

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'adsorption du diclofénac sur divers  
adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres  
opératoires.**

Nom et prénom de l'étudiante  
Boussaid Mejda

Encadreur : Dr. Ounoki Samira  
Co-encadreur : Lahiouel Salih

Année universitaire : 2019 - 2020

# Remerciements

*Après d'avoir rendu grâce à dieu le tout puissant et le miséricordieux qui m'a fourni l'aide et la patience d'achever ce travail.*

*Un grand merci à mon encadreur « **Mme. Ounoki Samira** » pour sa disponibilité, sa rigueur, son soutien qu'elle n'a cessé de me prodiguer et ses encouragements dans les moments clés, dès les premiers stades de la préparation de ce mémoire, et pour les précieuses remarques qu'elle m'a apporté lors des différents suivis, qui m'ont permis de présenter mon travail dans sa forme finale. Merci madame*

*Je remercie vivement **Mme Guergazi Saâdia** chef laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) - université de Biskra, de m'avoir accueilli au sein de laboratoire, pour sa sympathie et l'esprit de coopération, et les moyens qui ont été mis à notre disposition pour nous avoir permis le bon déroulement des manipulations et d'effectuer nos expériences dans les meilleures conditions et ce dans une ambiance chaleureuse et conviviale.*

*Je remercie **M. LAHIOUEL** Salih doctorant au département de Génie civil et d'hydraulique pour son aide*

*J'adresse mes vifs remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie aussi tout le corps professoral du l'hydraulique qui nous a fait bénéficié d'une formation pluridisciplinaire de très haut niveau.*

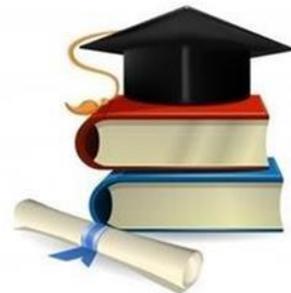
*Merci*  *Mejda*

# Dédicace

✚ *Je dédie cet évènement marquant de ma vie à la mémoire de mon père disparu. j espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cethumble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié le salut de son âme.*

✚ *Je dédie aussi ce modeste travail à ma mère, ma source de vie d'amour et d'affection*

✚ *À tous ceux que j'aime*



**Mejda**

**Résumé:** Les anti-inflammatoires font parties des résidus médicamenteux les plus détectés dans les matrices aquatiques dont l'impact peut être négatif sur les espèces aquatiques. L'objectif de notre étude a consisté d'étudier l'élimination du diclofénac par adsorption sur charbon actif en poudre, charbon actif en grain, et bentonite en milieu aqueux. Les résultats obtenus ont montré que le médicament testé est bien retenu sur le CAP et le CAG que sur la bentonite. Il apparaît également que le pseudo-second- ordre s'adapte parfaitement avec les résultats obtenu en présence des trois adsorbants. Les rendements d'élimination du diclofénac augmentent avec l'accroissement des doses du CAP et du CAG et le modèle de Langmuir décrit bien la rétention du diclofénac sur le CAP. L'élimination de l'anti-inflammatoire est maximale à pH neutre et alcalin en présence de CAP, et à pH faiblement acide en présence du CAG. Une moyenne minéralisation semble inhiber l'adsorption du diclofénac sur le CAP et le CAG. Alors qu'une forte agitation conduit à la diminution d'élimination de l'anti-inflammatoire sur CAG.

**Mots clés :** Diclofénac, adsorption, CAP, CAG, bentonite, pH,

#### المخلص :

تعتبر مضادات الالتهابات من بين بقايا الأدوية الموجودة في الاوساط المائية والتي قد يكون لها تأثير سلبي على الحيوانات المائية. تهدف دراستنا الى ازالة ديكلوفيناك عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط المسحوق والحبيبي والحبوب وعلى البنتونيت في الوسط المائي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الديكلوفيناك تم إلتقاطه جيداً على مسحوق الكربون المنشط والكربون النشط الحبيبي مقارنة بالبنتونيت. يبدو أيضاً أن الترتيب الشبه الثنائي يتطابق تماماً مع النتائج التي تم الحصول عليها في وجود المواد الممتزة الثلاثة. كما يبدو أن مردود إزالة الديكلوفيناك يزداد بزيادة تراكيز مسحوق الكربون المنشط و الكربون الحبيبي. وأظهرت النتائج أن نموذج لانجموير يصف جيداً التقاط الديكلوفيناك على مسحوق الكربون المنشط. الإزالة القصوى لمضادات الالتهاب تكون في درجة حموضة محايدة والقلوية في وجود مسحوق الكربون المنشط ، وفي درجة الحموضة الحمضية الضعيفة في وجود حبيبات الكربون المنشط. يبدو أن التمدن المتوسط يمنع امتزاز الديكلوفيناك على مسحوق الكربون المنشط والكربون المنشط الحبيبي. بينما يؤدي التحريك الشديد إلى انخفاض ازالة الديكلوفيناك على الكربون المنشط الحبيبي.

الكلمات المفتاحية: ديكلوفيناك ، امتزاز ، مسحوق الكربون المنشط ، الكربون المنشط الحبيبي

، البنتونيت ، درجة الحموضة ،

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

## *Chapitre 01 : Théorie d'adsorption et performances de divers adsorbants*

---

1.1. Introduction .....	3
1.2. Données de base sur le phénomène d'adsorption.....	3
1.2.1. Définition d'adsorption.....	3
1.2.2. La différence entre l'adsorbance et l'absorbance .....	4
1.2.3. Types d'adsorption .....	5
1.2.3.1 Adsorption physique .....	5
1.2.3.2 Adsorption chimique.....	5
1.2.4 Description des mécanismes d'adsorption .....	7
1.2.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	7
1.2.5.1 Surface spécifique.....	7
1.2.5.2 Porosité.....	8
1.2.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat .....	8
1.2.5.4 Température .....	9
1.2.5.5 PH .....	9
1.2.6 Isothermes d'adsorption .....	9
1.2.6.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	9
1.2.6.2 Modèles d'isothermes d'adsorption .....	11
A. Modèle de Langmuir .....	11
B. Modèle de Freundlich .....	12
C. Modèle de Temkin .....	12
D. Isotherme de Brunauer, Emmett, Teller.....	13
1.2.7 Cinétique d'adsorption .....	13
1.2.7.1 Modèle de pseudo premier ordre .....	14
1.2.7.2 Modèle de pseudo deuxième ordre .....	14
1.2.8 Thermodynamique d'adsorption .....	14

1.3 Adsorbants argileux .....	15
1.3.1 Définition du l'argile .....	15
1.3.2 Structure minéralogique des agriles.....	16
1.3.2.1. Minéraux argileux.....	16
1.3.3. Classification des argiles .....	18
1.3.4 Argiles montmorillonitiques (Bentonite) .....	18
1.3.4.1. Définition.....	18
1.3.4.2. Structure de la montmorillonite .....	19
1.3.4.3 Structure selon Hofmann et Endelet Wilm.....	19
1.3.4.4 Composition chimique de quelques bentonites .....	20
1.3.5 . Différents types de bentonite.....	21
1.4 Adsorbants carbonés .....	23
1.4.1 Généralités sur le charbon actif.....	23
1.4.1.1 Historique .....	23
1.4.1.2 Définition charbon actif .....	24
1.4.1.3 Types du charbon actif.....	24
• Charbon actif en poudre (CAP) .....	24
• Charbon actif en grains (CAG) .....	25
• Charbon actif en fibres .....	26
1.4.2 Texture du charbon actif.....	27
1.4.3 Propriétés chimiques .....	28
1.5 Rétention des résidus des médicaments par charbon actif.....	28
Conclusion .....	29

## ***Chapitre 2 : Les résidus des médicaments (diclofénac) dans l 'environnement ( présence et effet)***

---

2.1. Introduction.....	30
2.2 Voies d'émission des produits pharmaceutiques dans l'environnement .....	30
2.3 Présence de résidus médicamenteux dans l'environnement à l'échelle mondiale .....	31
2.3.1 Eaux de surface (rivière) .....	34
2.3.2 Eaux souterraine (profondes) .....	35
2.3.3 Eaux potables.....	36
2.3.4 Step d'eaux usées.....	37

2.4 Sources des résidus des médicaments dans l'environnement .....	38
2.5 Effets du médicaments sur l'environnement .....	38
2.6 Présence des médicaments dans les milieux aquatiques Algériens .....	39
2.7 Etat de connaissance sur le diclofénac .....	40
2.7.1 Définition .....	40
2.7.2 Structure chimique du diclofénac .....	40
2.7.3 Propriétés du diclofénac .....	41
2.7.4 Métabolisme du diclofénac .....	42
2.8 Conclusion.....	43

### *Chapitre 03 : Procédure expérimentale*

---

1. INTRODUCTION .....	44
3.2 Appareillages et outils analytiques .....	44
3.3 Réactifs et solutions .....	46
3.4 Dosage du diclofénac .....	48
3.5 Caractéristiques des adsorbants .....	49
3.5.1 Charbon actif en poudre .....	49
3.5.2 Charbon actif en grain.....	50
3.5.3 Bentonite .....	50
3.6 Milieux de dilution .....	51
3.7 Description des essais d'adsorption du diclofénac .....	51
3.8 Conclusion.....	52

### *4 Chapitre 01 : Théorie d'adsorption et performances de divers adsorbants*

---

4.1 Introduction... ..	53
4.2 Adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en milieu aqueux .....	53
4.2.1 Cinétique d'adsorption... ..	53
4.2.2 Influence de la dose en adsorbant... ..	56
4.2.3 Influence de la concentration initiale en diclofénac .....	57
4.2.4 Effet du pH... ..	58
4.2.5 Effet de la minéralisation totale.....	59
4.2.6 Effet de la vitesse d'agitation... ..	60

4.3 Conclusion.....	61
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>62</b>
<b>Référence bibliographiques.....</b>	<b>63</b>

## *Liste des figures*

---

### *Chapitre 1*

#### *Théorie d'adsorption et performances de divers adsorbants*

Figure 1.1 :	Composants du phénomène d'adsorption .....	3
Figure 1.2 :	Différence entre l'adsorption et l'absorption .....	4
Figure 1.3 :	La différence entre l'adsorption et l'absorption .....	4
Figure 1.4 :	Adsorption physique et chimique .....	6
Figure 1.5 :	Mécanismes d'adsorption .....	7
Figure 1.6 :	Surface spécifique d'un adsorbant .....	8
Figure 1.7 :	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles .....	9
Figure 1.8 :	Différents couleur d'argile .....	16
Figure 1.9 :	Représentation schématique d'une structure argileuse .....	17
Figure 1.10 :	Représentation des tétraèdres et des octaèdres .....	17
Figure 1.11 :	Structure de la bentonite .....	19
Figure 1.12 :	Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann .....	20
Figure 1.13 :	Bentonite naturel .....	22
Figure 1.14 :	Bentonite activée .....	23
Figure 1.15 :	Charbon actif en poudre .....	25
Figure 1.16 :	Charbon actif en grains .....	26
Figure 1.17 :	Fibre de carbone activé .....	26
Figure 1.18 :	Structure du charbon actif .....	27
Figure 1.19 :	Les Groupements de surface du charbon actif .....	28

### *Chapitre 2*

#### *Les résidus des médicaments (diclofénac) dans l'environnement ( présence et effet)*

Figure 2.1 :	Chemin simplifié des produits pharmaceutiques dans l'environnement .....	31
Figure 2.2 :	Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable à l'échelle mondiale.....	32
Figure 2.3 :	Structure chimique du diclofénac .....	40

## *Liste des figures*

---

### *Chapitre 3*

#### *Procédure expérimentale*

Figure 3.1 :	Appareillages utilisés .....	45
Figure 3.2 :	Verrerie et outils expérimentaux .....	46
Figure 3.3 :	Diclofénac de sodium .....	47
Figure 3.4 :	Préparation de la solution mère et des solutions filles du diclofénac .....	48
Figure 3.5 :	Courbe d'étalonnage .....	48
Figure 3.6 :	Charbon actif en poudre .....	49
Figure 3.7 :	Charbon actif en grain .....	49
Figure 3.8 :	La bentonite .....	50

### *Chapitre 4*

#### *Résultats et discussion*

Figure 4.1 :	Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur CAP .....	53
Figure 4.2 :	Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur CAG .....	54
Figure 4.3 :	Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur bentonite .....	54
Figure 4.4 :	Influence de la dose d'adsorbants sur l'élimination du diclofénac en eau distillée .....	56
Figure 4.5 :	Effet de la concentration initiale en diclofénac sur sa rétention sur CAP .....	57
Figure 4.6 :	Evolution des rendements d'abattement du diclofénac en fonction du pH du milieu .....	58
Figure 4.7 :	Evolution des rendements d'élimination du diclofénac en fonction de la dose du CAP en eaux minéralisées, .....	59
Figure 4.8 :	Evolution des rendements d'élimination du diclofénac en fonction de la dose du CAG en eaux minéralisées .....	60
Figure 4.9 :	Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du diclofénac en eau distillée ..	61

## *Liste des tableaux*

---

### *Chapitre 1*

#### *Théorie d'adsorption et performances de divers adsorbants*

Tableau 1.1: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique .....	5
Tableau 1.2 : Composition chimique de quelques bentonites .....	21
Tableau 1.3 : Taux d'impuretés en (%).....	21

### *Chapitre 2*

#### *Les résidus des médicaments (diclofénac) dans l 'environnement( présence et effet)*

Tableau 2.1 : Plusieurs produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde entier ont été détectés dans l'environnement aquatique de tous les groupes régionaux des Nations Unies .....	33
Tableau 2.2 : Contamination des eaux de rivières européennes .....	34
Tableau 2.3 : Médicaments présents dans les eaux de surface africaines .....	35
Tableau 2.4 : Contamination des eaux profondes françaises et européennes pour les composés pharmaceutiques.....	36
Tableau 2.5 : Concentrations maximales en Carbamazépine et diclofénac dans les eaux potables .....	37
Tableau 2.6 : Teneurs en produits pharmaceutiques (ng/l) à l'entrée et à la sortie des step de quelques pays .....	37
Tableau 2.7 : Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens .....	39
Tableau 2.8 : Principales caractéristiques physicochimiques du diclofénac .....	42

## *Liste des tableaux*

---

### *Chapitre 3*

#### *Procédure expérimentale*

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques du diclofénac .....	37
Tableau 3.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite .....	50
Tableau 3.3 : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite .....	50
Tableau 3.4 : Caractéristiques physicochimiques de l'eau de Guedila et Bouglez .....	51
Tableau 3.5 : Variation des paramètres réactionnels .....	52

### *Chapitre 4*

#### *Résultats et discussion*

Tableau 4.1 : Modèles de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants.....	55
Tableau 4.2 : Isothermes d'adsorption du diclofénac sur CAP .....	58

# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

Un médicament est défini comme “toute substance ou composition, présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l’égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l’homme ou chez l’animal en vue d’établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique ” (**Article L.5111-1 du Code de la Santé Publique**). Tout médicament est produit pour induire un effet biologique favorable à la santé de l’organisme animal ou humain. Une fois disséminés dans l’environnement, les résidus de ces médicaments ont pratiquement ces mêmes effets ce qui constitue un risque pour les organismes aquatiques.

