). Par contre la deuxième étude concerne l'occurrence des médicaments dans les effluents du groupe SAIDA de Constantine menée par **Saouli et Assabaa en (2018)** qui ont détecté l'existence de la Nepagine avec 4,7 mg/l et du citrate d'oxcyladine, et du Salbutamol avec des concentrations inférieures à 1 mg/l dans ces effluents .

Tableau 1.6: Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens (**Kermia et al, 2016**)

<i>Composé (ng/l)</i>				
<i>Milieu aquatique</i>	<i>Ibuprophène</i>	<i>Naproxène</i>	<i>Ketoprophène</i>	<i>Diclofénac</i>
A l'entrée du Step	1608- 8613	1220 – 9585	Nd – 565	991 – 2319
A la sortie du Step	341 – 431	Nd – 334	Nd – 1035	1616 – 2711
Eau de surface	373	334		85
Eau de robinet	312		273	

1.6 Toxicité des substances pharmaceutiques

Diverses études ont été menées sur la toxicité des résidus des médicaments sur les organismes du milieu aquatique du fait que les médicaments ont été conçus pour agir sur des cibles biologiques chez l'Homme qui, pour certaines d'entre elles, sont partagées avec des organismes de l'environnement. Récemment, une étude intéressante a été effectuée par **Desbiolles et al. (2018)** dont le but est de chercher à calculer les risques des médicaments pour la mer Méditerranée. Il apparait ainsi, qu'en exposition chronique, certaines molécules

sont actives à des concentrations entre le microgramme et la dizaine de microgrammes par litre comme, par exemple, la carbamazépine sur des crustacés, des antibiotiques sur des cyanobactéries ou la fluoxétine sur des poissons. Les hormones sont actives à des concentrations bien plus faibles, proches du nanogramme par litre (**Desbiolles et al, 2018**).

1.7 Diclofénac

1.7.1 Définition

Le diclofénac est un dérivé de l'acide anilino-phénylacétique (**Cohen, 2001**). C'est un puissant inhibiteur de cyclo-oxygénase ayant des propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et anti-pyrétiques. La puissance inhibitrice du diclofénac vis-à-vis de la cyclo-oxygénase est supérieure à celle du naproxéne. Il est recommandé dans les pathologies inflammatoires chroniques telles que la polyarthrite chronique et l'arthrose, ainsi que dans le traitement des douleurs aiguës musculo-squelettiques (**Katzung,1998**), il est souvent prescrit dans le traitement des maladies rhumatismales et utilisé comme analgésique (**Lechon, 2003 ; Naisbitt et al, 2007**).

1.7.2 Propriétés physico-chimiques du diclofénac

La structure chimique de diclofénac sodique (sel) est [2- (2,6-dichloroanilino) phényl] acétate $C_{14} H_{10} N NaO_2$ (*figure 1.2*) qui est caractérisée par des faibles propriétés acides (pka environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un pH de 1.1 (**Bartolomei, .al 2006**), faiblement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6.8, il se décompose vers 280°C, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l'ordre de 276 ± 2 nm. (**Kincl et al,2004 ; Mehta et al,2005**) (tableau 1.7)

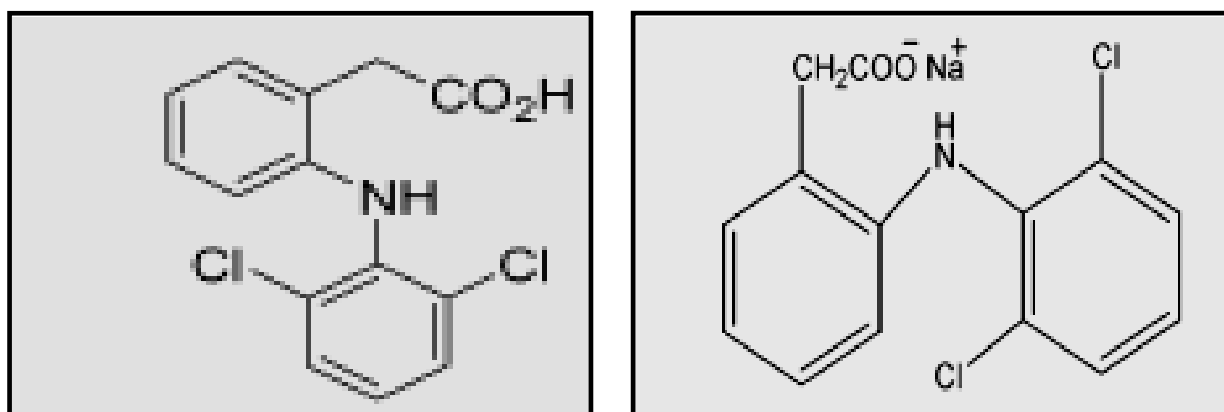


Figure (1-2): La structure chimique du diclofénac

Tableau 1.7 :Principales caractéristiques physicochimiques du diclofénac
(Monteiro,et Boxal, 2010)

Classe thérapeutique	Anti-inflammatoires non stéroïdiens
Famille	d'acide benzène-acétique
Structure chimique	
Formule chimique	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Masse molaire (g/mole)	296,149 g/mol
PKa	4.15
Solubilité	2,37 mg·l ⁻¹ (eau, 25 °C)
Point de fusion	284.0°C
LogK_{ow} (ou logP)	4.51
Longueur d'onde	276 nm

1.7.3 Métabolisme du diclofénac

Le métabolisme d'un médicament correspond à son transformation enzymatique en un ou plusieurs composés, dits métabolites qui peuvent être aussi actifs que la molécule originale. Il vise à augmenter le caractère hydrophile du médicament afin de faciliter son élimination (Celiz et al., 2009). La métabolisation se fait essentiellement dans le foie, mais également dans les reins, poumons, intestins, etc. Elle se découpe en deux phases. La phase I consiste habituellement en réactions oxydation, réduction et hydrolyse. La phase II consiste généralement en une conjugaison, les mécanismes de conjugaison chez l'homme font généralement appel à l'acide glucuronique (Lechat, 2006) (document (métabolisme .médicaments.Lechat). Normalement, les métabolites sont moins bioactifs que leur molécule-mère, mais dans certains cas, une augmentation de leur toxicité est observée (Kümmerer, 2008 ; Rivera ,2012).

Pour le diclofénac, il est rapidement métabolisé et pratiquement totalement, essentiellement au niveau du foie. Les principales voies de métabolisation sont l'hydroxylation et la glycuconjugaison. Les métabolites obtenus sont dénués d'activité pharmacologique. L'excrétion est à la fois urinaire et fécale. Moins de 1 % du principe actif est éliminé inchangé dans les urines. Environ 60 % de la quantité administrée est éliminée sous forme de métabolites.

1.7.4 Toxicité de diclofénac

D'une façon générale, la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement peut contaminer les organismes vivants surtout s'ils sont bioaccumulables. En 2004, Schwaiger et al (2004) ont montré que le diclofénac cause des atteintes rénales chez les poissons comparables à celles observées chez l'homme et les mammifères. Pour des concentrations de l'ordre du mg/l, le diclofénac peut causer aussi une toxicité chronique chez les invertébrés (Ferrari et al, 2003), un retard d'éclosion chez les embryons des poissons zèbre (Hallare et al, 2004). Le diclofénac est tenu responsable aussi du déclin de populations de vautours au Pakistan, Inde, Bangladesh et au Népal en provoquant une insuffisance rénale car, selon les auteurs, il est bioaccumulable dans leur chaîne alimentaire (Oaks et al, 2004).

1.8 Conclusion

La présence des résidus des médicaments dans les matrices aquatiques représente une préoccupation environnementale et sanitaire mondiale en raison de leur persistance, leur bioaccumulation ainsi que leur toxicité notamment envers les organismes aquatiques. Des actions et des mesures doivent être mises en œuvre afin de limiter cette contamination en adoptant une meilleure gestion des médicaments non utilisés et en optimisant les performances des stations d'épuration des eaux usées. Le diclofénac fait partie des médicaments les plus détectés dont l'élimination est impérative.

Chapitre 02

Techniques d'adsorption (théorie et application)

2.1 Introduction

Le procédé d'adsorption constitue une des technologies les plus importantes car elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans les domaines de traitement des eaux, industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques ainsi qu'aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons exposer des données de base sur l'adsorption à savoir sa définition, ses mécanismes, les lois de la cinétique et les isothermes d'adsorption. Une attention particulière sera consacrée au charbon actif en raison de sa grande utilisation dans le domaine de traitement des eaux.

2.2 Définition

L'adsorption est un procédé de traitement qui sert à séparer deux phases distinctes (liquide/solide, gaz/solide, gaz/liquide), bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques ou indésirables dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) **(Desjardins, 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et coll.*, 2002)**. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique **(El Azzouzi., 1999 ; Rachidi., 1994 ; Mechrafi,2002)**.

2.2.1 Adsorption physique

Dans la physio-sorption, il n'y a pas de transfert d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction de type VAN DER WALLS **(Moumenine ,2011)**

2.2.2 Adsorption chimique

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par le transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais

elles peuvent être légèrement polarisées. Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physio-sorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées. Le tableau 2.1 présente les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Moumenine ,2011).

Tableau 2.1 : Les différences entre l'Adsorption physique et chimique (Lough, 2014)

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de Monocouche

2.3 Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes (figure 2.1) :

- ✓ 1 étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion)
- ✓ 2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- ✓ 3^{ème} étape la diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- ✓ 4^{ème} étape : l'adsorption dans un micropore. (Moumenine ,2011)

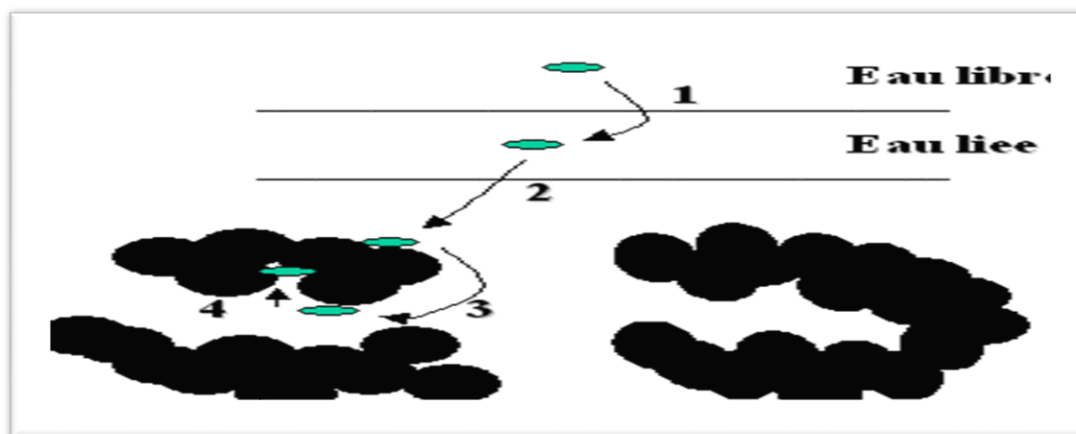


Figure 2.1: Mécanismes d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif

2.4 Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre en fonction de l'adsorbant utilisé et des conditions opératoires. Dans la littérature, plusieurs modèles sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de comprendre les phénomènes à l'interface entre l'adsorbant et les molécules de polluants en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption. La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe qui relie la capacité d'adsorption q_t (mol/g) en fonction du temps. La capacité d'adsorption au temps t est calculée selon l'équation suivante (Azzouz , 2011) :

$$Q_T = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

On peut distinguer divers modèles dont les plus utilisés sont :

2.4.1 Modèle de la cinétique du pseudo-premier-ordre (Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre. Dans ce modèle, il a supposé que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La forme non linéaire de la loi pseudo-premier-ordre s'écrit comme suit :

$$Q_T = Q_E (1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

Où :

qt : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

qe : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

k1 : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo-premier-ordre

2.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second-ordre

Le modèle pseudo-second-ordre a été proposé pour la première fois par Blanchard et al en 1984, et il suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons entre les molécules d'adsorbat et de l'adsorbant solide. La forme non linéaire de ce modèle s'écrit comme suit :

$$Q_T = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (3)$$

Où :

qe et qt : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t.

k2 : la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre (g/mg.min).