La consommation mondiale croissante des médicaments expliquent leur occurrence un peu partout dans le monde. Ainsi, plus de 3 000 principes actifs à usage humain ou animal sont disponibles travers le monde et sont produits à plus de 100000 tonnes par an. C’était à la fin des années 80 que la présence des résidus des médicaments dans le milieu aquatique a été prise en considération et depuis le nombre de publications scientifiques sur ce sujet a augmenté de façon très importante (**Daughton, 2016**) complétés par des campagnes nationales d’analyses conduites dans différents pays confirmant la présence des médicament dans les différents milieux : eaux usées, eaux de surface, eaux côtières, eaux souterraines, certaines eaux destinées à la consommation humaine, boues des stations d’épuration et sols. L’effet de ces substances sur la faune et la flore aquatique a également été discuté et continu de le faire en remarquant qu’il dépend étroitement de type de la molécule, sa concentration et le milieu ou il existe. Les voies d’émission des résidus médicamenteux sont multiples les eaux usées urbaines, les rejets d’industrie pharmaceutiques, et les rejets des établissements hospitaliers. Toutefois, les stations d’épuration constituent la principale source de ce genre de polluants (**Académie nationale de pharmacie, 2019**).

Le diclofénac fait partie des médicaments le plus consommé et le plus détecté dans l’environnement. Son élimination a été l’objet de plusieurs études qui ont mis en évidence la possibilité de son abattement selon diverses techniques telles que l’ozonation (**Ternes et al., 2002**) (**Rivera, 2012**), procédés d’oxydation avancés (Kidak et **Dogan, 2018**), photo-dégradation (**Trovó et al. 2008; Belaissa et al, 2016**), électro-dégradation (**Sopaj et al, 2015**). Cependant, le procédé d’adsorption semble le plus efficace compte tenu de sa simplicité de la mise en œuvre, son cout ainsi que son efficacité.

Le but de ce travail consiste à étudier l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en milieu aqueux. Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres dont le premier sera consacré aux techniques d'adsorption, alors que le deuxième chapitre sera destiné aux résidus des médicaments dans l'environnement (présence et effet). Le troisième chapitre discutera le protocole expérimental suivi pour la réalisation des essais expérimentaux. Enfin, le dernier chapitre comportera les résultats acquis ainsi que les discussions relatives.

## ***Chapitre 01***

**Théorie d'adsorption et performances de divers  
adsorbants**

## 1.1 Introduction

Le traitement des eaux polluées regroupe diverses techniques dont l'efficacité dépend de plusieurs critères en particulier la qualité de l'eau à décontaminer autrement dit les polluants qu'on veut éliminer. La nature, la forme et la concentration de ses derniers imposent le procédé à adopter afin d'aboutir aux résultats voulus. Les traitements conventionnels sont généralement conçus pour l'abattement des composés macromoléculaires. Cependant, la technique d'adsorption semble très efficace pour l'extraction des micropolluants organiques ou minéraux à condition de bien la maîtriser.

Le présent chapitre sert à présenter le phénomène d'adsorption, ses mécanismes, les lois de sa modélisation ainsi que les adsorbants les plus répandus notamment le charbon actif et la bentonite.

## 1.2 Données de base sur le phénomène d'adsorption

### 1.2.1 Définition d'adsorption

L'adsorption est l'accumulation (concentration) à la surface d'un solide ou d'un liquide, soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques. L'espèce adsorbée est l'adsorbate et la surface adsorbant est l'adsorbant ( **Emilian, 1984**). Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption (**Errais, 2011**)

Il existe quatre paramètres remarquables (**Figure 1.1**) : l'adsorbant : un facteur de purification qui élimine les impuretés, la molécule à adsorber : les molécules polluantes, l'eau à traiter : échantillon qui prend les molécules polluantes, la surface spécifique des matériaux (les solides dans les milieux naturels (Argile, silice, ...) possèdent des surfaces spécifiques variables.

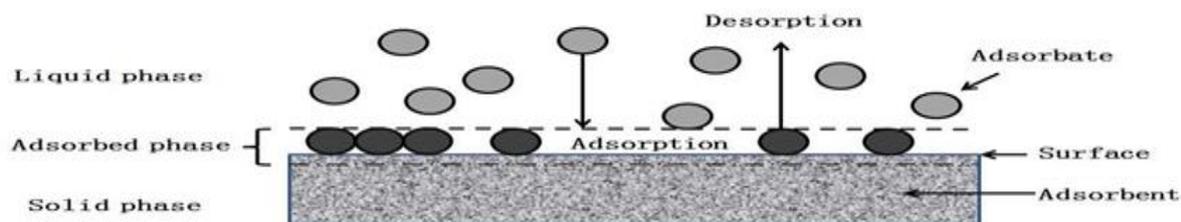


Figure 1.1 : Composants du phénomène d'adsorption

<https://www.google.com/search?q=Composants+du+phénomène+d'adsorption>

### 1.2.2 La différence entre l'adsorbance et l'absorbance

L'absorption est un phénomène de remplissage d'un corps par un autre, comme une éponge qui se remplit d'eau. L'eau reste prisonnière du fait des forces de capillarité. L'adsorption est un processus physique ou chimique qui fixe des molécules à la surface d'un solide, comme les filtres à charbon actif qui servent à piéger les vapeurs de friture, les figures 1.2 et 1.3 représentent la différence entre l'adsorption et l'absorption.

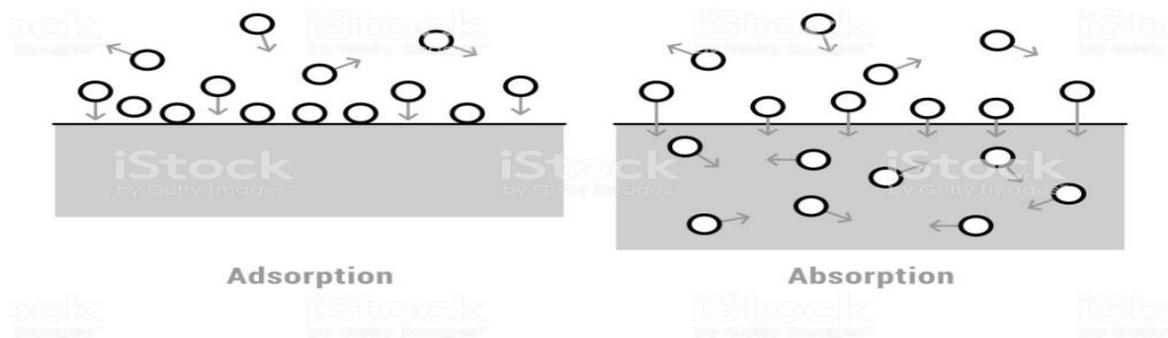
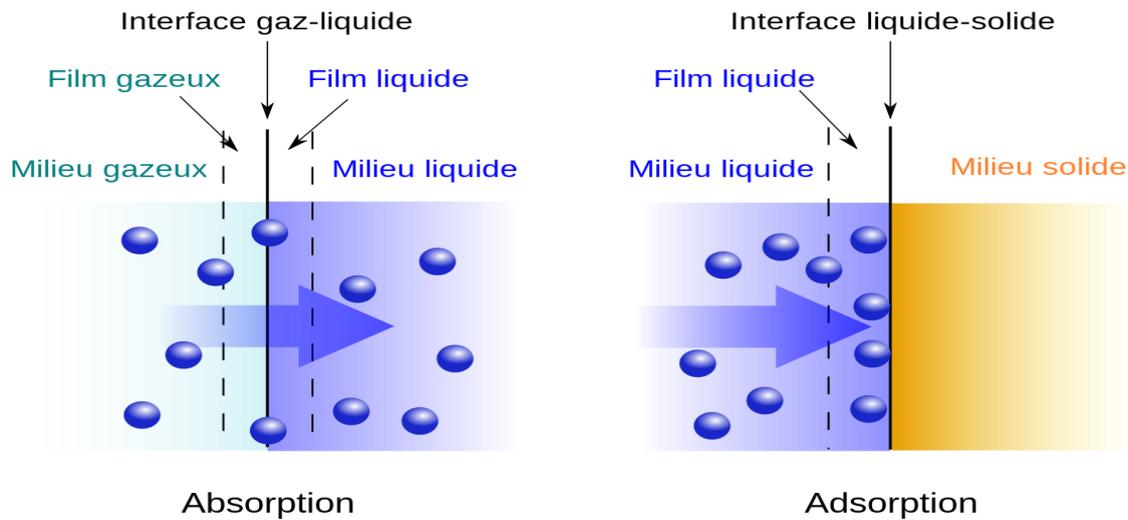


Figure 1.2 : Différence entre l' adsorption et l'absorbtion

<https://www.google.com/search?q=Diff%C3%A9rence+entre+l%27adsorption+et+l%27absorption&sxsrfr>



1.3 : La différence entre l'adsorbtion et l'absorbtion

<https://www.google.com/search?q=Diff%C3%A9rence+entre+l%27adsorption+et+l%27absorption&sxsrfr>

### 1.2.3 Types d'adsorption

#### 1.2.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide sur un solide s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals, qui sont des forces attractives. L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite ; c'est-à-dire une augmentation de température ou diminution de la pression en gendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs superposées (**Errais, 2011**).

#### 1.2.3.2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption s'effectue par les forces d'interaction (molécules-surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200 kcal) (**Errais, 2011**).

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange (**Tableau 1.1**). Généralement, l'adsorption réalisée à basse température est réversible, cependant certaines adsorptions lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles (**Errais, 2011**).

**Tableau 1.1** : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique (**Kharfalah, 2003**)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 6$ kcal/mol	$\geq 40$ KJ/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de saturation	0 et 40 KJ /mole	$\geq 40$ kJ/mol
Prise de situation	Phénomène multicouches	Phénomène monocouches
La nature d'adsorption	La quantité d'adsorption élevée dépend davantage de l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbé

Il existe deux types d'adsorption chimique :

#### **A. Adsorption dissociative**

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, l'adsorption de façon dissociative c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des liaisons avec la surface métallique, cas de l'hydrogène ( $H_2$ ) adsorbé sur le platine réduit (**Errais, 2011**)

#### **B. Adsorption associative**

Les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur le métal par ouverture de la liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes avec la surface métallique cas de l'éthylène adsorbé. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. **La figure 1.4** représente un matériau (adsorbé) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. (**Errais, 2011**)

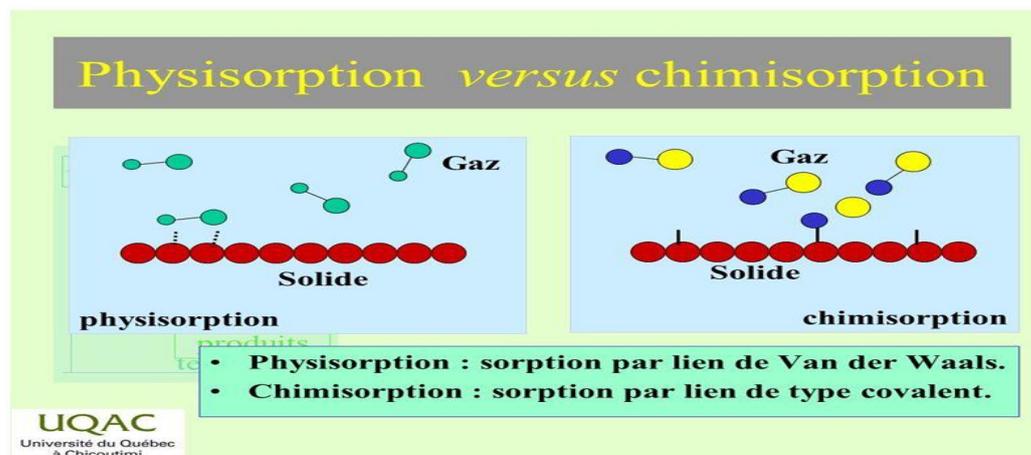


Figure 1.4 : Adsorption physique et chimique

<https://www.google.com/search?q=Adsorption+physique+et+chimique+&tbm>

### 1.2.4 Description des mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (1.5), représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganique qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

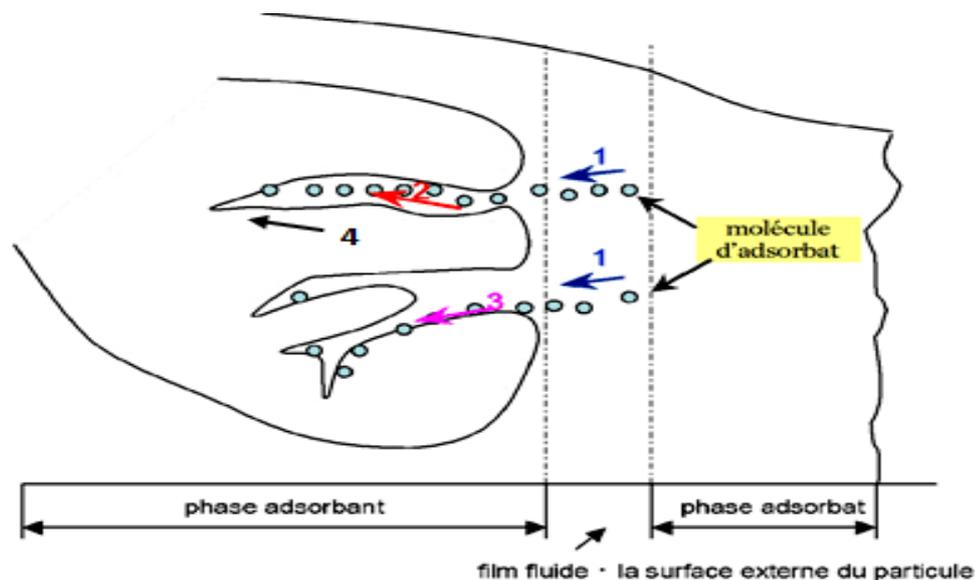


Figure 1.5: Mécanismes d'adsorption

<https://www.google.com/search?q=M%C3%A9canismes+d%E2%80%99adsorption&tbm>

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes (Kharfalah, 2003):

- Diffusion de l'adsorbant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de

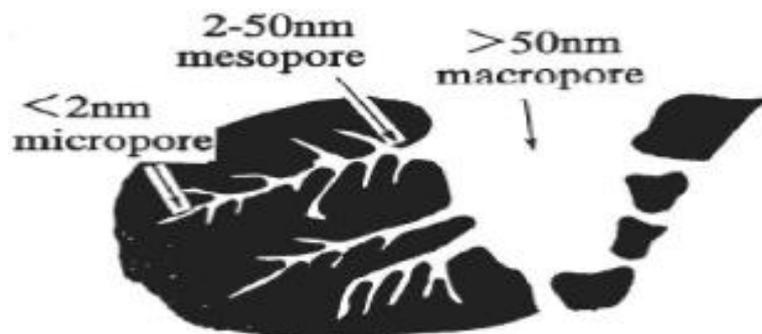
la surface de l'adsorbant

- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains)
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface des grains) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### 1.2.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

**1.2.5.1 Surface spécifique :** La surface spécifique d'un adsorbant est définie comme le rapport surface/masse exprimé en  $m^2/g$ , elle est indépendante de la granulométrie du matériau et dépend plutôt de sa porosité. L'aire spécifique d'un solide est généralement déterminée par la méthode BET.

Il est à noter à ne pas confondre la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse  $S_m$ , représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Par contre, la surface externe comprend les parois des mésopores et des macropores (**figure 1.6**)(**Everelt, 1979 ; Robert, 1989**).



**Figure 1.6 :** Surface spécifique ((**Everelt D.H, 1979 ; Robert.L, 1989**))

### 1.2.5.2 Porosité

Généralement, les matériaux adsorbants les plus couramment utilisés en pratique sont dotés d'une grande porosité. L'importance de ce paramètre réside dans la sélectivité géométrique des molécules à adsorber. Il semble que la plus grande diffusion dans les pores sera influencée par le diamètre des pores (**Everelt, 1979**). Pour caractériser la porosité d'un matériau adsorbant, il faut déterminer sa porosité totale ainsi que les fractions dues aux macropores (supérieur à 30nm), aux mésopores (entre 30 et 1,5 nm) et aux micropores (rayon inférieur à 1,5 nm). Le volume des pores  $v_p$  exprimé en  $cm^3 /g$  est déterminé par la méthode du porosimètre au mercure (**Everelt, 1979 ; Le Cloirec, 1985 ; Robert, 1989**).

### 1.2.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat

La capacité d'adsorption d'une substance dépend de plusieurs facteurs comme :

- 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'adsorbat.
- La solubilité des molécules à adsorber, moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- La concentration de l'adsorbat (**Dardel et Robert, 1988**).

### 1.2.5.4 Température

L'adsorption est un phénomène Exothermique. Il décroît donc quand la température augmente. Généralement, l'adsorption physique s'effectue à des basses températures, alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées ce qui implique qu'il faut fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'ya pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (**Cardot, 1999**).

### 1.2.5.5 pH

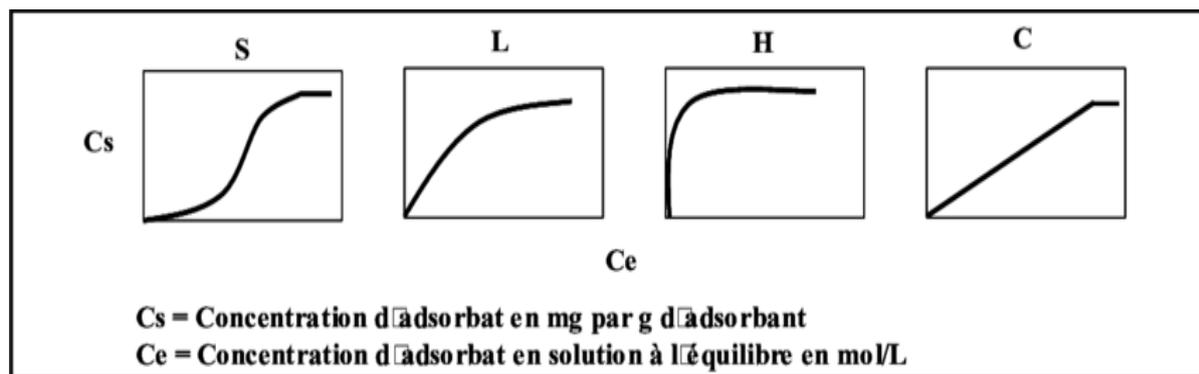
Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'absorbant et la structure de l'absorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. La capacité d'adsorption diminue lorsque le pH des solutions augmente en raison d'une meilleure solubilité dans l'eau de la forme ionisée par rapport à la forme moléculaire des solutés polaires (**Kaoua et al, 1987**).

## 1.2.6 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration  $C_e$  (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre  $Q_e = f(C_e)$ , à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs, mais ils ont été classés suivant leur forme par exemple (**Brunauer Emmet et Teller, 1938**). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gazeuse, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918).

### 1.2.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La figure 1.7 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles (**Ming Sun et al , 1918**)



**Figure 1.7 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles

**a). Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractivité latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (**Ming Sun et al, 1918**)

**b). Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (**Ming Sun et al, 1918**)

**c). Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recouru dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir (**Ming Sun et al, 1918**)

**d). Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent les contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (**Ming Sun et al , 1918**)

### 1.2.6.2 Modèles d'isothermes d'adsorption.

#### A. Modèle de Langmuir

La théorie de (**LAGMUIR , 1918**) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbée à la surface
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption ;
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de LANGMUIR est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. Cet isotherme est représentée par l'équation suivante( **DIPA COLL et al, 2002**) :

$$Q_e = (Q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (1)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme ( $K_L \cdot C_e$ ) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de LANGMUIR se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide

$$Q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (2)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K_L \cdot C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique tend vers  $q_m$ . La linéarisation de l'équation (1) conduite à l'équation suivante ( **DEMTRIBAS et coll., 2006 ; Gilles et coll., 1960** )

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m \cdot K_L \cdot 1/C_e \quad (3)$$

$q_e$ : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$q_m$ : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g) ;

$K_L$ : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Le rapport  $R_L$  comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que  $R_L$  tend vers zéro ( $R_L \rightarrow 0$ ) et d'autant plus défavorable que  $R_L$  tend vers 1 ( $R_L \rightarrow 1$ )

### B. Modèle de Freundlich

En 1906, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisant qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Cette équation prend la forme suivante ( **Halsey, nd** )

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_f} \quad (5)$$

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  $n_f$  : constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n_f$  traduisent une forte adsorption des solutés,  $n_f$  a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de **FREUNDLICH** conduit à l'équation suivant ( **Halsey, nd** )

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + (1/n_f) \text{ log } C_e \quad (6)$$

En portant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log C_e$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\log K_f$ , d'où on tire les constantes de (**Freundlich, 1906**) ( $K_f$ ) et  $n$ .

### C. Modèle 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 .J , et al 1971**), La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit (**FERRANDON .O , et al 1995**)

$$qe = R.T b . \ln(a. Ce) \quad (7)$$

Sous sa forme linéaire :

$$\ln qe = B.\ln (a) + B. \ln(Ce) \quad (8)$$

Avec  $B=RT/b$

Où :  $a$  Et  $b$  sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant. En posant  $(qe)$  en fonction de  $(\ln Ce)$  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  $b$ .

### C. Isotherme de Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet, et Teller ont établie un modèle appelé modèle de BET (**Brunauer, 1944**). Il tient en compte de la formation de multicouche d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couche suivantes(**Gherbi, 2008**)

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{ce}{qe(cs-ce)} = \frac{1}{qm.k} \left[ \frac{ce}{cs} \right] \quad (9)$$

Avec,  $q_e$  : capacité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

$q_m$  : capacité de rétention monomoléculaire (mg/g)

$C_e$  : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

$C_s$  : concentration soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat mg/l

### 1.2.7 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que

pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession des étapes qui détermine la vitesse globale de processus :

- **Le transfert de masse externe** ; implique le transfert et la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- **Le transfert de masse interne** ; qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse de l'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent. C'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption (**Robert, 2008**). Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme de processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

#### 1.2.7.1 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<sub>e</sub>**) et la quantité q<sub>t</sub> 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 :

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t})$$

Où :

**q<sub>t</sub>** : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

**q<sub>e</sub>** : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

**k<sub>1</sub>** : la constante de la vitesse pour une cinétique du pseudo-premier-ordre ;

#### 1.2.7.2 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 :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$$

Où :

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

$k_2$  : la constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième -ordre (g/mg.min).

tels que

### 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:

$$q_t = k_d t^{1/2}$$

$k_d$  : la constante de la diffusion intra particule en (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1/2</sup>). 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).

## 1.3 Adsorbants argileux

### 1.3.1 Définition du l'argile

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité (Robert, 1994). L'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium (Pédro, 1994). Sa formule générale (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, XSiO<sub>2</sub>, YH<sub>2</sub>O).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par : (Pédro, 1994 ; Bavoux, 2007)

- Leur abondance dans la nature
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ses surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles. L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (Kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés

Les impuretés sont constituées de

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_2O_4$
- Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $Ca Mg(CO_3)_2$ .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al(OH)_3$
- Matières organiques. ( **Samandari. S et al 2016** ), (Méring, J et al 1969)



**Figure 1.8:** Différentes couleurs d'argile

<https://www.google.com/search?q=Différents+couleur+d'argile>

### 1.3.2 Structure minéralogique des argiles

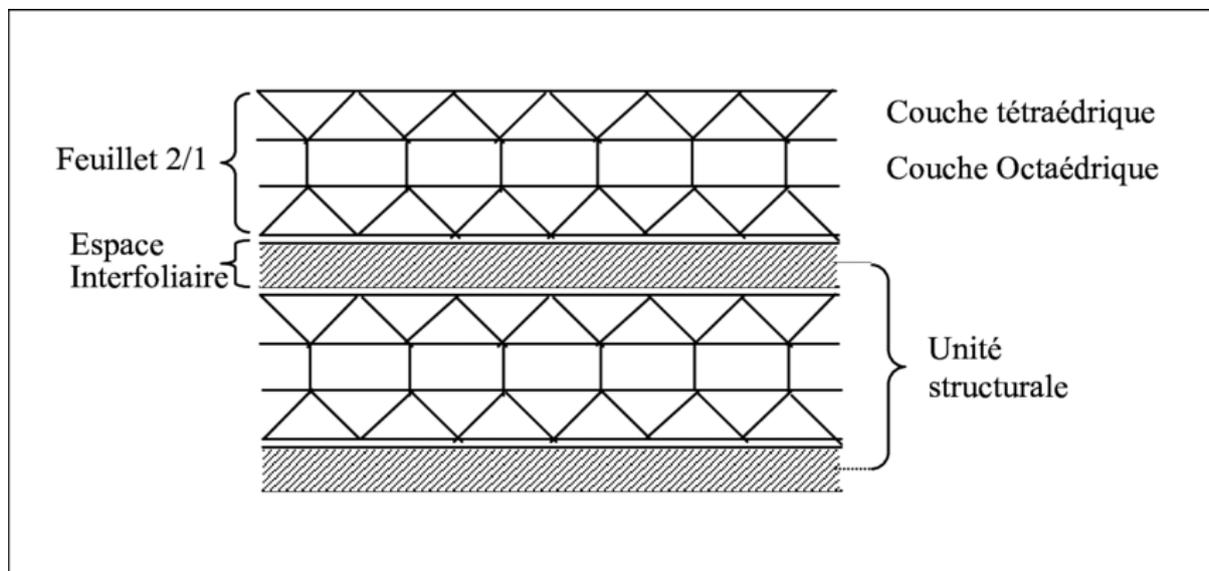
**1.3.2.1. Minéraux argileux :** Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate (MRAD, 2005) Les phyllosilicates sont pour les plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayon X (ROTENBERG, 2007).

**\*La couche du tétraèdre de silice :** Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice (S+4) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O-2) (figure 2). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est  $n [(Si_2O_5)^{-2}]$  (MEKKI, 2006).

**\*La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium :**

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium ( $Al^{3+}$ ), soit un ion de magnésium (Mg). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde ( $OH^-$ )

La figure (1.9), représente schématique d'une structure argileuse et la figure (1.10) représente des tétraèdres et des octaèdres



**Figure 1.9 :** Représentation schématique d'une structure argileuse (MRAD .M, 2005)

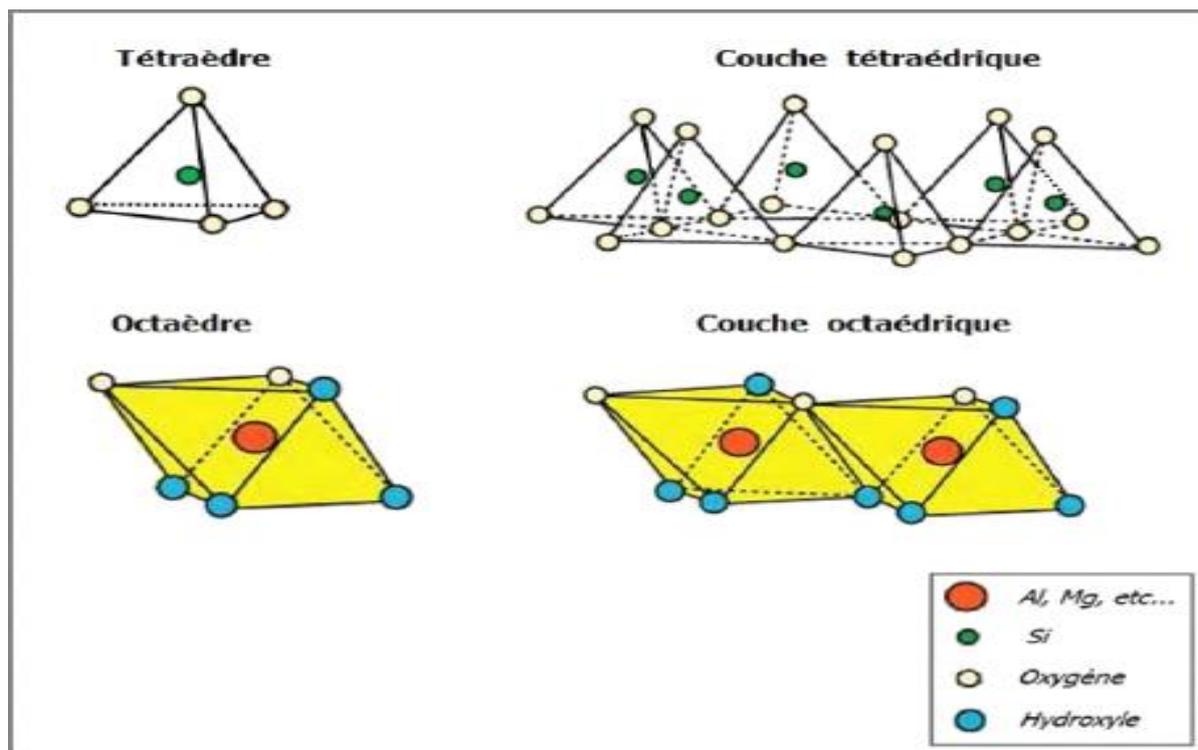


Figure 1.10 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres

<https://www.google.com/search?q=Représentation+des+tétraèdres+et+des+octaèdres&client>

### 1.3.3. Classification des argiles (Thiebault, 2015) (page 67)

Les minéraux argileux sont classés en fonction de différents paramètres :

- Le type de feuillets, soit T-O ou T-O-T
- La nature des cations interfoliaires, qui va influencer sur la capacité d'hydratation/gonflement du minéral argileux ainsi que sur la propriété d'échange cationique
- La charge du feuillet, dépendant du nombre de substitutions dites « isomorphiques » qui peuvent intervenir dans la couche tétraédrique (e.g.  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou dans la couche octaédrique (e.g.  $\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) contrôlant directement la capacité d'échange cationique du matériau
- Le type de substitutions, soit des substitutions majoritairement dans la couche tétraédrique, dans ce cas là l'argile est tri octaédrique, ou des substitutions principalement dans la couche octaédrique avec des argiles dites di octaédriques.