2.4.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire

En général, n'importe quel processus d'adsorption peut être décrit par trois principales étapes: la diffusion de surface, la diffusion intra particulaire ou dans les pores, et l'adsorption à l'intérieur des sites de l'adsorbant. Etant donné que la dernière étape est très rapide, il est supposé qu'elle n'a pas d'influence sur la vitesse d'adsorption et que l'adsorption est contrôlée soit par la diffusion de surface ou la diffusion intra particulaire. Le modèle de diffusion intra particulaire de Weber-Morris a souvent été utilisé pour déterminer si une diffusion intra particulaire est l'étape limitant la vitesse. L'équation de diffusion intra particulaire peut être écrite comme suit

$$Q_T = K_D T^{1/2} \quad (4)$$

ka : la constante de la diffusion intra particule en (mg.g⁻¹.min^{-1/2}). Il est déduit de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant t en fonction de **t^{1/2}** (Aksas, 2013).

2.5 Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante pour diverses teneurs initiales en adsorbats (**Desjardins,1996**).

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Les modèles les plus utilisés sont :

- **Modèle de Langmuir**

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle a été établi par Langmuir en 1918 et repose sur des considérations d'équilibre chimique en surface et il a initialement été développé au vu de l'interprétation des réactions d'adsorption de gaz sur un site superficiel d'adsorption. Il fait intervenir une adsorption sur une seule couche de l'adsorbant et suppose trois conditions :

- ✓ des sites d'adsorption énergétiquement équivalents,
- ✓ une seule molécule par site,
- ✓ aucune interaction entre les molécules adsorbées.

La formule qui gère ce modèle s'exprime comme suit :

$$Q_E = \frac{Q_{max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Où :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_{max}^0 : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche au capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

k_L : constante de Langmuir

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich (1906) est un modèle empirique qui considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n). Contrairement au modèle de Langmuir, ce modèle fait intervenir une adsorption

sur multi couche d'adsorbant. La forme non linéaire de la loi de Freundlich s'exprime comme suit :

$$Q_E = K_F C_e^n \quad (6)$$

Où : Q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F et n : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

- **Isotherme de TEMKIN**

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide. L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides (**Zeldovitch et al, 1971**), La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit (**Ferrandon et al, 1995**)

$$q_e = R.T b . \ln (a. C_e) \quad (7)$$

Sous sa forme linéaire :

$$\ln q_e = B.\ln (a) + B. \ln(C_e) \quad (8)$$

Avec $B=RT/b$

Où : a Et b sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant. En posant (q_e) en fonction de ($\ln C_e$) on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B.\ln a$, cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, a et b .

- **Modèle de Dubinin-Radushkevich**

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (1947) est un modèle empirique initialement conçu pour l'adsorption de vapeurs sous-critiques sur des solides microporeux suivant un mécanisme de remplissage des pores. Il est généralement appliqué pour exprimer un mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Le modèle de Dubinin – Radushkevich sous forme non linéaire est donné par l'équation suivante :

$$Q_E = q_{DR} e^{-K_{RD} \varepsilon^2} \quad (9)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

Où : K_{RD} est la constante d'adsorption de Dubinin – Radushkevich, q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mol/g), q_{DR} est la quantité adsorbée maximale à l'équilibre (mol·g⁻¹), C_e est la concentration à l'équilibre (mol/l), R est la constante des gaz (J/mol.K) et T est la température (K).

2.6 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé

- **La température**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

- **Facteurs caractérisant l'adsorbé**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de :

- ✓ L'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- ✓ La structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbé ;
- ✓ Sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- ✓ Sa concentration.
- ✓ Son pKa des molécules à adsorber

- **Facteurs caractérisant l'adsorbant**

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés Texturales, morphologiques et chimiques dont les principales sont :

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- **La structure texturale**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption.

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant (**Robert, 1988 ; Degremonts, 1989**).

- **Chimie de surface de l'adsorbant**

Les fonctions de surface d'un adsorbant influent sur ses propriétés d'adsorption. Par exemple, le charbon actif peut posséder différentes fonctions de surface : des groupes phénoliques, carboxyls, carbonyles, lactones etc.....

Ces derniers dépendent de la matière première ainsi que du mode d'activation.

2.7 Les propriétés des adsorbants

- **Structure poreuse**

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 types (figure 2.2) :

- ✓ les micropores de diamètre inférieur à 2 nm;
- ✓ mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm;
- ✓ macropores de diamètre supérieur à 50nm.

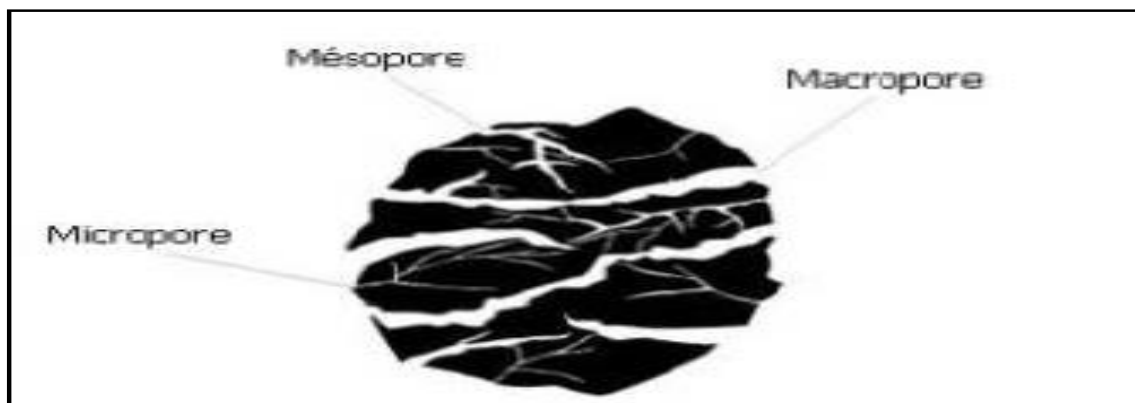


Figure 2.2 : Représentation schématique des différents types de pores (**Krou.2010**)

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mesopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption (Krou.2010).

- **La surface spécifique**

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure 2.3).

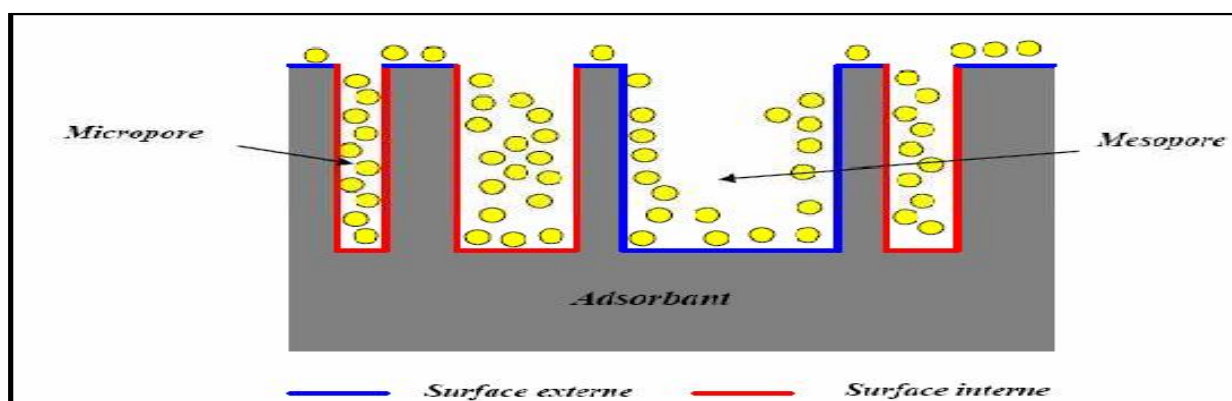


Figure 2.3: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant. (Manole, 2007)

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

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore (Manole, 2007)

2.8 Types d'adsorbants

Il existe divers adsorbants dont la nature, les caractéristiques ainsi que les performances se diffèrent, les plus utilisés sont :

❖ Charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus (**Halsey,1952**).

❖ Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés. Ils englobent divers types de matériaux adsorbants tels que :

- **Les argiles** : Ils sont des aluminosilicates et peuvent être utilisés sous formes naturelle ou activée afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes.
- **Les zéolithes** : Ils sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m² /g mais, ils présentent une bonne sélectivité (**Fiani,2000**).
- **Les alumines activées** : Elles sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants

amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m² /g (**Barrer,1978**).

- **Les gels de silice.** Ils sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si- OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m² /g(**Industrial alumina chemicals,1986**).
- **Adsorbants à base de polymère :** Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus,de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m² /g (**Moreno-castilla, 2004**).

2.9 Généralité sur charbon actif

2.9.1 Historique

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Le charbon actif peut aussi être préparé à partir d'écorce de noix de coco, noyaux d'olives, noyaux de dattes, coque de cacahouète, coquilles d'amande, d'abricots, les déchets des palmiers ...ect.

2.9.2 Différentes formes de charbon actif

Les différentes formes du charbon actif selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit sous forme de fibres. (Zeroual et al, 2007)

- **Charbon actif en poudre**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm (figure 05), avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une surface externe et une faible profondeur de diffusion. Ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. (Villa, 2003)



Figure 2.4 : Charbon actif en poudre (CAP). (Villa, 2003)

- **Charbon actif en grain**

La forme granulaire du charbon actif, est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm (figure 06), un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et vapeurs, ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. (Yahiaoui, 2012)



Figure 2.5 : Charbon actif en grain (CAG) (Yahiaoui, 2012).

- **Charbon actif extrudé**

Le charbon actif est de forme cylindrique (figure N° 07), avec des diamètres allant de 0.8 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible

perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière (Villa, 2003).



Figure 2.6 : Charbon actif extrudé (Villa, 2003).

2.9.3 Quelques applications du charbon actif

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques de rejets liquides des industries, tels que : textile, papier, plastique...etc. Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- ✓ la récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence ;
- ✓ la dessiccation des gaz ou des liquides
- ✓ Elimination des odeurs ;
- ✓ L'élimination de micropolluants organiques ou minéraux ;
- ✓ Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux (Lemarchand ,1981.)

2.9.4 Procédés de fabrication de charbon actif:

- **Carbonisation:**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées en l'absence d'O₂, elle s'assimile à la pyrolyse: les espèces autres que le carbone sont éliminées (Abdul Rahman et al, 2010). Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800° C sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption (Abdul Rahman et al, 2010). La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

- **Activation :**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz. (**Abdul Rahman et al, 2010**). Dans ce travail, seule l'activation à la vapeur d'eau est envisagée. L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, NaOH, KOH, ect...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. (**Abdul Rahman et al, 2010**)

- **Les travaux de la recherche:**

De nombreux auteurs se sont intéressés à la fabrication de charbon actif à partir de la biomasse. Les principaux paramètres étudiés lors de leur fabrication sont : température d'activation, durées d'activation, rampes de température, surface spécifique, débit de gaz activant et les volumes poreux.

- **Synthèse bibliographique sur l'activation physique de biomasse :**

Les travaux des recherches menés sur l'activation de charbon par vapeur d'eau sont basés sur les études d'optimisation des conditions d'activation. La littérature annonce des valeurs très variées de température, de durée d'activation et des résultats très différents selon les conditions utilisées :

- L'activation par vapeur d'eau:

- ✓ Les conditions d'activation sont très variables : la température varie de 700 à 900°C, et cette étape dure entre 30 et 500 minutes. Pour le débit de gaz activant, il est compris entre 0.5 et 35 l/min pour la vapeur d'eau.
- ✓ Le rendement massique de procédé est compris entre 7.8 et 47%.

La surface spécifique du charbon actif peut aller de 271 à 1300 m²/g, mais elle est inversement proportionnelle au rendement massique. (**Abdul Rahman et al, 2010**).

2.9.5 Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores (**Dubinin, 1955 ; Atkins, 1978 ; De Laat, 1988**). Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement.

2.9.6 Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation (**Cookson, 1978 ; De Laat, 1988**). Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soit les propriétés acides du charbon (type L), soit les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones (**Cookson, 1978 ; De Laat, 1988**).

2.10 Elimination des résidus médicamenteux en milieux aqueux

La dépollution des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques par charbon actif a été mise en évidence par diverses études. Des rendements d'élimination compris entre 90 et 99% ont été obtenus pour l'élimination des médicaments tels que aténolol, métoprolol, sotalol, ibuprofène, 4 bêtabloquants, carbamazépine, diazépam, diclofénac et érythromycine en utilisant une pilote de charbon actif en grains pour une durée de 6 mois (**Besnauet et al., 2014**). Une étude menée par (**Draman et al (2015)**), en étudiant l'élimination du paracétamol sur charbon actif, ont trouvé que le paracétamol présente une grande affinité vis-à-vis le charbon actif avec un rendement d'élimination de 98%. (**Ferreira et al (2015)**) ont également signalé que le paracétamol est bien retenu sur charbon actif à base de mésocarpe de noix de coco de dinde. **Aloui et Zertal (2016)** ont mis en évidence que le paracétamol est très bien retenu sur charbon actif commercial non-modifié en forme de bâtonnet. Cependant, **Limousy et al (2016)** ont prouvé le pouvoir adsorbant du charbon à base de déchets solides d'olive l'élimination d'amoxicilline. **Tejada et al. (2016)** en étudiant l'abattement de l'amoxicilline sur charbon actif à base de coquilles de cacao modifié, ont trouvé des pourcentages d'élimination de 67 à 74% pour des pH acides.

2.11 Conclusion

Le traitement par adsorption est un procédé tertiaire destiné à enlever les impuretés minérales ou organiques non éliminées par les procédés classiques. Ce processus présente une bonne efficacité dont le degré dépend de plusieurs paramètres spécifiques au matériau adsorbant utilisé, aux éléments à retirer ainsi qu'au milieu de dilution concerné. Les lois qui gèrent les phénomènes de cinétique ainsi que les mécanismes d'adsorption sont nombreuses établies essentiellement pour la rétention des gaz puis adoptées pour les phases liquide. On dénombre des dizaines d'adsorbants employés pour l'abattement des polluants, cependant, le charbon actif demeure le matériau adsorbant le plus utilisé au niveau mondial.

Chapitre :03

Protocole Opérateur

3.1 Introduction

Le protocole opératoire suivi pour la réalisation des essais de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants a nécessité des appareillages de dosage, de mesure, de pesée, des outils analytiques, des produits chimiques, de l'eau distillée, des eaux minéralisées, de la verrerie, beaucoup du temps et surtout beaucoup d'effort, de la patience et de la concentration. Les essais expérimentaux ont été effectués au sein du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'université de Biskra, sous la direction de madame GUEGAZI Saâdia. La méthodologie adoptée, les équipements utilisés ainsi que les outils employés, seront exposés au cours de ce chapitre.

3.2 Dispositifs expérimentaux

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des essais de la rétention du diclofénac sur charbon actif en poudre en eau minéralisée sont :

- Un spectrophotomètre pour le dosage des teneurs résiduelles en diclofénac (figure 3.1) ;
- Un pH mètre pour le mesure du pH (figure 3.2) ;
- Une balance ionique pour les pesés des adsorbants (figure 3.3) ;
- Un dispositif de filtration sous vide pour filtrer les échantillons prélevés après traitement (figure 3.4) ;
- Agitateurs magnétiques à vitesse réglable (figure 3.5) ;
- Des béchers de 1000, 500, 300 et de 50 ml, des fioles de 1000, 500, 250 et de 50 ml, des pipettes de 1, 5 et 10 ml et des pipettes de précision, des tares plastiques, des spatules, des aimants, des membranes de filtration, entonnoirs, pissette, pilon, bavette, gants (figure 6.3).



Figure 3.1 : Spectrophotomètre



Figure 3.2 : pH-mètre



Figure 3.3 : Balance de précision



Figure 3.4 Dispositif filtration sous vide



Figure 3.5 : Agitateur magnétique



Figure 3.6 : Verrerie et consommable

3.3 Produits chimiques et préparation des solutions

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont commercialisés et peuvent être sous forme solide (poudre ou cristallisée) ou liquide. On distingue les produits suivants :

- **Le diclofénac :** Le médicament utilisé est le diclofénac commercialisé sous l'appellation *divido* sous forme des comprimés de 75 mg/l fabriqué par TABUK PHARM Tipaza Algérie (figure 3.7). Les principales caractéristiques physicochimiques du diclofénac sont regroupées dans le tableau (3.1). La concentration de la solution mère du diclofénac est de 600 mg/l g/l. Des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères pour les différents essais de notre étude ainsi que pour le tracé de la courbe d'étalonnage.
- **Charbon actif en poudre (CAP) :** C'est un matériau mésoporeux produit par la société RIEDLEL-DE-HAEN dont la surface spécifique est de 658 m²/g, alors que la granulométrie est de 0,8 mesh.
- **Charbon actif en grain (CAG) :** Le CAG utilisé au cours de nos expériences est un produit de type DARCO commercialisé par Aldrich caractérisé par une surface spécifique de 550 m²/g, alors que la granulométrie varie entre 12 et 20 mesh.
- **Bentonite :** La bentonite brute utilisée est celle de Mostaghanem du gisement de M'zila. Les caractéristiques physico-chimiques (tableau 3.2), et minéralogiques (tableau 3.3) ont été déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité (ENOF) de Mostaghanem, et montrent que la montmorillonite est la principale composante de la bentonite, alors que le cation majoritaire dans cette argile est le calcium.
- **Solution de la soude (NaOH) et de l'acide chlorhydrique(HCl) :** Ces deux solutions sont utilisées à 1 et 0,1 N pour ajuster le pH du milieu aqueux.

Tableau 3.1: Propriétés physico-chimiques du diclofénac (Monteiro, et Boxal, 2010)

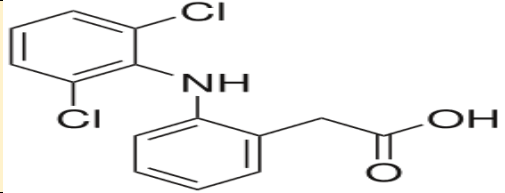
Nom chimique	Diclofenac de sodium
Classe thérapeutique	Anti-inflamatoire
Formule chimique	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Structure chimique	
Solubilité	2,37 mg·l ⁻¹ (eau, 25 °C)
Masse moléculaire	296,148 g/mol
Point de fusion	280 °C.
pKa	4.15
Longueur d'onde	276 nm

Tableau 3.2 : caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF, 1997)

Surfac spécifique(m ² /g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)			Na/Ca
		Ca	Mg	Na	
65	9.0	43.6	4.8	25.2	0.58

Tableau 3.3 : caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF, 1997)

Identification des minéraux			
Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
45 à 60%	15 à 20%	3 à 5 %	8 à 10 %



Figure 3.7 : Diclofénac de sodium

3.4 Milieux de dilution

Le milieu de dilution le plus utilisé durant l'étude expérimentale est l'eau minérale embouteillée de Guedila. Afin de tester l'effet de la minéralisation totale sur l'adsorption du diclofénac , une eau de forte minéralisation (eau de robinet) a été employée. Les caractéristiques physicochimiques de deux eaux utilisées sont regroupées dans le tableau 3.4

Tableau 3.4: Caractéristiques physicochimiques des milieux de dilution

Composition (mg/l)	Eau Guedila	Eau de robinet
Calcium	78	240
Magnésium	37	67
Sodium	29	697,9
Potassium	2	4,49
Sulfates	95	162
Chlorures	40	685
Nitrates	4,5	
Bicarbonates	-	262,3
Nitrites	<0,01	-
pH	7,35	7,53
Résidu sec. à 180°C	564	3427

3.5 Dosage du diclofénac

Contrairement aux solutions mères, solutions filles et aux concentrations initiales, les teneurs résiduelles en diclofénac après traitement ne sont pas connues et doivent être dosées à l'aide d'un spectrophotomètre de type photolab 7600 UV-VIS (figure 3.1) à une longueur d'onde de 276 nm. Ce dernier nous donne des absorbances que nous devons les convertir à des concentrations via la courbe d'étalonnage établie après chaque série d'expériences qui relie les doses des étalons (mg/l) avec leurs absorbances. L'équation de la courbe d'étalonnage donne l'absorbance en fonction de la concentration (figure 3.8).