Ces paramètres contrôlent donc la classification des argiles de type T-O-T, telle que définie par les travaux de l'AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles), précisé dans (Bailey et al, 1980).

### 1.3.4 Argiles montmorillonitiques (Bentonite)

#### 1.3.4.1 Définition

La bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète (**Knighit et Engin , 1899**) ; Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvetat (**Damour, 1978**), La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, la chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de carbone ( **Damour, 1978** ) , Connue aussi sous le terme de *terre à foulon*, elle peut être considérée comme une smectite car elle est essentiellement constituée de montmorillonite  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (80 %) ce qui explique sa capacité de rétention. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale. Elle possède diverses propriétés. Notamment, elle absorbe les protéines, réduit l'activité des enzymes. Les boues bentonitiques (reclant une fraction de bentonite) sont utilisées comme boues de forage dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés à leur place. Elles peuvent être ajoutées au compost.

( **Hofmann, 1933** )

#### 1.3.4.2 Structure de la montmorillonite

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses études. La plus connue est celle de Hofmann & Endelet Wilm (**Hofmann , 1937**) revue par Maegdefrau Hofmann (**Marshall, 1937**), Marshall (**Hendtikis et al, 1942**), et Hendrickes (**Edlmann et al, 1940**). **La figure (1.11)** représente la structure de la bentonite

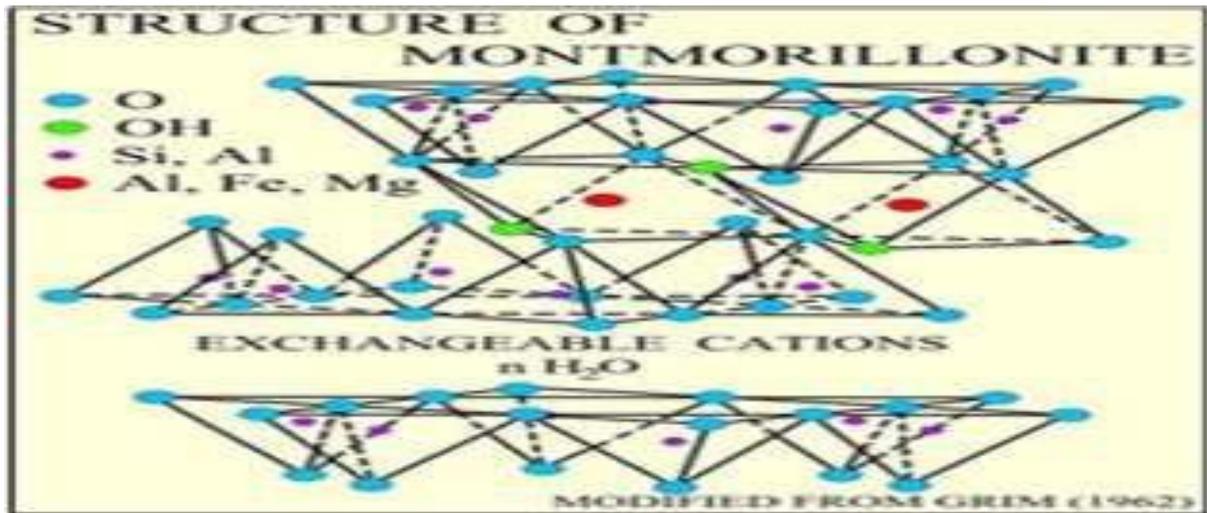


Figure 1.11 : Structure de la bentonite ( Berger, 1941).

### 1.3.4.3 Structure selon Hofmann et Endelet Wilm

La montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique (Hofmann, 1937 )

Le cristal anhydre présente une épaisseur de l'ordre de 9.6 Å. Sa structure dérive de la pyrophyllite. (Figure 1.12)

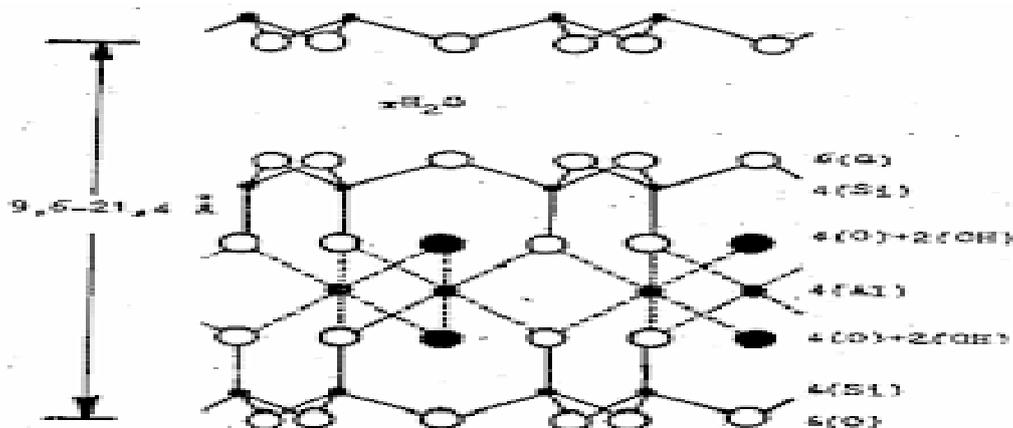


Figure 1.12 : Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann et Marshall.E, 1937).

**a) Structure selon Edelman-Favejee**

Une autre structure proposée en 1940 par Edelman et Favejee (**Hendtiks, 1942**) diffère surtout par le fait qu'un tétraèdre de silicium sur deux est inversé dans les deux couches tétraédriques de sorte que les sommets se trouvent orientés dans la direction opposée. Chaque sommet réorienté peut ensuite être occupé par un hydroxyle OH au lieu d'un atome d'oxygène. On obtient par conséquent, une couche externe de laquelle émergent des hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide (**Edlmann, 1940**). Cette considération ci-dessus rend bien compte de certaines réactions chimiques, comme la méthylation par le diazo méthane (**Edlmann, 1940**) mais ignore l'existence des substitutions dans le réseau (**Hendtiks, 1942**). Par ailleurs, elle conduit à une valeur calculée de la capacité d'échange nettement supérieure à celle observée expérimentalement (**Hendtiks, 1942**)

**b). Structure selon Mc Conald**

Mc Conald (**Berger, 1941**), a proposé, en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'atomes d'oxygènes de la couche silicique sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion  $Si^{+4}$  ou  $Al^{3+}$ .

**1.3.4.4 Composition chimique de quelques bentonites**

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minerai et le reste sont des impuretés. La composition chimique d'une bentonite est présentée dans le tableau (1.2) alors que le tableau (1.3) regroupe les taux de quelques impuretés.

**Tableau 1.2 : Composition chimique de quelques bentonites (Benedjama, 1982).**

Nature Echantillons	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Fedspath	Illite	Total
Wyoming (USA)	8.5	2.0	-	8.4	-	18.9*
Almeria (Espagne)	2.0	5.0	-	5.0	-	12.0*
Maghnia (Algeria )	10.0	-	0.5	1.0	2.5	16**
Bearseted (UK)	4.0	-	-	0.2	-	4.2*

**Tableau 1.3** : Taux d'impuretés en (%)(Benedjama.A, 1982).

ature Echantillons	Quartz	Kaolinite	Cristobalite	Fedspath	Illite	Total
Wyoming (USA)	8.5	2.0	-	8.4	-	18.9*
Almeria (Espagne)	2.0	5.0	-	5.0	-	12.0*
Maghnia (Algeria )	10.0	-	0.5	1.0	2.5	16**
Bearseted (UK)	4.0	-	-	0.2	-	4.2*

### 1.3.5 Différents types de bentonite

#### A- Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyées avant leur commercialisation , **la figure (1.13)**, représente la bentonite naturel

<https://www.google.com/search?q=bentonite+naturel>.



Figure 1.13 : Bentonite naturel <https://www.google.com/search?q=Bentonite+naturel&client>

### B- Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres (**Figure 1.14**) <https://www.google.com/search?q=bentonite+active&hl>





Figure 1.14 : bentonite activée

<https://www.google.com/search?q=bentonite+activée&client>

#### 1.4 Adsorbants carbonés

Cette appellation regroupe les charbons actifs et les matériaux à base de fibres de carbone. Les premiers se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats.

##### 1.4.1 Généralités sur le charbon actif

###### 1.4.1.1 Historique

L'utilisation du charbon actif remontent à l'[Antiquité](#) avec des utilisations médicinales par [Hippocrate](#) vers 400 ans av. J.-C. ou pour de la purification d'eau par les Égyptiens vers 1 550 ans av. J.-C. Au XVIII<sup>e</sup> siècle, le [noir animal](#), produit à partir d'os, a été employé pour la purification de liquides par filtration et pour la décoloration, notamment pour la production de sucre blanc. L'Écossais [John Stenhouse](#) s'en servit pour les premiers masques respiratoires (1860, 1867). C'est au XX<sup>e</sup> siècle que les procédés de production furent améliorés pour permettre une production industrielle de charbons actifs pour des applications variées: capture de polluant en phase gazeuse ou aqueuse, procédés de [séparation de gaz](#), etc. Des procédés de traitement physique ou chimique ont été mis au point pour permettre la production de charbons actifs ayant une meilleure efficacité: le chimiste suédois von Ostrejko définit les bases de l'activation physique (vapeur d'eau dioxyde de carbone) et chimique (chlorures métallique) dans deux brevets datés de 1900 et 1901, et l'activation chimique par des acides [https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon\\_actif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif)

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au début du XX<sup>e</sup> siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant .La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz. Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le

faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite ( **Meljac, 2004** )

#### 1.4.1.2 Définition charbon actif

Le charbon actif, aussi nommé charbon activé ou carbone activé, est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Le charbon actif peut être produit à partir de plusieurs matériaux d'origine naturelle tels que bois, écorces, coques de fruits, tourbe ... etc ou synthétique (résine phénolique, visqueuse, polymère, etc.). L'activation du charbon se décompose en deux étapes telles que la carbonisation et l'activation. L'activation des précurseurs du charbon peut être physique ou chimique. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon\\_actif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif)

#### 1.4.1.3 Types du charbon actif

Généralement, le charbon actif est disponible sous trois formes :

- **Charbon actif en poudre (CAP)**

La texture du charbon actif en poudre est caractérisée par des particules dont la taille est comprise entre 50 à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion. La vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques (**Fournier, 2006**) (**Figure 1.15**). Les inconvénients majeurs de ce type du charbon sont qu'il n'est pas régénérable et produit un grand volume de boues. Cependant, le CAP est de 2 à 3 fois moins coûteux que le charbon actif en grain (**Fournier, 2006 ; Sedira, 2013**). Le charbon actif en poudre est généralement utilisé en filière de potabilisation avec des réactifs de la coagulation floculation ou durant la décantation à des doses allant de 5 à 50  $\text{g/m}^3$  afin d'améliorer la qualité des eaux. Il peut également être couplé à celui des membranes, par exemple, (**Baudin et coll. 1997**) rapportent l'application du couplage CAP / Ultrafiltration afin d'éliminer les pesticides.



**Figure 1.15** : Charbon actif en poudre

<https://www.google.com/search?q=Charbon+actif+en+poudre&lien>

- **Charbon actif en grains (CAG)**

Le carbone granulaire est caractérisé par une taille de particule supérieure à 1 mm, 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 (**Figure 1.16**). Le coût élevé du CAG impose la nécessité de son régénération dont la mise en œuvre peut être par voie chimique, thermique ou à la vapeur (**Degrémont, 2005 ; Legube, 1996**). Généralement, le charbon actif en grains est employé en lits filtrants en traitement d'affinage dans les usines de production d'eau potable dans le but de retenir une partie de la pollution organique en particulier les odeurs. La durée de vie du filtre à charbon actif en grains va dépendre du type d'eau, de la concentration en pesticides, du charbon actif et de son état (**Croll et coll., 1992 ; Montiel et Welté, 1999**). Le CAG peut être couplé avec l'oxydation pour traiter des composés organiques difficilement biodégradable en particulier les pesticides (**Bouillot et coll., 1991 ; Duguet et coll., 1992**). Il peut également servir de support bactérien, afin d'éliminer biologiquement les molécules organiques (**Duran .M, 1997**).



**Figure 1.16** : Charbon actif en grains

<https://www.google.com/search?q=Charbon+actif+en+grain>

- **Charbon actif en fibres**

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-C, 2004). Ils sont utilisés comme adsorbants dans la purification de l'air ou de l'eau. Elles sont produites à partir de différents précurseurs comme la cellulose recyclée (viscose rayonne), les résines phénoliques (Kynol), les polyacrylonitriles (PAN), les fibres issues de brais de houille ou de pétrole et plus récemment les fibres aramides (Figure 1.17). Les fibres activées ont des propriétés très intéressantes par rapport aux charbons actifs granulaires car elles sont caractérisées par un faible diamètre (typiquement de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ) et de leurs micropores qui sont directement connectés à la surface ce qui permettent des cinétiques d'adsorption plus rapides. Elles peuvent être utilisées sous forme de feutres, tissus.