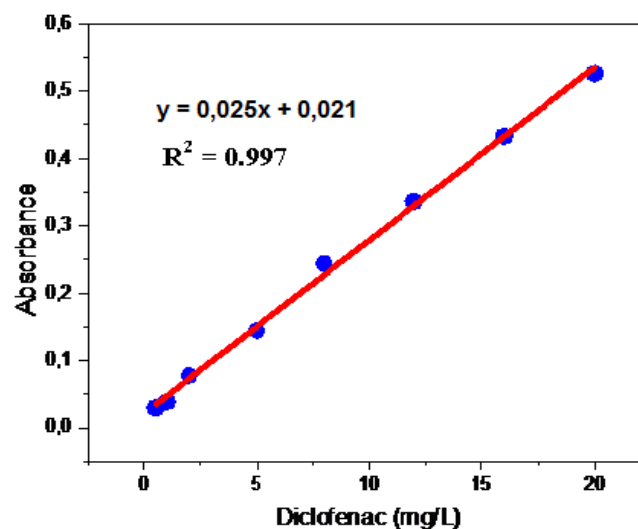


Figure 3.8 : courbe d'étalonnage

3.6 Description des essais d'adsorption du diclofénac

Les essais d'adsorption du diclofénac sur charbon actif en poudre ont été effectués comme suit :

- Des échantillons d'eau minérale de Guedila ont été dopés par le diclofénac à une teneur de 5 mg/l ;
- Des doses en CAP de 1g/l ont été introduites aux échantillons précédents ;
- L'ensemble est maintenue sous agitation pendant 5 heure ;
- Après des fractions du temps bien déterminées (5 min, 10 min, 20 min,... ect), des échantillons sont prélevés puis filtrés sous vide à l'aide d'une membrane de 0.45 μm de porosité ;
- Les spécimens filtrés sont par la suite dosés par spectrophotométrie afin de déterminer les teneurs résiduelles en diclofénac.

Afin de tester l'efficacité du charbon actif en poudre pour la rétention du diclofénac en milieu minéralisé, divers paramètres opératoires ont été variés à savoir le temps d'agitation, la dose du CAP, la concentration initiale en anti-inflammatoire, le pH, la vitesse d'agitation, la nature d'adsorbants ainsi que la minéralisation totale (Tableau 3.5). Les performances du procédé sont évaluées en déterminant q_t , q_e et $R(\%)$ selon les équations (Eq. 1, Eq. 2 et Eq. 3) :

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 2}$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad \text{Eq. 3}$$

Où :

q_t : Quantité du diclofénac adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

q_e : Quantité du diclofénac adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale en diclofénac (mg/l) ;

C_t : Concentration résiduelle en diclofénac à l'instant t (mg/l) ;

V : Volume de la solution (l)

m : Masse de l'adsorbant utilisé (g).

C_e : Concentration résiduelle en diclofénac à l'équilibre (mg/l) ;

Tableau 3.5 : Variation des paramètres réactionnels.

Paramètres	Valeur
[diclofénac]	2 à 20 mg/l
[CAP]	0,1 à 6 g/l
Vitesse d'agitation	250 à 1500 tr/min
pH	2 à 9
Temps d'agitation	5mn à 5h
CAG, bentonite	1 g/l

3.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, la procédure expérimentale des essais de l'élimination du diclofénac par adsorption sur charbon actif en poudre en milieu minéralisé a été présentée. Le médicament utilisé est commercialisé sous forme de comprimé de 75 mg dont la solution mère du diclofénac est de 600 mg/l, alors que les solutions filles varie de 2 à 20 mg/l. Les teneurs résiduelles en diclofénac sont déterminées par spectrophotométrie, et le milieu de dilution est l'eau minérale de Guedila. L'adsorbant utilisé pour la plupart des essais est le charbon actif en poudre, par contre le charbon actif en grain et la bentonite brute de Mostaghanem sont employés pour comparer entre les trois adsorbants. Pour bien illustrer la capacité du CAP envers le diclofénac, plusieurs conditions expérimentales ont été prises en considérations au cours de cette étude.

Chapitre04

Résultats et discussion

4.1 Introduction

Toute étude expérimentale aboutit à des résultats qui doivent être organisés et présentés sous forme des tableaux, courbes ou histogrammes. Ces derniers nécessitent des analyses et des interprétations afin de bien expliquer les mécanismes et les interactions qui peuvent être en jeu. Le présent chapitre exposera les résultats expérimentaux des essais d'adsorption du diclofénac sur charbon actif en poudre en milieu minéralisé

4.2 Adsorption du diclofénac sur charbon actif en poudre en milieu aqueux

4.2.1 Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption du diclofénac sur charbon actif en poudre (CAP) a été réalisée sur des solutions synthétiques d'eau de Guedila dopées en diclofénac à une teneur de 5 mg/l et enrichies en CAP à 1g/l, l'ensemble est soumis en agitation pendant 5 heures. La figure 4.1 présente les quantités du diclofénac adsorbée sur CAP en fonction du temps de contact.

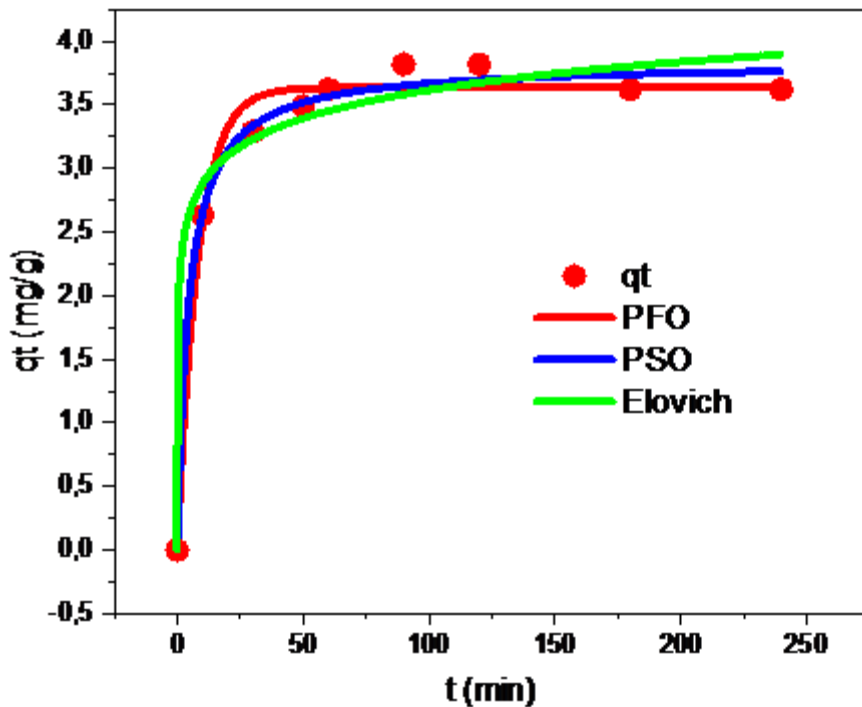


Figure 4.1 : Effet du temps de contact sur l'abattement du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé, [Diclofénac]=5 mg/l, [CAP] = 1 g/l.

La figure ci-dessus montre que le diclofénac est bien adsorbé sur le CAP avec une quantité maximale de 3,81 mg/g équivalent à un rendement d'élimination de 76,36%. Il apparaît également que l'anti-inflammatoire est adsorbé dès les premières minutes, après 10 minute les rendements d'élimination dépassent 50%. La figure 4.1 illustre que la cinétique passe par deux étapes une étape rapide (jusqu'à 30 minutes) et une étape lente au delà de 30 minutes où l'élimination augmente lentement caractérisant les phénomènes de diffusion, alors que le temps d'équilibre est estimé à 2h.

Les outputs établis peuvent s'expliquer par l'affinité du CAP vis-à-vis du diclofénac. Il est à noter que peu d'études ont été effectuées en milieu minéralisé. Cependant, en distillée, Lember et al (2017) ont confirmé les bons rendements de l'élimination du diclofénac sur CAP (82%). Boussaid (2020), a également abouti à des rendements d'abattement du diclofénac sur CAP en eau distillée de l'ordre de 97,95%.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été établie en utilisant les formes non linéaires des lois pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre et Elovich. Selon les valeurs de R^2 , il semble que le modèle pseudo-second-ordre s'adapte parfaitement avec la rétention du diclofénac sur CAP en eau minéralisé avec une valeur de $R^2= 0,99193$ (tableau 4.1). Les mêmes résultats ont été déterminés par Boussaid (2020) en étudiant la rétention du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée.

Tableau 4.1: Modélisation de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur CAP en eau minéralisé

Modèles	Paramètres	Valeurs
Pseudo-premier-ordre (PFO)	q_e (mg/g) K_1 (1/min) R^2	3,63399 0,1219 0,98509
Pseudo-second-ordre (PSO)	q_e (mg/g) K_2 (g/(mgxmin)) R^2	3,83329 0,05801 0,99193
Elovich	A (mg/(gxmin)) B (mg/g) R^2	258,55129 3,12564 0,97217

4.2.2 Influence de la concentration initiale en diclofénac

La figure 4.2 expose les résultats relatifs à l'effet de la teneur initiale en diclofénac sur l'adsorption sur CAP en milieu minéralisé. Pour ce faire, des solutions synthétiques d'eau de Guedila ont été dopées en concentrations croissantes en anti-inflammatoire (de 1 à 20 mg/l) et enrichies en CAP à 1 g/l puis maintenues sous agitation pendant 2 heures.

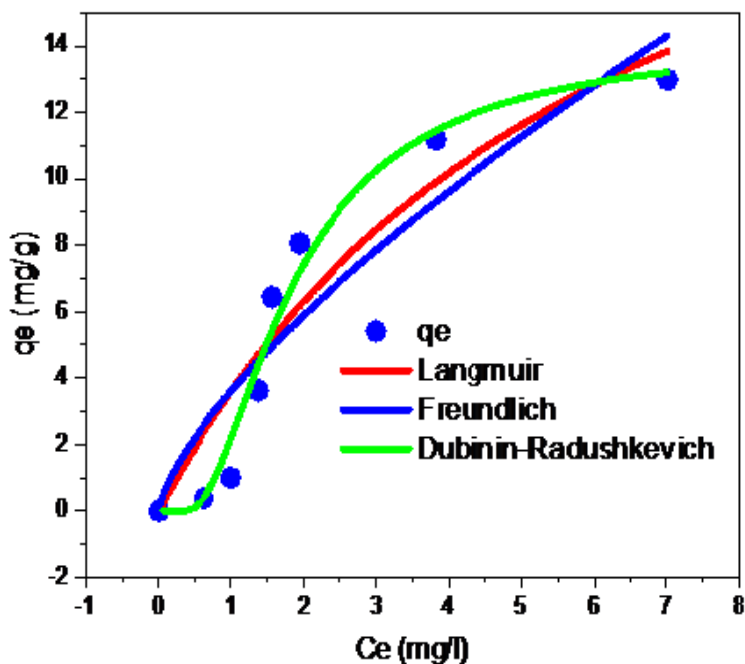


Figure 4.2 : Influence de la concentration initiale en diclofénac sur sa rétention sur CAP en milieu minéralisé ($[CAP]=1g/l$)

En examinant la figure 4.2, nous pouvons remarquer que la quantité adsorbée s'accroît avec l'accroissement de la teneur initiale en médicament introduite et que la relation est purement proportionnelle. L'abattement du diclofénac est rapide pour des teneurs initiales comprise entre 1 et 10 mg/l, puis elle augmente lentement en raison de la réduction du nombre des sites d'adsorption à la surface du CAP. L'accroissement des teneurs en diclofénac conduit au remplissage des sites d'adsorption. L'élimination maximale obtenue à 20 mg/l est de 12,98 mg/g.

Afin de modéliser les données d'équilibre de l'adsorption du diclofénac sur CAP en eau minéralisé, les formes non linéaires de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich, ont été utilisées. A partir du tableau 4.2 qui récapitule les paramètres de chaque modèle, nous

pouvons constater que le modèle de Dubinin-Radushkevich décrit à merveille l'adsorption du médicament testé. Les résultats obtenus par Boussaid (2020) en eau distillée ont montré que le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'élimination du diclofénac sur le CAP.

Tableau 4.2 : Modélisation des isothermes d'adsorption du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé.

Modèles	Paramètres	Unités	Valeur
Langmuir	Q_{max}^0 (mg/g)	(mg/g)	26,37428
	K_L (L/mg)	(L/mg)	0,15733
	R^2	-	0,87262
Freundlich	K_F (mg/g)/mg/l)n	(mg/g)/mg/l)n	3,60687
	N	-	0,70725
	R^2	-	0,83281
Dubinin-Radushkevich	q_{DR} (mg/g)	(mg/g)	14,14969
	K_{DR}	-	6,742E-7
	R^2	-	0,97833

4.2.2 Effet de la dose en CAP

Des teneurs croissantes en CAP ont été ajoutées à des solutions synthétiques d'eau minéralisée dopées en diclofénac à 5 mg/l dans le but d'examiner l'effet de ce paramètre sur les performances du CAP envers le diclofénac.

Les résultats obtenus sont exposés sur la figure 4.3. Ce dernier révèle que l'abattement du diclofénac augmente avec l'augmentation de la dose en CAP que se soit en eau distillée ou en eau minéralisée et elle est plus rapide pour des faibles teneurs en CAP comprise entre 0,1 et 0,8 g/l pour des rendements compris entre 66 et 91% en eau distillée et 43 et 89% en eau de Guedila. Les pourcentages de l'élimination du diclofénac pour les milieux (eau distillée et minéralisée) sont respectivement 99,76 et 93,25%. La différence entre les rendements obtenus en eau distillée et milieu minéralisé peut s'expliquer par la présence des éléments minéraux qui entrent compétition avec les diclofénac pour les sites du CAP.

L'abattement appréciable est dû principalement à la disponibilité des sites d'adsorption résultant de l'augmentation de la dose en CAP. Nos résultats sont adéquats avec ceux de Lember et al (2017) confirmant que la rétention du diclofénac sur le CAP est proportionnelle à sa dose introduite.

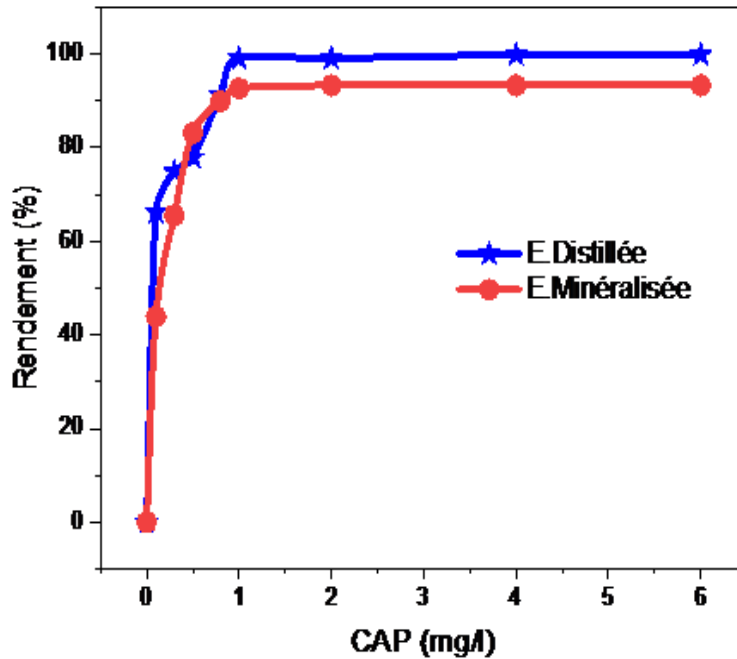


Figure 4.3 : Effet de la dose du CAP sur l'élimination du diclofénac en eau distillée et minéralisée. [diclofénac] = 5 mg/l.

4.2.3 Effet du pH

En raison de son influence sur l'adsorbant, l'adsorbat et les mécanismes d'adsorption, l'effet du pH a été pris en considération en variant ses valeurs entre 2 et 9 pour des solutions synthétiques d'eau minéralisé dopées en diclofénac à 5 mg/l et dotées d'une teneur en CAP de 1 g/l. La figure 4.4 présentant les résultats relatifs à l'effet du pH sur l'abattement du diclofénac en eau minéralisée, montre que :

- En milieu minéralisé, les rendements d'abattement s'accroissent jusqu'à une valeur maximale de 95,95 pour un pH égale à 4 puis ils diminuent lentement jusqu'à 81,76 % pour un pH égale à 9, ce qui implique qu'un milieu faiblement acide favorise l'adsorption du diclofénac sur CAP.
- Contrairement au milieu minéralisé, l'élimination de l'anti-inflammatoire en eau distillée augmente avec l'accroissement du pH du milieu (de pH=2 à pH=5) puis ils se stabilisent (98%) pour des valeurs du pH de 5 à 9.

Le pH du milieu joue un rôle déterminant dans l'adsorption des composés organiques ou minéraux sur charbon actif en poudre car il influe sur la structure de l'adsorbant notamment sa surface (selon la valeur du pH_{PZC} (pH de charge point zéro), la forme de l'adsorbat (dissociée ou non dissociée suivant la valeur de son pK_a), sa solubilité ainsi que sur les mécanismes d'adsorption.

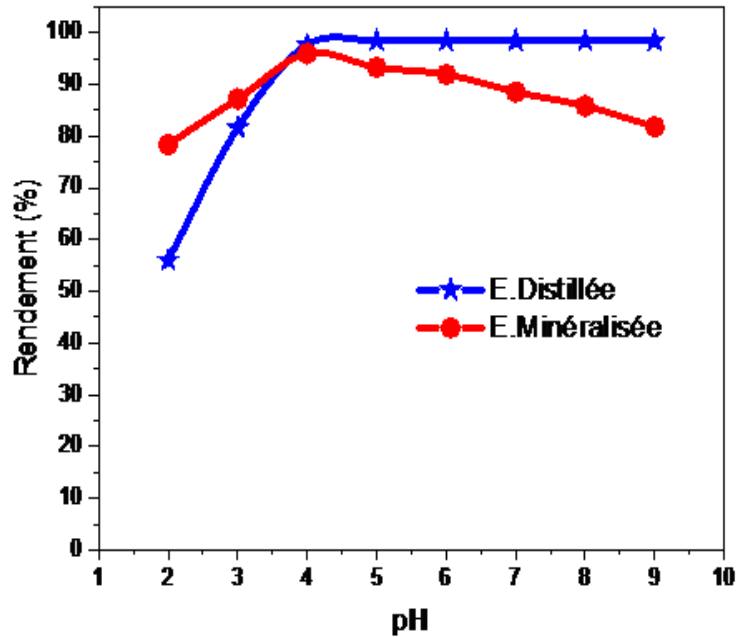


Figure 4.4: Evolution des rendements d'abattement du diclofénac en fonction du pH du milieu en eau minéralisée, [diclofénac]= 5 mg/l, [CAP] =1 g/l.

4.2.4 Cinétique d'adsorption pour différents types d'adsorbant en milieu minéralisé

Dans le but de tester la possibilité d'abattement du diclofénac sur d'autres adsorbants que le CAP en milieu minéralisée, des solutions synthétiques d'eau minéralisée ont été dopées en diclofénac à 5 mg/l, puis enrichies en charbon actif en grains (CAG) et en bentonite brute de Mostaghanem à 1 g/l. L'ensemble est soumis en agitation pour 5 heures. Des échantillons ont été par la suite prélevés puis dosés par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont exposés sur la figure 4.5.

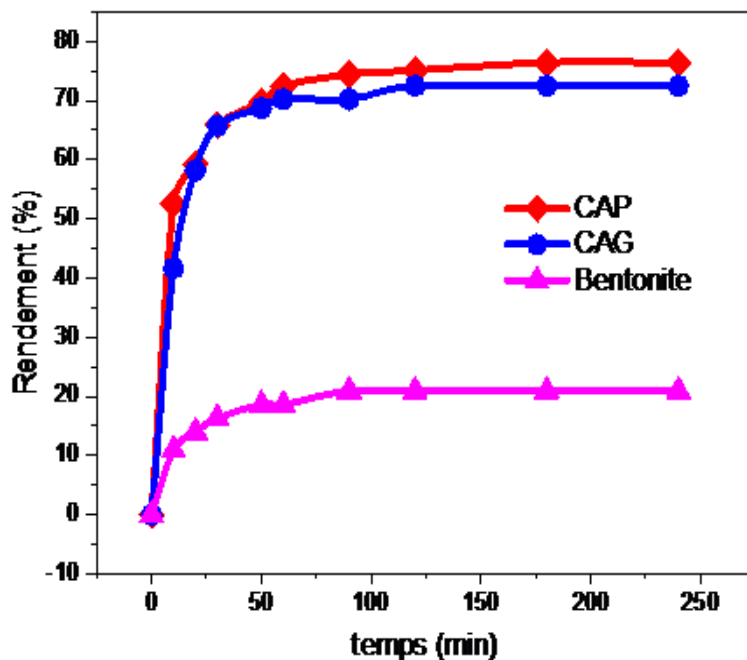


Figure 4.5: Evolution des rendements d'élimination diclofénac en fonction du temps de contact sur divers adsorbants en milieu minéralisé ([diclofénac]=5mg/l, [CAP]= [CAG]= [bentonite]= 1g/l)

En examinant la figure 4.5, nous pouvons déduire que :

- Le diclofénac est très bien éliminé en présence du CAP ou CAG avec des rendements maxima de 76,36 et 72,48% respectivement ;
- L'anti-inflammatoire est faiblement retenu par la bentonite avec un rendement qui ne dépasse pas 20% ;
- L'allure de l'abattement du médicament passe par deux étapes rapide puis lente ;

La modélisation de la cinétique est effectuée en adoptant les formes non linéaires des lois de pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre et d'Elovich. Les outputs présentés dans le tableau 4.3 et sur les figures 4.6 et 4.7, montrent que le modèle pseudo-second-ordre décrit parfaitement l'adsorption du diclofénac sur CAP et bentonite, alors que en présence de CAG, les données sont décrites par le modèle du pseudo-premier ordre.