**Figure 1.17** : Fibre de carbone activé

<https://www.google.com/search?q=Fibre+de+carbone+activé>

#### 1.4.2 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 (Figure 1.18) (Dubinin, 1955 ; Atkins, 1978 ; De Laat, 1988). Il s'agit des :

- **Macropores :**

ils possèdent un diamètre supérieur à 50 nm. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2  $\text{m}^2/\text{g}$ ) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

- **Mésopores :**

ils ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m<sup>2</sup>/g) 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 diamètre est inférieur à 2 nm (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. une distinction peut être faite entre deux types de micropores : les ultramicropores (diamètre inférieur à 0,8 nm) et les supermicropores (0,8 à 2 nm de diamètre) (Sing, 1985). La figure (1.18) représente structure du charbon actif.

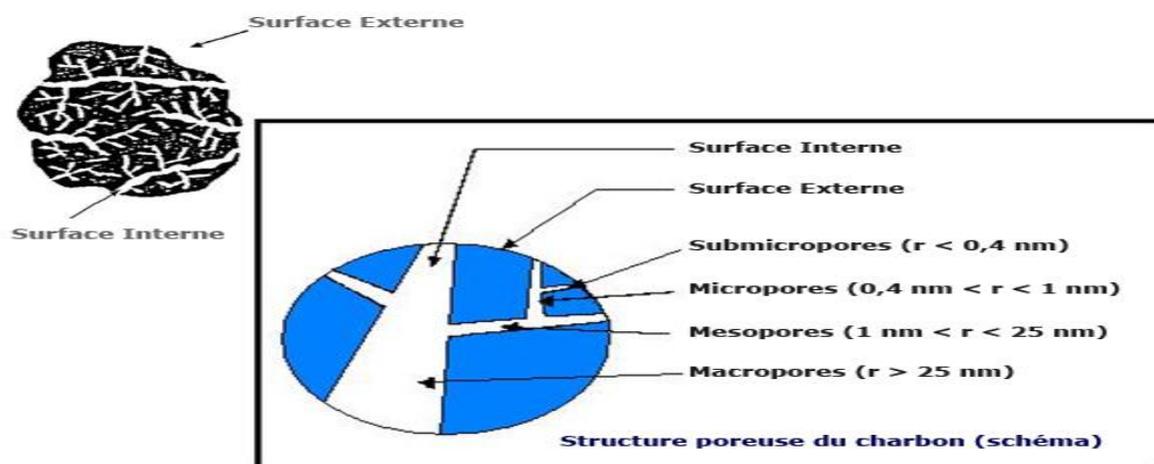
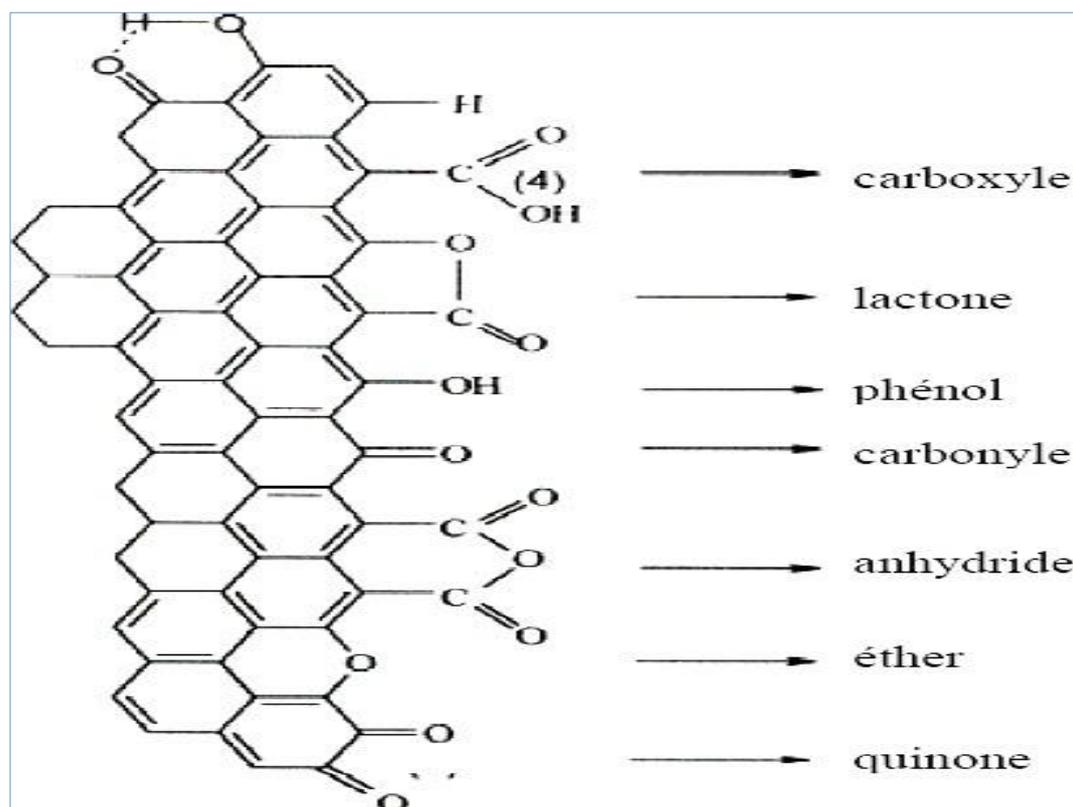


Figure 1.18 : Structure du charbon actif

<https://www.google.com/search?q=Structure+du+charbon+actif&client>

### 1.4.3 Propriétés chimiques

En plus des propriétés texturales, les fonctions de surface d'un carbone activé influent sur ses propriétés d'adsorption. Un feuillet de graphène peut posséder différentes fonctions de surface : des groupes phénoliques, carboxyls, carbonyles, lactones etc (Figure 1.19). Ces derniers dépendent de la matière première ainsi que du mode d'activation



**Figure 1.19** : les Groupements de surface du charbon actif ( **LE PAPE, 2003**)

### 1.5 Rétention des résidus des médicaments par charbon actif

L'utilisation du charbon actif pour la décontamination des eaux polluées par les résidus médicamenteux a été l'objet de différentes recherches. En comparant le temps d'équilibre de l'ibuprofène sur charbon actif en grains et celui en fibres, (**Guedidi et al. 2013**) ont trouvé respectivement 138,1 mg/g d'ibuprofène pour 67 h et 491,9 mg/g pour 10 h (**Masson-S, 2015**). Des rendements d'élimination compris entre 90 et 99% ont été obtenus pour l'élimination des médicaments tels que aténolol, métoprolool, sotalol, ibuprofène, 4 bêtabloquants, carbamazépine, diazépam, diclofénac et érythromycine en utilisant une pilote de charbon actif en grains pour une durée de 6 mois (**Besmauet 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. L'efficacité du charbon actif pour l'adsorption des médicaments a été aussi confirmée par (**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. (Masson, 2015) en étudiant l'adsorption de 9 micropolluants ayant des propriétés physico-chimiques différentes : le pentachlorophénol (PCP), le benzotriazole (BZT), le mécoprop (MCP), la caféine (CAF), la carbamazépine (CBZ), l'ibuprofène (IBP), le bisphénol-A (BPA), le diclofénac (DFN) et l'ofloxacin (OFX) sur 3 adsorbants de carbones activés en fibres, a trouvé que pour les cinétiques à plus basses concentrations ( $C_0 = 2$  ppm), toutes les molécules s'adsorbent à 90 % de la quantité adsorbée à l'équilibre pour des durées inférieures à 1 jour. Altmann et al. (2015) ont démontré que les charbons actifs ont la capacité d'adsorber la carbamazépine et le diclofénac de 70% à 95%.

### Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé la théorie d'adsorption, ses mécanismes, les modèles gérant la cinétique ainsi que les isothermes d'adsorption. Nous avons également abordé les paramètres influençant les performances d'adsorption. Une attention particulière a été consacrée aux adsorbants les plus utilisés notamment le charbon actif.



## ***Chapitre 02***

***Les résidus des médicaments (diclofénac) dans  
l'environnement (présence et effet)***

## **2.1 Introduction**

Les produits pharmaceutiques sont des éléments essentiels de la médecine moderne qui apportent d'importants bienfaits à la société. Environ 4000 principes pharmaceutiques actifs sont administrés à l'échelle mondiale dans les médicaments sur ordonnance, les médicaments thérapeutiques en vente libre et dans les médicaments vétérinaires. Leurs principes actifs comprennent une variété de produits chimiques synthétiques fabriqués par les sociétés pharmaceutiques dans le monde industrialisé comme dans les pays en voie de développement à un rythme de 100 000 tonnes chaque année. Tandis que les produits pharmaceutiques sont strictement réglementés pour en contrôler l'efficacité et assurer la sécurité du patient, les effets secondaires nocifs qu'ils peuvent avoir sur l'environnement naturel n'ont pas encore été suffisamment étudiés et ne sont pas couverts par un accord ou un arrangement international

[file:///C:/Users/Admin/Desktop/les%20chapitre/les\\_produits\\_pharmaceutiques\\_dans\\_lenvironnment.pdf](file:///C:/Users/Admin/Desktop/les%20chapitre/les_produits_pharmaceutiques_dans_lenvironnment.pdf)

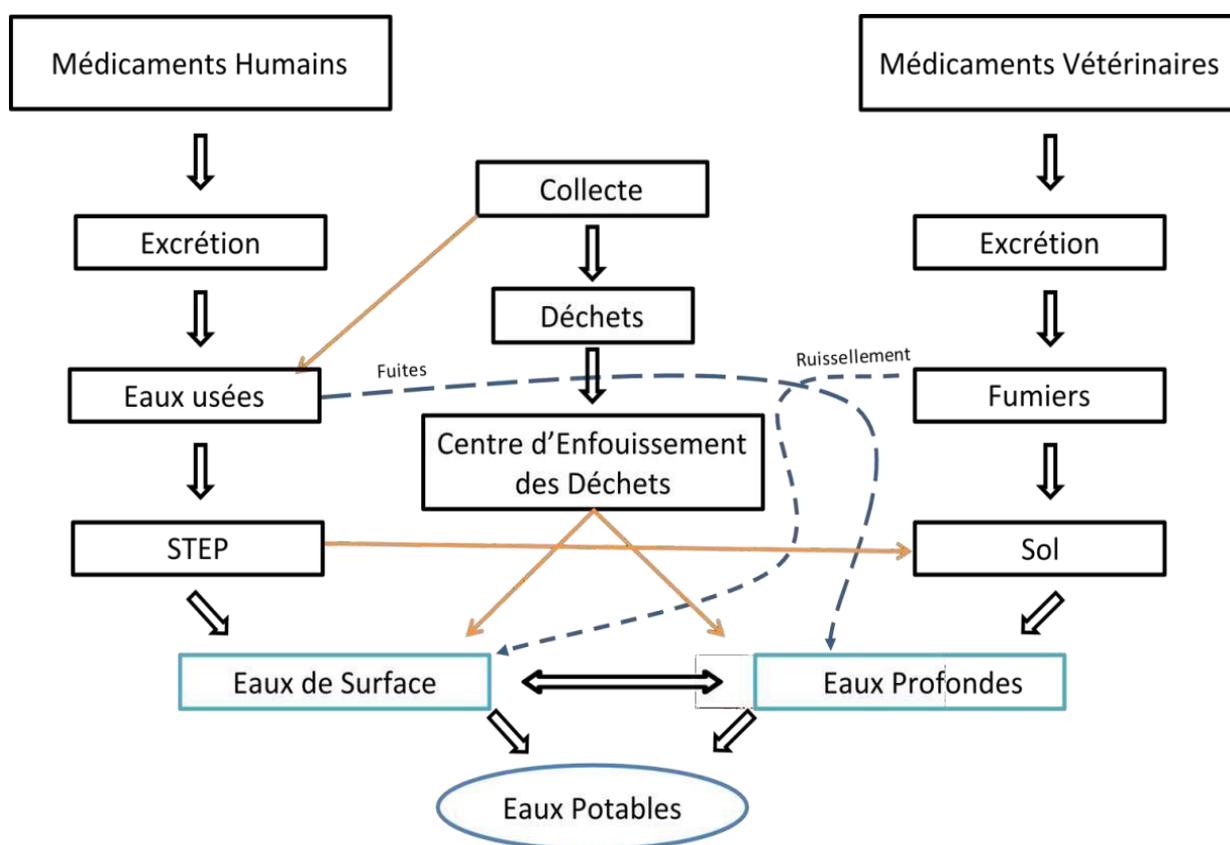
Le présent chapitre discutera les voies d'émission des médicaments dans l'environnement, leur présence dans la matrice aquatique, les sources de leur dissémination ainsi que leurs effets aigus et chroniques sur l'écosystème. La dernière partie de ce chapitre sera consacré au diclofénac en exposant sa définition, ses caractéristiques physicochimiques ainsi que son métabolisme dans l'organisme.