Tableau 4.3: Modélisation de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en milieu minéralisé

Modèles	Paramètres	CAP	CAG	Bentonite
Pseudo-premier-order (PFO)	q _e (mg/g)	3,63399	3,55565	1,02154
	K ₁ (1/min)	0,1219	0,08634	0,06015
	R ²	0,98509	0,99819	0,98057
Pseudo-second-order (PSO)	q _e (mg/g)	3,83329	3,85487	1,12325
	K ₂ (g/(mgxmin))	0,05801	0,03661	0,08054
	R ²	0,99193	0,99107	0,9949
Elovich	A (mg/(gxmin))	258,55129	11,93892	0,66207
	B (mg/g)	3,12564	2,22058	6,07396
	R ²	0,97217	0,95463	0,97178

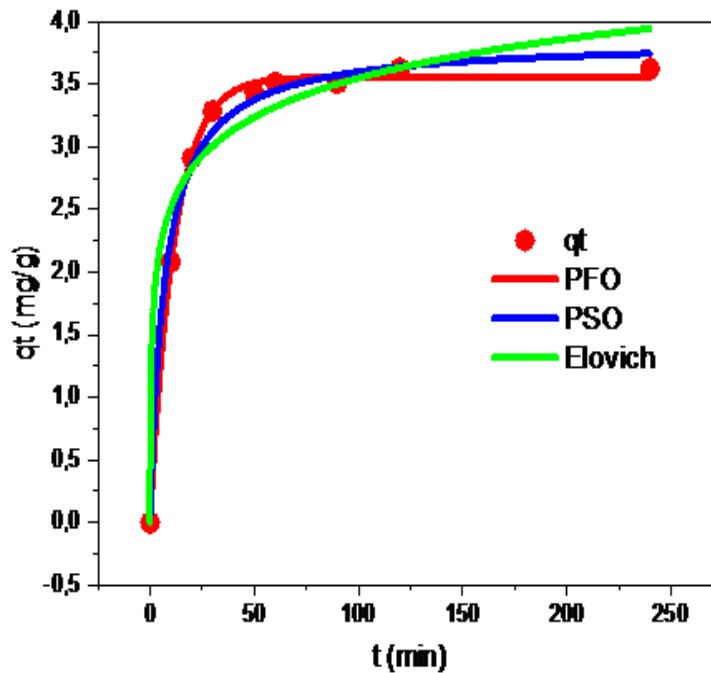


Figure 4.6: Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur CAG en milieu minéralisé ([diclofénac]=5mg/l, [CAG]= 1g/l)

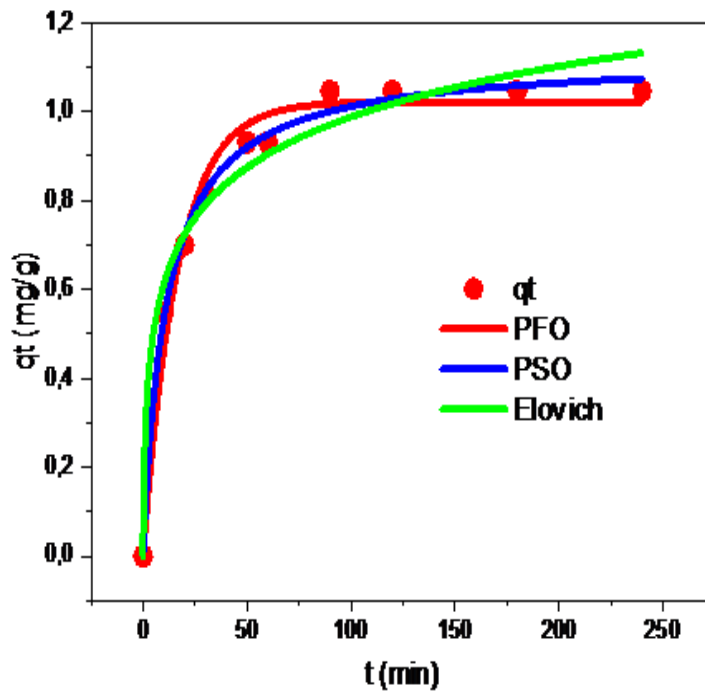


Figure 4.7: Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur bentonite en milieu minéralisé ([diclofénac]=5mg/l, [Bentonite]= 1g/l)

4.2.5 Effet de la minéralisation totale

L'effet de la minéralisation totale a été observé sur des solutions synthétiques d'eau de forte minéralisation (eau de robinet) dopées en diclofénac à 5 mg/l et dotées en CAP de 1 g/l. Les résultats obtenus schématisent les courbes de la figure 4.8.

En examinant la figure 4.8, nous pouvons remarquer que l'élimination du diclofénac est très appréciable en eau de robinet durant les 30 premières minutes avec un rendement maximal de 99%. Cependant, les rendements diminuent au fur et à mesure que le temps augmente pour atteindre une valeur de 50%. Alors qu'en eau moyennement minéralisée (eau de Guedila), l'abattement du diclofénac augmente avec le temps puis se stabilise à 76%. Les sels minéraux peuvent jouer un rôle prometteur dans l'élimination du diclofénac comme pontage entre le médicament à enlever et les sites d'adsorption ou un rôle inhibiteur lorsqu'ils entrent en compétition avec le diclofénac.

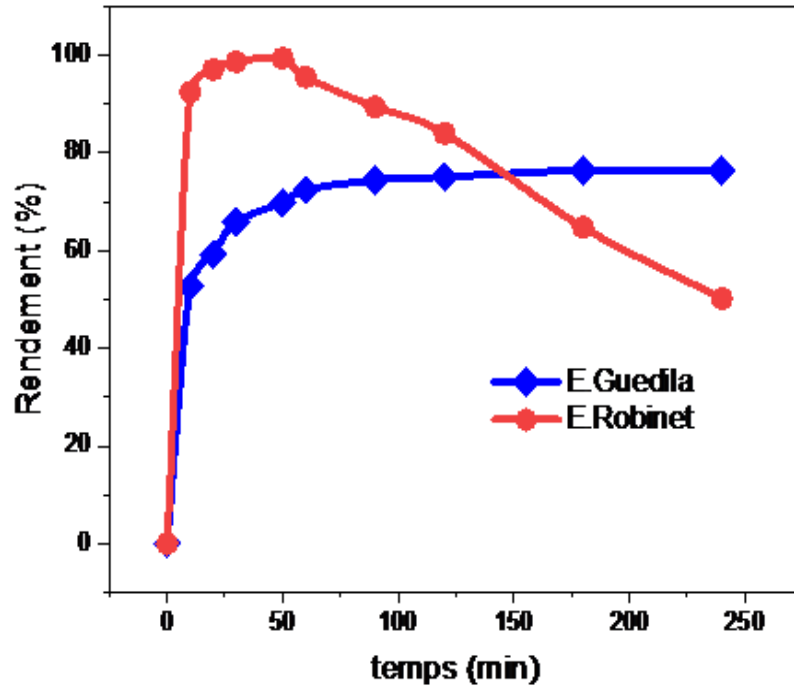


Figure 4.8: Evolution des rendements d'élimination du diclofénac en fonction de la dose du CAP en eaux minéralisées, [diclofénac]= 5 mg/l,[CAP]= 1 g/l.

4.2.6 Effet de la vitesse d'agitation

Dans le but de tester l'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé, des échantillons de solutions synthétiques d'eau de Guedila ont été dopés en diclofénac à une teneur de 5 mg/l puis enrichis en CAP à 1g/l. L'ensemble est soumis en agitation en variant la vitesse entre 250 et 1500 tr/min.

En examinant les courbes qui schématisent la figure 4.9, nous pouvons remarquer que les rendements d'abattement du diclofénac augmentent avec l'accroissement de la vitesse d'agitation jusqu'à une valeur maximale de 83,75% pour une vitesse de 750 tr/min. Au-delà de cette vitesse, l'élimination du médicament diminue graduellement jusqu'à 62,7%. En comparant nos résultats avec ceux obtenus par Boussaid (2020) en eau distillée, il semble qu'en eau distillée l'élimination du diclofénac s'accroît avec l'accroissement de la vitesse d'agitation et le meilleur rendement d'abattement est atteint à une vitesse de 1500 tr/min.

La diminution de rendements en eau minéralisée peut s'expliquer par le détachement du diclofénac adsorbé sur les sites du CAP.

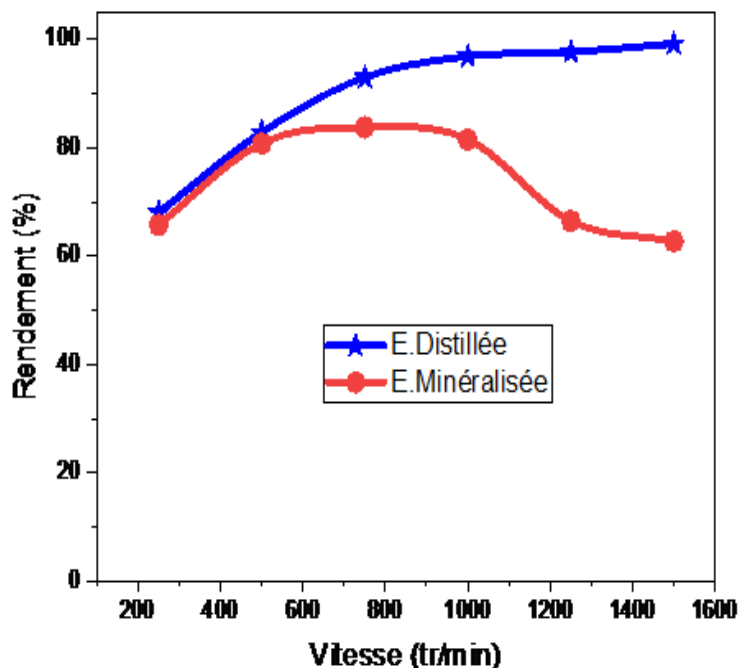


Figure 4.9: Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du diclofénac en minéralisée, [diclofénac]= 5 mg/l,[CAP] = 1 g/l.

4.3 Conclusion

Les résultats expérimentaux d'adsorption du diclofénac sur charbon actif en poudre (CAP) en eau minéralisée (eau de Guedila) ont montré que le diclofénac est bien adsorbé sur le CAP avec une quantité maximale de 3,81 mg/g et que le modèle pseudo-second-ordre s'adapte parfaitement avec la rétention du diclofénac sur CAP. Il semble également que la quantité adsorbée s'accroît avec l'accroissement de la teneur initiale en médicament introduite et que le modèle de Dubinin-Radushkevich décrit à merveille l'adsorption du médicament testé sur le CAP. Les résultats acquis révèlent aussi que l'abattement du diclofénac augmente avec l'augmentation de la dose en CAP en eau minéralisée et elle est plus rapide pour des faibles teneurs en CAP comprise entre 0,1 et 0,8 g/l. Concernant l'effet du pH, il apparaît qu'un milieu faiblement acide favorise l'adsorption du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé. En testant d'autres adsorbants, il semble que le diclofénac est bien éliminé en présence du charbon actif en grains avec un rendement de 72,48% et faiblement éliminé sur bentonite (20% d'abattement). Une élimination appréciable du diclofénac a été enregistrée en eau fortement minéralisée mais seulement pour les 30 premières minutes. Il apparaît également

qu'une forte vitesse d'agitation influe négativement sur la rétention du diclofénac sur CAP en milieu minéralisé.

A decorative frame resembling a scroll, with orange outlines and semi-circular tabs at the top and bottom corners. The text is centered within a solid orange rectangular area.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

En Algérie, les ressources en eau destinées à la consommation sont très limitées et menacées par les rejets liquides domestiques, industriels et agricoles contenant divers types de polluants dont la toxicité a été déterminée pour certains et restée mal connue pour d'autres. Les résidus des médicaments sont des polluants émergents dont leur occurrence dans les matrices aquatiques et leurs nuisances ont été confirmés par diverses études. L'objectif de cette étude est d'examiner l'adsorption du diclofénac sur charbon actif en poudre en milieu minéralisée. Les résultats obtenus ont pu montrer que :

- Le diclofénac est bien adsorbé sur le CAP avec une quantité maximale de 3,81 mg/g équivalent à un rendement d'élimination de 76,36% ;
- Le modèle pseudo-second-ordre s'adapte parfaitement avec la rétention du diclofénac sur CAP en eau minéralisé ;
- La quantité adsorbée du diclofénac s'accroît avec l'accroissement de la teneur initiale en médicament introduite et l'abattement est rapide pour des teneurs initiales comprise entre 1 et 10 mg/l ;
- Le modèle de Dubinin-Radushkevich décrit à merveille l'adsorption du diclofénac sur CAP ;
- L'élimination de l'anti-inflammatoire augmente avec l'augmentation de la dose en CAP en eau minéralisée et elle est plus rapide pour des faibles teneurs en CAP comprise entre 0,1 et 0,8 g/l ;
- Le pH influe sur la rétention du diclofénac sur CAP en eau minéralisée et un milieu faiblement acide favorise cette rétention ;
- En eau minéralisée, le diclofénac est très bien éliminé en présence du CAP ou CAG avec des rendements maxima de 76,36 et 72,48% respectivement et faiblement retenu par la bentonite (20% d'élimination) ;
- L'abattement du diclofénac est très appréciable en eau de robinet durant les 30 premières minutes avec un rendement maximal de 99% puis diminue avec le temps pour atteindre 50% ;
- Les rendements d'abattement du diclofénac augmentent avec l'accroissement de la vitesse d'agitation jusqu'à 83,75% pour une vitesse de 750 tr/min, puis l'élimination se réduit jusqu'à 62,7%.

A decorative scroll frame with a light orange border and rounded corners. The top and bottom edges are slightly curved, and the left and right sides have a scroll-like appearance with a small orange semi-circle at the top and bottom. In the center of the frame is a solid orange rectangular box.

Référence bibliographiques

- **Abdallah, M.A.E., Nguyen, K.H., Ebele, A.J., Atia, N.N., Ali, H.R.H., Harrad, S.,** (2019). A single run, rapid polarity switching method for determination of 30 pharmaceuticals and personal care products in waste water using Q-ExactiveOrbitrap high resolution accurate mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1588, 68–76.
- **Abdul Rahman Mohamed., Maedeh Mohammadi., Ghasem Najafpour Darzi.,** (2010). «Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 1591–1599.
- **Académie National de Pharmacie.** (2019). Médicaments et environnement. https://www.acadpharm.org/dos_public/Rapport_Medicaments_Environnement_2019.04.24_VF.pdf.
- **Académie Nationale de Pharmacie,** (2008). Médicaments et Environnement. P.103 www.acadpharm.org.
- **AFSSAPS,** (2010). Evaluation des risques sanitaires liés à la présence de résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine.
- **AHERNE ,GW., ENGLISH, J., MARKS, V.,** (1985) .The role of immunoassays in the analysis of microcontaminants in river samples, *Ecotoxicol Environ Saf*, p79-83.
- **Aksas,H.,** (2013). étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse doctorat, université Boumerdes .
- **ALOUI A, ZERTAL, A.,** (2016). ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU PARACETAMOL PAR LE CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016, October 30-31, Constantine, Algeria ,2016.
- **ANDREOZZI R, MAROTTA R, PRAEXUS NA,** (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, 1319-1330.
- **Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J.,** (2002). *Chemosphere*, 48, 1081–1088.
- **Atkins P.W.,** (1978), adsorption at surfaces, in *Physical chemistry* Edited by Oxford University press, Oxford.
- **Azanu, D., Styrihave, B., Darko, G., Weisser, J.J., Abaidoo, R.C.,** (2018). Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. *Sci. Total Environ.* 622–623, 293–305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.287>.
- **Azzouz Aines.,** (2011). Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturels vis-à-vis de certains polluants. Mémoire de magister. Université des sciences et de la

technologie d'Oran.

- **Balakrishna.K.**, Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Guruge, K.S., Subedi, B., (2017). A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 137, 113–120.
- **Barrer.**,(1978).Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press.
- **Bartolomei. M**, P. Bertocchi, E. Antoniella,(2006). Physico-chemical characterisation and intrinsic dissolution studies of a new hydrate form of diclofenac sodium: comparison with anhydrous form; *Pharmaceutical and Biomedical Analysis* ,40 ,1105-1113.
- **Besnault.S**,Martin.S,Baig.S,Budzinski.H, Le Menach.K , Esperanza.M, Noyon.N, Gogot.C,Miège.C,Dherret.L,Roussel-Galle.A,Coquery.M.,(2014).Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif. CIRSEE-Irstea-Onema, 71 p.
- **Blanchard, G.**, Maunaye, M., Martin, G.,(1984), Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18 (12), 1501-1507
- **Boehler, M., Zwickenpflug, B., Hollender, J., Ternes, T, Joss, A., Siegrist, H.**, (2012), Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder activated carbon. International Water Association, London, Royaume-Uni.
- **Boyd G.R., Reemtsma H., Grimm D.A., Mitra S. (2003)**. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment* 311, 135–149.
- **Branchet, P.**, Castro, N.A., Fenet, H., Gomez, E., Courant, F., Sebag, D., Gardon, J., Jourdan, C., Ngatcha, B.N., Kengne, I., Cadot, E., Gonzalez, C., (2019). Anthropic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaounde, Center Region, Cameroon). *Sci. Total Environ.* 660, 886–898.
- **Brooks B.W., Chambliss C.K., Stanley J.K., Ramirez A.J., Banks K.E., Johnson R.D., Lewis R.J. (2005)**. Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. *Environmental Toxicology & Chemistry* 24, 464–469.
- **Buser H.R., Poiger T., Müller M.D. (1998)**. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science and Technology* 32, 3449–3456.
- **Celiz, M.D., Tso, J., Aga, D.S.,(2009)**. «Pharmaceutical metabolites in the environment: analytical challenges and ecological risks»; *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2473.

- **Cohen.Y**, C. Jacquot ,(2001); abrégés pharmacologie; 5eme édition ,326-327.
- **Cookson J.T.,(1978)**.Adsorption Mechanismes: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption Handbook. Edited by Chrimisinoff P. N. and Ellerbush F ; Ann Arbor science, USA.
- **Daughton C.G., Ternes T.A. (1999)**. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change Environmental Health Perspectives 107 Supplement 6, 907–938.
- **De Laat J., (1988)** .Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation., Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle,.
- **Degremonts., (1989)**,Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation.
- **Desbiolles F**, Malleret L, Tiliacos C, Wong-Wah-Chung P, Laffont-Schwob I (2018). Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? Sci Total Environ ; 639: 1334-1348.
- **Desjardins R.,(1990)**. Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal .
- **Draman, S, Izzati, A., Batra, A., Mohd, N., (2015)**, REMOVAL OF PARACETAMOL FROM AQUEOUS SOLUTION BY DRIED CELLULOSE AND ACTIVATED CARBON. ARPN Journal of Engineering and Applied
- **DREWES JE**, HEBERER T, RAUCH T, REDDERSEN K, Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse, Water Sci Technol, 2002, p73-80.
- **Dubin M. M., (1955)**. Uspekhi Khim., 24, 3.
- **Dubin, M., Radushkevich, L., 1947**. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. Chem. Zentr. 1 (1), 875.
- **Edder P., Ortelli D., Ramseier S., Chèvre N. (2007)**. Métaux et micropolluants organiques dans les eaux du Léman. Nyon, Commission internationale pour la protection des eaux du Léman contre la pollution, 22 p.
- **El Azzouzi M.,(1999)**.Persistence, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- **ENOF (1997)**. Rapport du laboratoire de Mostaghanem, Entreprise Nationale des produits miniers non-ferreux et des substances utiles.
- **FERRANDON.O** , H.BOUABANE et M.MAZET,(1995).Contribution à l'étude de la validité de

différences modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Journal of water science*, vol. 8, no 2, p. 183-200.

- **Ferrari.B**, N. Paxéus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric,(2003) .« Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, no 3, p. 359370.
- **Ferreira, A., Couto Junior, O.M., Carvalho, K.Q., Arroyo, P. A. a., Barros, M.A.S. D.**, (2015), Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29 (1) 47–53.
- **Fiani.**,(2000).Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France.
- **Freundlich, H.**, (1906), Über die Adsorption in Lösungen. *Z Phys. Chem.* 57, 385-471.
- **Furlong ET**, Batt AL, Glassmeyer ST, Noriega MC, Kolpin DW, Mash H et al. (2017). Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States: Pharmaceuticals. *Sci Total Environ* ; 579: 1629-42
- **Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Cahill J.D., Zaugg S.D., Werner S.L., Meyer M.T., Kryak D.D. (2005)**. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental Science and Technology* 39, 5157-169.
- **Golet E.M., Xifra I., Siegriest H, Alder A., Giger W. (2003)**. Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science and Technology*. 37, 3243-3249.
- **Gracia-Lor.E** , M. Martinez, J.V. Sancho, G. Penuela, F. Hernandez, (2012),*Talanta* 99, 1011-1023.
- **Haguenoer Jean-Marie (2010)**. Les résidus de médicaments présentent ils un risque pour la santé publique. *Santé publique*. 22 (3) : 325-342.
- **Hallare. A.V**, H.-R. Köhler, et R. Triebkorn, (2004).« Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO », *Chemosphere*, vol. 56, no 7, p. 659-666.
- **Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E.(1998)**. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. A review. *Chemosphere* 36(2), 357-393.