## **2.2 Voies d'émission des produits pharmaceutiques dans l'environnement**

Après le passage dans le corps, les substances actives contenues dans les produits pharmaceutiques sont excrétées soit sous une forme active inchangée soit sous la forme d'une substance métabolisée. Les eaux usées municipaux collectent toutes sortes de produits pharmaceutiques humains (et leurs métabolites) administrés dans les ménages, les hôpitaux en plus les médicaments non utilisés. Les traitements conventionnels des eaux usées urbaines (physiques, chimiques ou biologiques) n'éliminent pas complètement les résidus pharmaceutiques de ces eaux : les taux d'élimination oscillent entre moins de 20% et plus de 80% pour certains produits pharmaceutiques. Ainsi, les résidus sont déversés dans le milieu naturel (les rivières, les lacs, les mers ou les sols). De plus, il a été démontré que les installations de fabrication des produits pharmaceutiques déversent des substances actives dans les cours d'eau avoisinants (Larsson et al. 2007). Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'élevage animal sont rejetés dans les sols dans lesquels le fumier est utilisé comme engrais. Avec le temps, les résidus de ces médicaments s'accumulent dans le sol ou s'écoulent dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surface ; ils peuvent

également être assimilés par les plantes (Carter et al. 2014). Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'aquaculture pénètrent directement dans les eaux de surface. Au niveau de l'environnement, les réactions de transformation et de dégradation modifient la mobilité, la persistance et le devenir des résidus des produits pharmaceutiques [file:///C:/Users/Admin/Desktop/les%20chapitre/les produits pharmaceutiques dans l'environnement.pdf](file:///C:/Users/Admin/Desktop/les%20chapitre/les%20produits%20pharmaceutiques%20dans%20l'environnement.pdf)

Le parcours des substances pharmaceutiques dans l'environnement est illustré par la figure 2.1



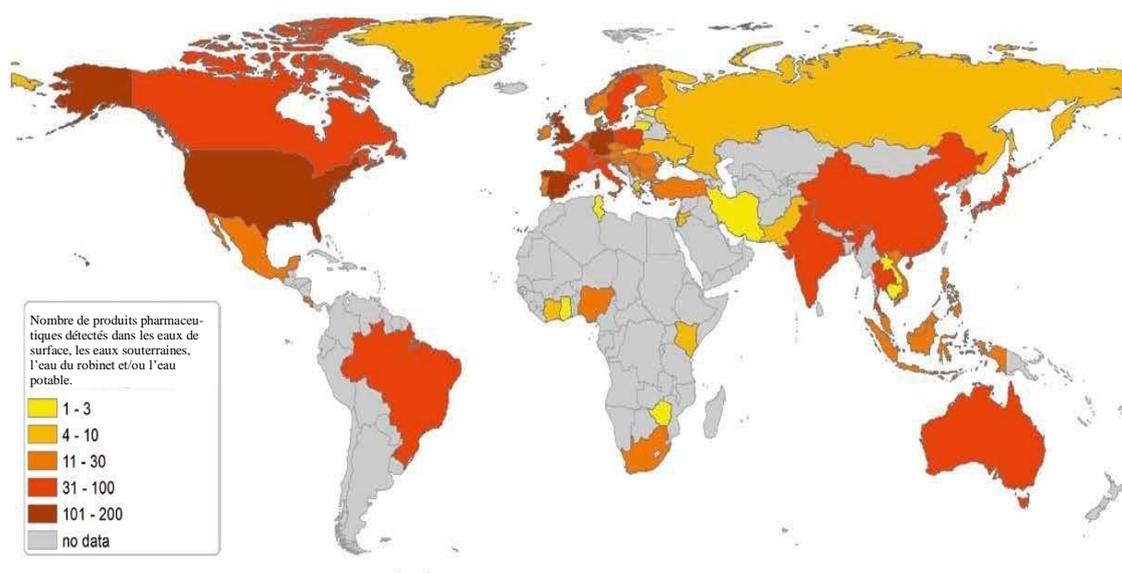
**Figure 2.1** : Chemin simplifié des produits pharmaceutiques dans l'environnement

<https://www.google.com/search?q=Voies+d%E2%80%99C3%A9mission+principales+des+produits+pharmaceutiques>

### 2.3. Présence de résidus médicamenteux dans l'environnement à l'échelle mondiale

Les résidus de produits pharmaceutiques se retrouvent pratiquement dans tous les compartiments de l'environnement, ceci a été prouvé par le nombre croissant d'études à l'échelle mondiale (Hughes et al. 2013, IWW, 2014). S'appuyant sur une analyse de plus de 1000 publications internationales, des résidus médicamenteux ont été détectés dans 71 pays à travers le monde. Ils ont été décelés dans les eaux de surface et les effluents d'eaux usées,

mais ils ont également été décelés dans les eaux de rivières, les souterraines, le fumier ainsi que dans les potables. Plus de 600 substances pharmaceutiques actives (ou leurs métabolites et leurs produits de transformation) ont été repérées appartenant à six classes thérapeutiques à savoir les antibiotiques, les analgésiques, les hypolipémiants, les bêtabloquants, les produits de contraste à usage radiologique ainsi que les œstrogènes synthétiques. Il est à noter que la plupart de ces recherches ont été effectuées dans les pays industrialisés. La figure 2.2 représente le nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable à travers le monde ( IWW, 2014 ). Alors que le tableau 2.1 expose le nombre des médicaments, leurs classes thérapeutiques ainsi que le nombre de pays dans lesquels ils ont été détectés dans le milieu aquatique. A titre d'exemple, le diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien, a été détecté dans l'environnement aquatique dans plus de 50 pays à travers le monde. Un certain nombre de produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde entier ont été détectés à la fois dans les pays industrialisés et les pays en voie de développement (Tableau 2.1). Les différences régionales au niveau des modèles de consommation médicale, de l'accès aux soins de santé et du traitement des eaux usées contribuent à expliquer les variations d'un pays à l'autre.



**Figure 2.2 :** Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable à l'échelle mondiale( IWW 2014)

**Tableau 2.1** : Plusieurs produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde entier ont été détectés dans l'environnement aquatique de tous les groupes régionaux des Nations Unies (IWW 2014 )

<i>Produit pharmaceutique</i>	<i>Classe thérapeutique</i>	<i>Nombre de pays dans lesquels les produits pharmaceutiques ont été détectés dans le milieu aquatique</i>
Diclofenac	Analgésiques	50
Carbamazépine	Médicaments antiépileptiques	48
Ibuprofène	Analgésiques	47
Sulfaméthoxazole	Antibiotiques	47
Naproxène	Analgésiques	45
Œstrone	Œstrogènes	35
Œstradiol 17-β	Œstrogènes	34
Éthinylestradiol 17-α	Œstrogènes	31
Triméthoprime	Antibiotiques	29
Paracétamol	Analgésiques	29
Acide clofibrique	Hypolipidémiants	23
Ciprofloxacine	Antibiotiques	20
Ofloxacin	Antibiotiques	16
Œstriol	Œstrogènes	15
Norfloxacine	Antibiotiques	15
Acide acétylsalicylique	Analgésiques	15

### 2.3.1 Eaux de surface (rivière)

La présence des résidus médicamenteux dans les eaux de rivière est devenue une évidence car une grande partie des stations d'épuration rejettent leurs effluents directement dans ce compartiment aquatique. La contamination des eaux de rivières est assez semblable à l'échelle européenne et les contaminants les plus fréquemment détectés sont à la fois les plus consommés (paracétamol, aspirine) et les plus résistants (carbamazépine, diclofénac) (Loos et al., 2009). Le Tableau 2.2 présente les niveaux de contamination médianes à diverses échelles au sein de l'Europe pour trois composés considérés comme particulièrement résistants, le gemfibrozil, la carbamazépine et le diclofénac. En effet, les occurrences et concentrations des produits pharmaceutiques sont logiquement variables entre une rivière faiblement urbanisée comme l'Allier (Celle-Jeanton et al., 2014) et un fleuve comme le Rhin (Ternes, 1998).

**Tableau 2.2 :** Contamination des eaux de rivières européennes

Composé	Fréquence de détection (%)	Concentrations médianes(ng.L <sup>1</sup> )	Pays	Références
Carbamazépine	79	2.9	France	(Celle-Jeanton et al., 2014)
	93	250	Allemagne	(Ternes, 1998)
	95	75	Europe	Loos et al., 2009)
	61	13,9	France	Vulliet & Cren-Olivé, 2011)
37	5.4			
Diclofénac	100	150	Allemagne	(Ternes, 1998)
	83	5	Europe	Loos et al., 2009)
	35	0		
Gemfibrozil	65	52	Allemagne	(Ternes, 1998)

Pour les eaux de surface africaines, divers produits pharmaceutiques de plusieurs classes thérapeutiques ont été détectés, et à titre d'exemple le tableau (2.3) regroupe les concentrations de (6) produits médicamenteux

**Tableau 2.3:** Médicaments présents dans les eaux de surface africaines

<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 3,04 – 5,08 4,8 – 11	Egypte Nigéria South Africa	(Abdallah et al, 2019) (Olaitan et al, 2017) (Madikizela et Chimuka, 2017a)
	Diclofénac	0,9 – 5,3  0,077 0,14	South Africa  Egypte Nigéria	(Madikizela et Chimuka, 2017a) (Abdallah et al, 2019) (Olaitan et al, 2017)
Antibiotiques	Amoxicilline	0,021 0,0027	Egypte Ghana	(Abdallah et al, 2019) (Azanu et al, 2018)
	Ampicilline	0,021 – 0,184	Ghana	(Azanu et al, 2018)
Hormones stéroïdes	Estrone	0,0009 – 0,0044	South Africa	(Mnguni et al, 2018)
	Estriol	0,51 – 45,5		(Olatunji et al, 2017)

### 2.3.2 Eaux souterraine (profondes)

Les eaux souterraines sont généralement utilisées pour l'irrigation ainsi que pour consommation humaine (eaux potables) (Siemens et al., 2008 ;Vazquez-Roig et al., 2012). La connaissance de la salubrité de ce type d'eau est donc importante afin de limiter les risques et protéger la santé publique. La présence des résidus médicamenteux dans les eaux souterraines ont été l'objectif de nombreuses recherches à travers le monde qui ont démontré que les concentrations de ces produits sont trop faibles de l'ordre de quelques dizaines de ng/l. Le tableau 2.4 expose les teneurs en résidus de produits pharmaceutiques les plus fréquemment détectés dans les eaux souterraines européennes. Par contre, 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)

**Tableau 2.4 :** Contamination des eaux profondes françaises et européennes pour les composés pharmaceutiques.

<i>Composé</i>	<i>Fréquence de détection (%)</i>	<i>Concentrations moyennes (ng.L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Pays</i>	<i>Références</i>
<b>Carbamazépine</b>	42,1	12	Europe	[1]
	70	10,4	France	[2]
	14,7	14,2		[3]
<b>Sulfaméthoxazole</b>	24,4	2	Europe	[1]
	66	3	France	[2]
	3,2	11,3		[3]
<b>Kétoprofène</b>	10.4	26	Europe	[1]
	16	2,8	France	[2]
	0,8	57		[3]
<b>Diclofénac</b>	4,9	0	Europe	[1]
	20	9,7	France	[2]
	0,2	19		[3]
[1] (Loos et al., 2010); [2] (Lopez et al., 2015) et [3] (Vulliet & Cren-Olivé, 2011)				

### 2.3.3 Eaux potables

Contrairement aux autres compartiments, les eaux potables bénéficient d'une attention particulière, car leur salubrité est indispensable car elles sont directement liées à la santé publique. Si les enjeux sont plus importants, les moyens mis en œuvre le sont également. C'est pourquoi les traitements appliqués aux eaux potables sont plus nombreux et onéreux que pour les eaux destinées aux milieux naturels (Simazaki et al., 2015). Les traitements tertiaire appliqués sont souvent suffisamment efficaces pour éliminer une très large majorité des polluants (Stackelberg et al., 2004, 2007). Toutefois, quelques études relèvent à l'état de traces des contaminations dans les eaux destinées à la boisson , Tableau (2.5).La toxicité des produits pharmaceutiques à des concentrations aussi faibles sur l'Homme n'a pas encore été prouvée et certains auteurs considèrent même que le risque induit peut être considéré comme très limité à l'heure actuelle (de Jongh et al., 2012 ; Jones et al., 2005).

**Tableau 2.5 :** Concentrations maximales en Carbamazépine et diclofénac dans les eaux potables

Composé	Max C. (ng.L <sup>-1</sup> )	Pays	Références
Carbamazépine	25	Japon	Simazaki et al. (2015)
	10	USA	Benotti et al. (2009)
	43,2	France	Togola & Budzinski (2008)
	140	USA	Stackelberg et al. (2007)
Diclofénac	2,5	France	Togola & Budzinski (2008)
	16	Japon	Simazaki et al. (2015)
	18	Espagne	Carmona et al. (2014)

#### 2.3.4 Step d'eaux usées.

La source des résidus de médicaments peut être ponctuelle (les effluents de station d'épuration, les rejets liquides industrielles ou encore de lixiviats de décharge) ou diffuse (les eaux de ruissellement, le lessivage des sols ou l'infiltration de lixiviats). Cependant, la fraction majeure des composés pharmaceutiques provient des effluents des stations d'épuration (Cargouët et al., 2004). Ceci implique que les teneurs élevées en résidus médicamenteux se trouvent dans les stations d'épuration des eaux usées que se soit dans les eaux usées brutes ou traités. Le tableau 2.6 représentent des teneurs en médicament dans les eaux usées à l'entrée et à la sortie des step de quelques pays.

**Tableau 2.6** Teneurs en produits pharmaceutiques (ng/l) à l'entrée et à la sortie des step de quelques pays.

Médicament	A l'entrée du step	A sortie du step	Pays	Référence
Ibuprophène	4100-10,210 600-1660	110- 2170 3400	Canada Allemagne	-(Lee,et al , 2005) -(Weigel, et al, 2004) -( Ternes, et al, 1998)
Diclofénac	1490 1020	6- 431 507	Espagne Italie	-(Gracia et al, 2012) -( Rosal et al , 2010) -(Patrolecco et al,2013)
Ketoprophène	940 458	330 218	Suède Portugal	-( Bendz et al , 2005 ) -( Santos et al , 2013 )

## **2.4 Sources des résidus des médicaments dans l'environnement**

Les eaux usées sont considérées comme le premier compartiment récepteur des résidus médicamenteux après usage thérapeutique ou diagnostique, et constituent par conséquent une des principales sources de leur déversement dans les milieux aquatiques en raison de leur incomplète dégradation dans les stations d'épuration (step) conventionnelles, lorsqu'elles existent. Ces step n'ont pas été conçues pour traiter spécifiquement des micropolluants organiques à l'état de traces comme le sont notamment les résidus médicamenteux. Les taux d'élimination au sein des STEU sont très variables selon les molécules. Certaines comme l'aténolol, la carbamazépine, le métoprolool, le triméthoprime présentent des taux d'abattement (élimination) inférieurs à 30 %, alors que d'autres comme la norfloxacine, le 17  $\beta$ œstradiol et l'estriol présentent des taux d'abattement supérieurs à 80 % (Miège et al., 2009, Soulier et al., 2011) (Académie.nationale.pharmacologie). En plus des step, il existe d'autres sources ponctuelles des résidus des médicaments telles que les rejets liquides d'industrie pharmaceutique et le lixiviats de décharge. Par contre, les sources diffuses des médicaments peuvent être les eaux de ruissellement, le lessivage des sols ou l'infiltration de lixiviats. Cependant, la fraction majeure des composés pharmaceutiques provient des effluents des stations d'épuration (Cargouët et al., 2004).

## **2.5 Effets du médicaments sur l'environnement**

Des nombreux travaux ont mis en évidence que même à faibles concentrations, les résidus des médicaments auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec notamment des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques. Les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires (Besnault et al., 2014). Concernant les effets potentiels sur l'homme, les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17 $\beta$ -œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, et du cancer de la prostate (Damgaard et al., 2015).

Cependant, pour l'exposition chronique, il apparaît que 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. Alors que, les hormones sont actives à des concentrations bien plus faibles, proches du nanogramme par litre (Desbiolles et al., 2018). Les données confirmant les impacts écotoxiques des résidus des médicaments sont maintenant très

nombreuses et largement publiées (Académie.nationale.pharmacologie).

## **2.6 Présence des médicaments dans les milieux aquatiques Algériens**

La présence des résidus de produits pharmaceutiques en milieux aquatiques algériens a été confirmée par deux études. La première a concerné les effluents du groupe SAIDA1 de Constantine, et la deuxième a été destinée pour les eaux usées, les eaux de surface, les eaux potables de certaines zones d'Alger. En analysant les effluents du groupe SAIDA1 de Constantine, **Saouli et Assabaa en (2018)** 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. En revanche **Kermia et al en (2016)**, ont mis en évidence la présence de quatre anti-inflammatoires non stéroïdiens, ibuprophène, naproxène, ketoprophène, et le diclofénac à l'entrée et à la sortie des step de Reghaia et Beni Messous, dans les eaux de surface du valley d'El Harrach et dans les eaux de robinet de l'université de USTHB. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau 2.7 et montrent que les compartiments aquatiques Algériens sont contaminés par les résidus médicamenteux même les eaux destinées à la consommation à des teneurs de centaines de ng/l.

**Tableau 2.7** : Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens ( Kermia et al ,2016)

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

## 2.7 Etat de connaissance sur le diclofénac

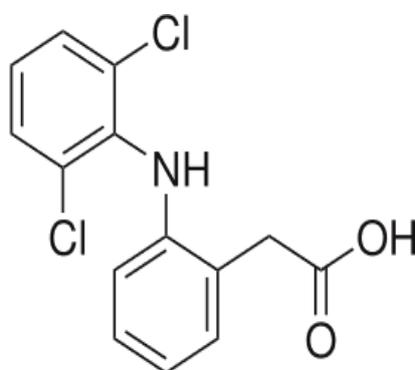
### 2.7.1 Définition

Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) de type arylacétique. Il est largement diffusé dans la pharmacopée mondiale sous diverses appellations telles que biofénac, clofénac, voltarène, votrex, divido, ... ect. Il est produit sous forme de comprimé, gélules, gel ou suppositoires. On distingue deux type du diclofénac, duclofénac sodique et celui potassique. Dans les études pharmacologiques, il a montré une activité anti-inflammatoire (soulage la raideur et le gonflement), analgésique (abaisser la douleur), et antipyrétique (abaisser la fièvre). Le diclofénac sodique est un sel de sodium d'une amine phényle acétique acide1 rapidement absorbé après administration orale, ayant une mi-temps biologique courte entre 1 et 2h et haute solubilité supérieure à pH= 5.

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Diclofénac#:~:text=Le%20diclofénac%20est%20un%20dérivé,parmacopée%20>

### 2.7.2 Structure chimique du diclofénac

La formule chimique du diclofénac est  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ , par contre, la structure chimique est constituée de deux noyaux sensiblement perpendiculaires. Le noyau (A) est substitué en ortho de l'amine par un groupe acétique. Alors que le noyau (B) porte deux atomes de chlore sur les sommets 2 et 6 respectivement (figure 2.3).



**Figure 2.3** : Structure chimique du diclofénac

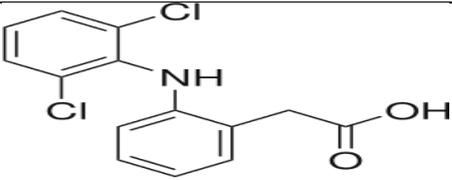
<https://www.google.com/search?q=Structure+chimique+du+diclofénac>

### 2.7.3 Propriétés du diclofénac

Le devenir des médicaments dans le métabolisme ou dans l'environnement est étroitement lié à leurs propriétés physico-chimiques qui vont conditionner leur comportement et leur mobilité dans les différents milieux aquatiques. Les principales propriétés physico-chimiques qui peuvent jouer un rôle déterminant sont la solubilité, le pKa, et le coefficient de partage (logKow) (Fent et al., 2006 ; Rivera, 2012) (Tableau 2.8) :

- **La solubilité** : Elle est définie comme la capacité d'un composé à se dissoudre dans l'eau à une température déterminée (Jjemba, 2006). La solubilité du diclofénac est estimée à 2,37 mg/l en eau à 25°C. Généralement, la biodisponibilité d'un composé est proportionnelle à sa solubilité ce qui veut dire que si la solubilité est faible (mg/l), la biodisponibilité sera faible et en conséquence la toxicité sera également faible, en revanche le potentiel de bioaccumulation sera élevé et vice-versa.
- **Le pKa** : ce paramètre donne le degré d'ionisation d'un acide en solution. Le pKa du diclofénac est égale à 4,15, ce qui indique qu'il existe sous sa forme dissociée dans l'eau (en forme d'anion) (HSDB, 2012). Le pKa a un effet sur la biodisponibilité des molécules, leur réactivité chimique et en conséquence, leur devenir dans l'environnement. Le diclofénac est un acide faible ce qui lui confère une faible tendance à l'adsorption par les boues à pH neutre (Fent et al., 2006). Mais, cette dernière augmente avec la diminution du pH.
- **Le coefficient de partage octanol-eau (logKow, aussi appelé logP)** : C'est un paramètre qui indique si la molécule est hydrophile ou hydrophobe (Casellas et al., 2010). Il mesure la tendance d'une molécule à partir avec les lipides (ou graisses), et peut donner une idée de l'adsorption dans la biomasse et de la distribution entre les différents compartiments de l'environnement (Cunningham, 2008). A titre indicatif, les composés de haut poids moléculaire et haut logKow (supérieur à 5) sont facilement adsorbés par les sédiments et peuvent être retirés par coagulation (Vieno et al., 2007 ; cités par Pal et al., 2010).

Tableau 2.8 : Principales caractéristiques physicochimiques du diclofénac

<b>Classe thérapeutique</b>	<b>Anti-inflammatoires non stéroïdiens</b>	
<b>Famille</b>	<b>d'acide benzène-acétique</b>	
<b>Structure chimique</b>		
<b>Formule chimique</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub></b>	
<b>Masse molaire (g/mole)</b>	<b>296,149 g/mol</b>	
<b>PKa</b>	<b>4.15</b>	
<b>Solubilité</b>	<b>2,37 mg·l<sup>-1</sup> (eau, 25 °C )</b>	
<b>Point de fusion</b>	<b>284.0°C</b>	
<b>LogK<sub>ow</sub> (ou logP)</b>	<b>4.51</b>	
<b>Longueur d'onde</b>	<b>276 nm</b>	

#### 2.7.4 Métabolisme du diclofénac

Une fois dans l'organisme, les médicaments peuvent être métabolisés. Le métabolisme d'un médicament correspond à la transformation enzymatique d'un médicament 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, avec l'ajout systématique d'un groupe fonctionnel (hydroxyle (-OH), amine (-NH<sub>2</sub>) ou carboxyle (-COOH)). La phase II consiste généralement en une conjugaison, les mécanismes de conjugaison chez l'homme font généralement appel à l'acide glucuronique, au glycolle, au sulfate ou à l'acétyl (Lechat, 2006).

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**).

## **2.8 Conclusion**

Le diclofénac est métabolisé rapidement 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 dans les urines, le reste est éliminé dans les fèces.

## *Chapitre 03*

# **Procédure expérimentale**

### 3.1 Introduction

Toute étude expérimentale nécessite un protocole à suivre afin d'aboutir à des résultats crédibles. Le travail au sein d'un laboratoire exige des équipements de dosage, des produits chimiques, des outils analytiques, des consommables, de la patience, la vigilance et surtout de la concentration.

Notre étude consiste à l'élimination du diclofénac par adsorption sur différents adsorbants en milieu aqueux. Elle a été réalisée au sein du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (**LARHYSS**), à l'université de Biskra, sous la direction de madame GUERGAZI Saâdia.

Le présent chapitre exposera les réactifs, les appareillages, les outils analytiques ainsi que les conditions opératoires adoptées.

### 3.2 Appareillages et outils analytiques

Les appareillages (**Figure 3.1**) utilisés au cours de notre études sont un spectrophotomètre pour le dosage des teneurs résiduelles en diclofénac, un pH mètre pour le mesure du pH, une balance ionique pour les pesés des adsorbants ainsi qu'un dispositif de filtration sous vide pour filtrer les échantillons prélevés après traitement. Concernant la verrerie et les outils analytiques employés regroupent des fioles, des béchers, entonnoirs, pipettes, pissette, tare, pilon, bavette, gants, papiers filtres et agitateurs magnétiques (**Figure 3.2**)



**Spectrophotomètre**



**PH-mètre**



**Dispositif filtration sous vide**

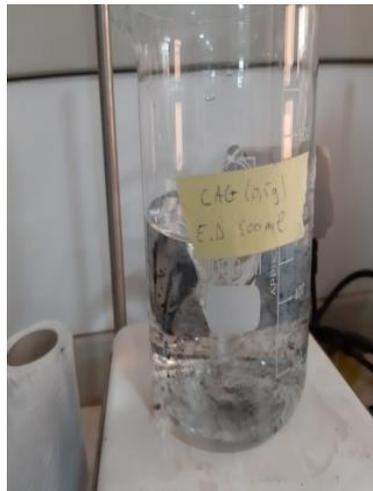


**Balance de précision**

**Figure 3.1 : Appareillages utilisés**



**Papier Filtre**



**Béchers**



**Fiole jaugée**



**Entonnoir**



**Pissette**



**Micropipette**



**Agitateur**

**Bavette médicale**

**pilon**



**Gants**

**Tare de pesée**

**Figure 3.2 : Verrerie et outils expérimentaux**

### 3.3 Réactifs et solutions

Notre étude vise l'élimination d'un anti inflammatoire, le diclofénac, par adsorption sur divers adsorbants (charbon actif en poudre (**CAP**), en grains (**CAG**) et la bentonite) en milieu aqueux. Le médicament utilisé est le diclofénac commercialisé sous l'appellation dividio sous forme des comprimés de 75 mg/l fabriqué par TABUK PHARM Tipaza Algérie (**Figure 3.3**). Le diclofenac présente une solubilité de 2,37 mg/l et il est très peu volatil. Il fait partie de la famille des acides carboxyliques et possède une constante pKa de 4,15 expliquant sa présence sous forme d'ions négativement chargés dans les eaux de pH supérieur à 5. Les principales caractéristiques physicochimiques du médicament utilisé sont regroupées dans le tableau (**3.1**)

La solution mère de diclofénac est préparée en solution synthétique d'eau distillée à une concentration de 600 mg/l par la dissolution du 8 comprimés de 75 mg dans un litre d'eau distillée. Une agitation magnétique s'avère nécessaire pour permettre la dissolution du produit pharmaceutique. Des solutions filles de diclofénac (**Figure 3.4**) ont été préparées à partir de la

solution mère pour la préparation des solutions étalons (de 0,5 à 20 mg/l) indispensables pour le tracé de la courbe d'étalonnage ainsi que pour les différents essais de notre étude.



Figure 3.3 : Diclofénac de sodium

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

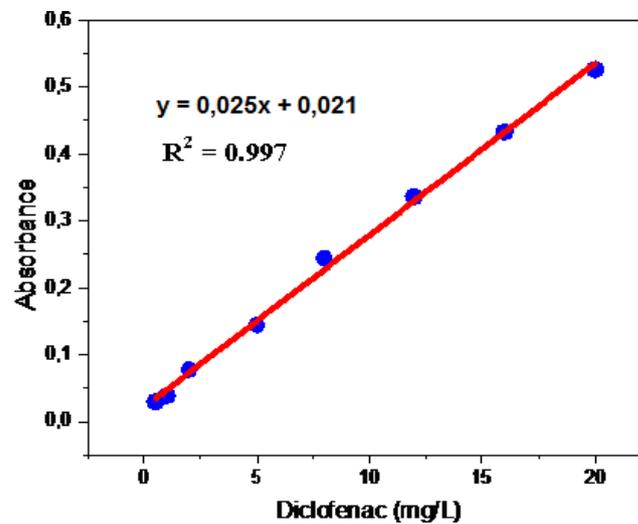
Nom chimique	Diclofenac de sodium
Classe thérapeutique	Anti-inflamatoire
Formule chimique	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Structure chimique	
Solubilité	2,37 mg·l <sup>-1</sup> (eau, 25 °C )
Masse moléculaire	296,148 g/mol
Point de fusion	280 °C.
pKa	4.15
Longueur d'onde	276 nm



**Figure 3.4:** Préparation de la solution mère et des solutions filles du diclofénac

### 3.4 Dosage du diclofénac

Le diclofénac utilisé durant notre étude est dosé à l'aide d'un spectrophotomètre de type photolab 7600 UV-VIS (**Figure 3.1**) à une longueur d'onde de 276 nm. Alors que les teneurs résiduelles anti inflammatoire sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage (**Figure 3.5**) qui sont établies durant chaque série d'essais.



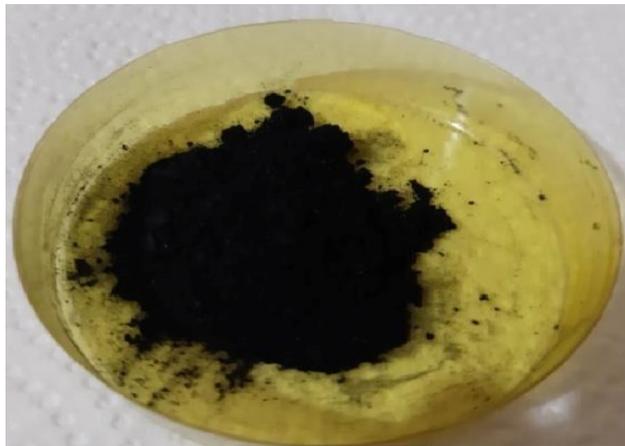
**Figure 3.5 :** Courbe d'étalonnage

### 3.5 Caractéristiques des adsorbants

Les matériaux adsorbants utilisés au cours de nos expériences sont le charbon actif en poudre (CAP) ; en grain (CAG) et la bentonite.

#### 3.5.1 Charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre (**Figure 3.6**) utilisé est un matériau mésoporeux produit par la société RIEDLEL-DE-HAEN dont la surface spécifique est de  $658 \text{ m}^2/\text{g}$ , alors que la granulométrie est de 0,8 mesh.



**Figure 3.6:** Charbon actif en poudre

#### 3.5.2 Charbon actif en grain

Le charbon actif en grains (CAG) (**Figure 3.7**) utilisé au cours de nos expériences est un produit de type DARCO commercialisé par Aldrich caractérisé par une surface spécifique de  $550 \text{ m}^2/\text{g}$ , alors que la granulométrie varie entre 12 et 20 mesh.