- **Halsey.G.D.,(1952).**The role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis*. 4 ,259- 269.
- **Hanafi.H., (2019).** Approvisionnement en médicaments ,Algérie 360°.
- **Hignite, C., ET Aznaroff, D.L.,(1977).** Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants : chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. *Life Sciences*. 977;20:337-341.
- **Industrial alumina chemicals., (1986).** ACS Monograph. 184.
- **Jones O.A.H, Voulvoulis N., Lester J.N. (2001).** Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environmental Science and Technology* 22, 1383-1394.
- **JONES OAH, LESTER JN, VOULVOULIS N, (2005).**Pharmaceuticals : a threat to drinking water , *Trends Biotechnol*, p163-167.
- **Katzung. B. G;** pharmacologie fondamentale clinique; 7eme édition (1998) 599-619
- **Keil F. (2008).** Les moyens d'intervention pour réduire la pollution de l'eau : Principes actifs de médicaments pour l'eau. Francfort-sur-le-Main, Institut de recherche Sociale-Ecologique, 49 p.
- **Kermia, A.E.B., Fouial-Djebbar, D., Trari, M., (2016).** Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) dis- charging in the coastal environment of Algiers. *Comp. Rendus Chim*. 19, 963-970.
- **Kincl.M, M. Meleh, M. Veber, F. Vrecerd, (2004) ;** study of physicochemical parameters affecting the release of diclofenac sodium from lipophilic matrix tablets; *Acta Chim. Slov* 51,409-425.
- **Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002).** Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 199-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology* 36, 1202-1211.
- **Krou.N.J.,(2010).**Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse .
- **Kümmerer K. (2009).** The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use present knowledge and future challenges. *Environmental Management* 90, 2354-2366.
- **Kümmerer, K.,(2008).** « Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary»;Chapter 1.In K. Kümmerer, ed. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. pp.3-21.
- **Lagergren, S., (1898),** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. Handl*. 24 (4), 1-39.

- **laitan J.O , Anyakora, C, Aditifia,I.O , Adepoju-bello,A,A,(2017).**A Screening for selected human pharmaceuticals in water using SPE HOgum State, Ngeria, AfrJ, Pharm Sci Pharm 5.1-14.
- **Langmuir, I.,** (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc. 40 (9), 1361-1403.
- **Lechon. M. G , X. Ponsoda, E. Connor, T. Donato, R. Jover, J. Castell,(2003);** Diclofenac induces apoptosis in hepatocytes; Toxicology in Vitro 17,675-680.
- **Lemarchand D.,(1981),**Thèse de Doctorat. Contribution a l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif, Université de Renne, France.(53).
- **Limoussy, L., Ghouma, I., Ouederni, A., Jeguirim, M.,** (2016), Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, Environ Sci Pollut Res. 24:9993–10004, DOI 10.1007/s11356-016-7404-8.
- **Lopez B, Laurent A** (2013). Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole. Exploitation des résultats à l'échelle de la métropole Rapport final. BRGM/RP-61853-FR. 193p. [Consulté le 3 juin 2018]
- **Lopez B, Laurent A, Ghestem JP., Courbin A, Croiset N, Ducreux L et al.** (2013). Recherche de contaminants organiques dans les eaux souterraines des DOM en 2012-2013. Rapport final (BRGM/RP-62810-FR). 190p. [Consulté le 3 juin 2018].
- **Lourghi Lamia.,(2014)** .Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Master.
- **Manole.C.C.,(2007).**Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse.
- **Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., De Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D. A.,** (2013), Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? Science of the Total Environment 461– 462(0), 480-98.
- **Mechrafi E.,(2002).**Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat..
- **Mehta.S.K, N. Bala, S. Sharma,(2005);** Thermodynamics of aggregation of Tweens in the presence of diclofenac sodium, Colloids and Surfaces; Physicochem. Eng. Aspects 268 ,90-98.

Référence bibliographiques

- **Miège C**, Choubert JM, Ribeiro L, Eusèbe M, Coquery M (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ Pollut*;157: 1721-6.
- **Miège C., Favier M., Brosse C., Canler J-P, Coquery M. (2006)**. Occurrence of betablockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area (France) and risk assessment for the downstream rivers. *Talanta* 70(4), 739-744.
- **Mnguni ,S, Shoeman, C, Marai, S cukrousk E Chuumld ,(2018)**,Determination of oestrogen hormnos in raw and read water Samples by reverse phase ultra fast liquid chromatography mass spectrometry – a case study in Johannesburg South, South Africa.
- **Monteiro, S.C.**, Boxall, A.B.A.,(2010). Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev Environ Contam Toxicol* 202, 53–154. doi:10.1007/978–1–4419–1157–5_2
- **Montiel A. (2006)**. Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d’hôpitaux. *Environnement, Risques et Santé* 5 (4), 296–299.
- **Moreno-castilla.C.**,(2004).Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, 42, 83, 94. Available online at www.sciencedirect.com
- **Moumenine Sarah.**,(2011).Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d’ingénieur d’état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid – TLEMEN.
- **Mzukisi Madikizel LA**, Tawanda Tavengwa N, Chimuka L (2017). Status of pharmaceuticals in African water bodies:Occurrence, removal and analytical methods.*J Environ Manage* ;193:211-20
- **Mzukisi Madikizelaa .L**, Ncube.S, Chimukac .L, (2019) . Analysis, occurrence and removal of pharmaceuticals in African water resources A current status,1-12 ***druga africa**
- **Naisbitt. D. J**, L. S. Sanderson, X. Meng, A.V. Stachulski, S. E. Clarke, B. K. Park,(2007);Investigation of the immunogenicity of diclofenac and diclofenac metabolites; *Toxicology Letters* 168,45-50.
- **Oaks. J. L** , M. Gilbert, M. Z. Virani, R. T. Watson, C. U. Meteyer, B. A. Rideout, H. L. Shivaprasad, S. Ahmed, M. J. Iqbal Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, et A. Ahmed Khan,(2004). « Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan », *Nature*, vol. 427, no 6975, p.

- **Olatunji, O.S., Fatoki, O.S., Opeolu, B.O., Ximba, B.J., Chitongo, R.,** (2017). Determination of selected steroid hormones in some surface water around animal farms in Cape Town using HPLC-DAD. *Environmental Monitoring and Assessment*, , 189(7):363.
- **Pal A, Gin KY, Lin AY, Reinhard M** (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci Total Environ* ; 408: 6062-9.
- **Paxeus N. (2004)**. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, β -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology* 50(5), 253–260.
- **Pharma Maghreb Expo, (2018)**. INDIA PAVILION AT MAGHREB PHARMA EXPO 17, Algiers, Algeria , 4 .
- **Pillon A., Boussioux AM., Escande A., Aït-Aïssa A., Gomez E., Fenet H., Ruff M., Moras D., Vignon F., Duchesne MJ., Casellas C., Balaguer P.,** (2005). Binding of estrogenic compounds to recombinant estrogen receptor -[Alpha]: application to environmental analysis, *Environmental Health Perspectives* 113, 278-284.
- **Quintiles IMS Institute** (2016). Outlook for Global Medicines through 2021 – Balancing Cost and Value. 58 pages.
- **Rachidi M. H.,**(1994). Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- **Ramirez A.J., Brain R.A., Usenko S., Mottaleb M.A., O'Donnell J.G., Stahl L.L., Wathen J.B., Snyder, B.D., Pitt J.L., Perez-Hurtado P., Dobbins L.L., Brooks B.W., Chambliss C.K. (2009)**. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: results of a national pilot study in the United States. *Environmental Toxicology & Chemistry* 28(12), 2587–2597.
- **Rivera A ,**(2012)« Evaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofène et diclofénac dans le milieu aquatique » ; master en sciences ; Gestion de l'environnement , université libre de Bruxelles .
- **Robert.L, F. Dardel., (1988)** Adsorption J 2730, *Traité Génie des procédés*.
- **Robert. L , Raquel Carvalho, Sara Comero, Diana C. António, Michela Ghiani, Teresa Lettieri, Giovanni Locoro, Bruno Paracchini, Simona Tavazzi, Bernd M. Gawlik,**2012. EU Wide Monitoring Survey on Waste Water Treatment Plant Effluents, 138.

- **Saouli et Assabaa (2018)** .Behavior of pharmaceuticals in effluent water: Soidal group (constantine algeria) *Rasayan Journal of Chemistry* 11(3):951-954 .
- **Schwaiger.J**, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, et R. D. Negele,(2004). « Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac », *Aquat. Toxicol.*, vol. 68, no 2, p. 141-150.
- **Soulier C**, Gabet V, LeMenach K, Pardon P, Esperanza M, Miège C et al. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences et Méthodes*; 1/2: 63-77.
- **STAN HJ**, Heberer T, Linkerhägner M, (1994).Occurrence of clofibric acid in the aquatic system - does the medical application cause contamination of surface, ground and drinking water , *Vom Wasser*, p174- 179.
- **Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Vianna Rodrigues S., Baumann W. (1999)**. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil *Science of the Total Environment* 225(1-2), 135-141.
- **TAUBER. R.**(2003). Quantitative analysis of pharmaceuticals in drinking water from ten canadian cities, *Enviro-Test Laboratories, Xenos Division, Ontario, Canada*.
- **Technique de l'ingénieur. J1092.** www.technique-ingenieur.fr.
- **Tejada, C.N., Almanza, D., Villabona, A., Colpas, F., Granados, C.,(2017)**, Characterization of activated carbon synthesized at low temperature from cocoa shell (*Theobroma cacao*) for adsorbing amoxicillin, *Ingeniería Y Competitividad*, Volumen 19, No. 2, P. 45 – 54.
- **Ternes T., Bonerz M., Schmidt T. (2001)**. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Chromatography A* 938(1/2), 175–185.
- **Ternes TA**,(1998).STRUMPF M, SCHUPPERT B, HERBER K, Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage river, *Vom Wasser*, p285-309
- **Verlicchi P**, Al Aukidy M, Zambello E (2012).Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci Total Environ* ;429:123-55.
- **Villa p, (2003)**. La culture de l'olivier. Edition De Vecchi S.A.Paris.(78).
- **Weber F. A., Beek T. D., Bergmann A.,(2004)**. « Les produits pharmaceutiques dans l'environnement – perspective à l'échelle mondiale Présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICMM » ; German Environment Agency.

Référence bibliographiques

- **Yahiaoui N**,(2012).Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.(80).
- **Yang Y**, Ok YS, Kim KH, Kwon EE, Tsang YF (2017).Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci Total Environ* ; 596–597: 303-20.
- **Zeldovitch.J** , d'après J. Chaussidon, A.Jelli.,1971. Chimie physique des phénomènes de surface, 1971, Masson et Cie.
- **Zeroual S, Hazouri S, Guerfi K**, (2007).Caractérisation de charbon actif fabrique a base de noyaux de dattes, Sngid-07, enset-oran.(81).
- **Zuccato E**, Calamarl D, Natangelo M, Fanelli R, Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*, 2000, p178-179.
- **Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R. (2000)**. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* 355, 1789–1790.
- www.maghrebemergent.info