**Figure : 3.7** Charbon actif en grain

### 3.5.3 Bentonite

Le troisième matériau adsorbant testé durant notre étude est la bentonite brute de Mostaghanem (**Figure 3.8**) 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.

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

Surface spécifique(m <sup>2</sup> /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 3.8** : La bentonite

### 3.6 Milieux de dilution

Le milieu de dilution le plus utilisé durant l'étude expérimentale est l'eau distillée caractérisée par un pH compris entre 4,68 et 5 et une conductivité voisine de 12  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Afin de tester l'effet de la minéralisation totale sur l'adsorption du diclofénac, deux eaux minérales ont été employées l'eau de Bouguelez de faible minéralisation ainsi que l'eau de Guedila de moyenne minéralisation (**tableau 3.4**)

**Tableau 3.4:** Caractéristiques physicochimiques des eaux minérales utilisées

Composition (mg/l)	Eau Bouguelez	Eau Guedila
Calcium	4.6	78
Magnésium	3.75	37
Sodium	29	29
Potassium	1	2
Sulfates	10	95
Chlorures	30	40
Nitrates	9	4,5
bicarbonates	48.8	-
Nitrites	0.06	<0,01
pH	6.87	7,35
R . S à 180°C	140	564

### 3.7 Description des essais d'adsorption du diclofénac

Les essais d'adsorption du diclofénac sur les divers adsorbants ont été effectués en dopant des solutions synthétiques d'eau distillée par le diclofénac (5 mg/l). Des doses en adsorbant (**CAP, CAG** ou bentonite) de 1g/l sont par la suite introduites et l'ensemble est maintenu sous agitation pendant un temps fixé (5 heures). Les échantillons prélevés sont ensuite filtrés sous vide à l'aide d'une membrane de 0.45  $\mu\text{m}$  de porosité et dosés par spectrophotométrie. Afin de tester l'efficacité des adsorbants pour la rétention du diclofénac, diverses conditions expérimentales ont été variées à savoir le temps d'agitation, la dose d'adsorbant, la concentration initiale en anti-inflammatoire, le pH, la vitesse d'agitation ainsi que la minéralisation totale (**Tableau 3 . 5**). L'efficacité du procédé est évaluée en déterminant qt, qe 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
Adsorbant (CAP, CAG, bentonite)	0,1 à 6 g/l
Vitesse d'agitation	250 à 1500 tr/min
pH	2 à 9
Temps d'agitation	5mn à 5h

### 3.8 Conclusion

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation des essais d'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants a été exposé au cours de ce chapitre. La solution mère du diclofénac est de 600 mg/l, alors que les solutions filles varie de 2 à 20 mg/l. Les courbes d'étalonnage sont établies après chaque série d'essais et les teneurs résiduelles en diclofénac sont déterminées par spectrophotométrie. Les adsorbants utilisés sont le charbon actif en poudre, en grains et la bentonite brute de Mostaghanem, alors que les milieux de dilution utilisés sont l'eau distillée, l'eau Bougelez ainsi que l'eau de Guedila. Divers paramètres opératoires ont été testés tels que le temps d'agitation, la dose d'adsorbant, la concentration initiale en diclofénac, le pH, la vitesse d'agitation ainsi que la minéralisation totale.

***Chapitre 04***  
***Résultats et discussion***

## 4.1 Introduction

La partie expérimentale de notre étude comprend deux chapitres dont le premier est consacré à la méthodologie expérimentale suivie ainsi qu'aux outils, équipements et produits chimiques utilisés exposés durant le chapitre 3. Les résultats de ce dernier nécessitent une organisation, des analyses ainsi que des interprétations afin de bien comprendre les mécanismes d'élimination du polluant et bien expliquer les phénomènes qui peuvent exister et c'est l'objectif principal de ce chapitre.

## 4.2 Adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en milieu aqueux

### 4.2.1 Cinétique d'adsorption

L'effet du temps de contact de l'élimination du diclofénac par adsorption sur divers adsorbants, a été effectué sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées en diclofénac à 5mg/l et enrichies par le CAP, CAG et la bentonite à 1 g/l pendant cinq heures (5h). Les résultats obtenus sont exposés sur les figures 4.1, 4.2 et 4.3

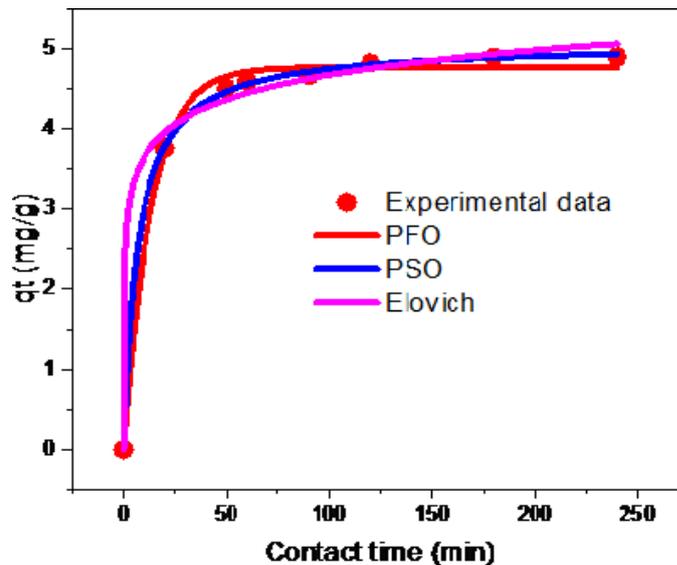


Figure 4.1: Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur CAP ([diclofénac]=5mg/l, [CAP]= 1g/l)

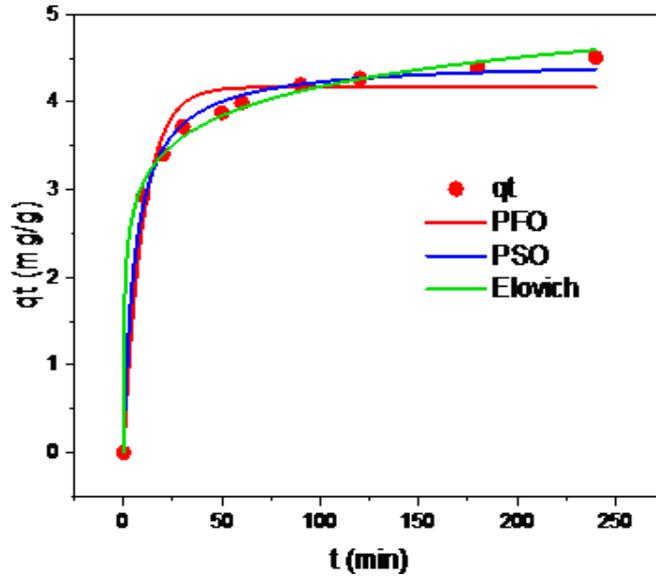


Figure 4.2: Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur CAG ([diclofénac]=5mg/l, [CAG]= 1g/l)

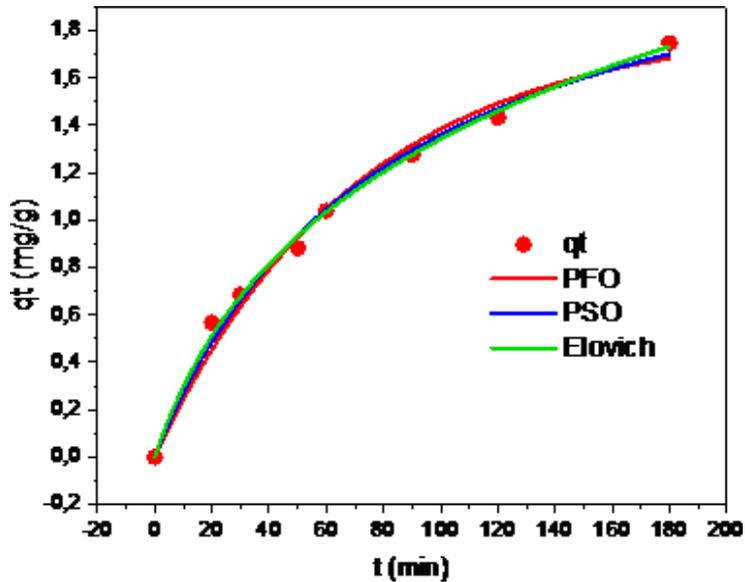


Figure 4.3: Effet du temps de contact sur l'élimination du diclofénac sur bentonite ([diclofénac]=5mg/l, [Bentonite]= 1g/l)

En examinant les figures ci-dessus, nous remarquons que le diclofénac est bien retenu sur le CAP et le CAG avec une quantité maximale de 4,89 et 4,5 mg/g respectivement. Par contre sur bentonite, il apparaît que le diclofénac est moins adsorbé avec une quantité maximale de

de 1,75 mg/g. Il semble également que pour le CAP et le CAG, l'adsorption est rapide dès les premières minutes, puis elle se stabilise durant le deux dernières heures. Les rendements d'élimination maximaux enregistrés sont (97,95% pour le CAP, 90,15% pour le CAG et 34,96% pour la bentonite). Les résultats acquis peuvent s'expliquer par la fixation du diclofénac sur la surface de l'adsorbant (CAP et CAG). La bonne élimination est dûe principalement à la bonne interaction entre le diclofénac et la surface du CAP et de CAG, puis l'abattement de l'anti-inflammatoire se stabilise après un temps de contact de 2h. L'élimination limitée du diclofénac par la bentonite est expliquée probablement du fait que la bentonite a plus d'affinité pour les éléments minéraux simples que pour les composés organiques complexes.

Les résultats obtenus sont en accord avec le travail de Lember et al (2017) en étudiant l'élimination du diclofenac, sulfaméthoxazole, et levofloxacine sur le CAP, ont trouvé que le diclofénac est retenu à 82% pour un temps de contact de 60 minutes. D'autres études (Limoussy et al (2016), Draman et al (2015) et Ferchichi et al (2016) ont confirmé la bonne adsorption des résidus médicamenteux sur charbon actif.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été effectuée en adoptant les formes non linéaires des lois de pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre et d'Elovich, les paramètres de ces derniers sont exposés dans le tableau 4.1. A partir de ce dernier, il semble que le modèle pseudo-second-ordre s'adapte bien pour l'abattement du diclofénac sur les divers adsorbants que se soit le CAP, le CAG ou la bentonite.

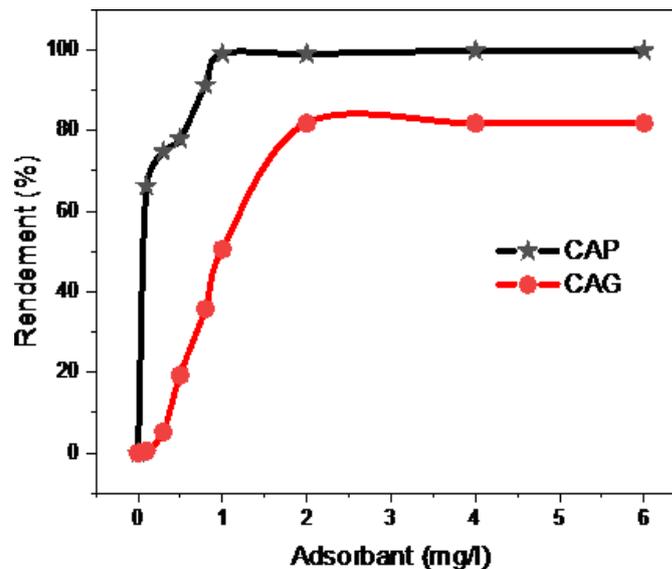
**Tableau 4.1** : Modèles de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants.

Modèles	Paramètres	CAP	CAG	Bentonite
Pseudo-premier-order (PFO)	q <sub>e</sub> (mg/g)	4,76461	4,17243	1,82434
	k <sub>1</sub> (1/min)	0,07473	0,10084	0,01421
	R <sup>2</sup>	0,9946	0,9677	0,98467
Pseudo-second-order (PSO)	q <sub>e</sub> (mg/g)	5,07026	4,47883	2,48093
	k <sub>2</sub> (g/(mgxmin))	0,02889	0,03787	0,00489
	R <sup>2</sup>	0,99954	0,99565	0,99208
Elovich	A (mg/(gxmin))	165,34165	29,36857	0,03619
	B (mg/g)	2,25449	2,08862	1,29466
	R <sup>2</sup>	0,99323	0,99599	0,99866

#### 4.2.2 Influence de la dose en adsorbant

Afin d'examiner l'effet de la dose d'adsorbant (CAP, CAG ou bentonite), l'élimination du diclofénac a été réalisée sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées en anti-inflammatoire à une dose de 5 mg/l et enrichies en teneurs croissante en adsorbant de 0,1 à 6 g/l pour une durée de 2h.

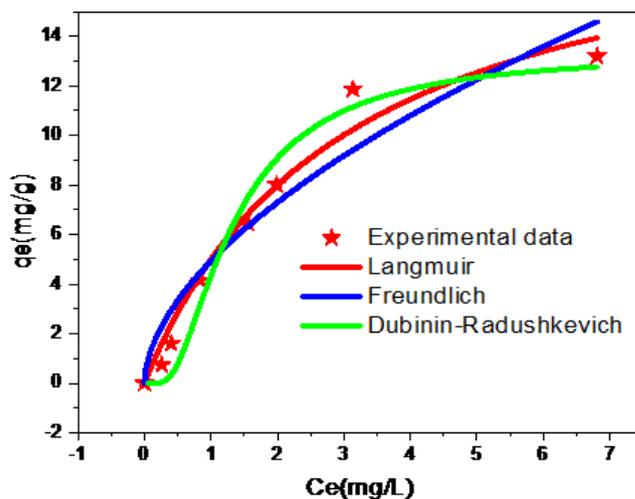
Les outputs représentés sur la figure 4.4, montrent que les rendements d'abattement du diclofénac s'accroissent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant notamment pour le CAP. Au delà de 2 g/l, l'élimination du médicament se stabilise (99% pour le CAP et 82% pour le CAG). Ceci peut s'expliquer par l'abondance de sites d'adsorption comme résultats de l'augmentation de la dose d'adsorbant. Nos résultats sont conformes à ceux obtenus par Lember et al (2017) qui ont mis en évidence que la rétention du diclofénac sur le CAP est proportionnelle à sa dose introduite. Il est à noter qu'aucune élimination n'a été obtenue en utilisant la bentonite.



**Figure 4.4** : influence de la dose d'adsorbants sur l'élimination du diclofénac en eau distillée [diclofénac=5mg/l]

### 4.2.3 Influence de la concentration initiale diclofénac

La concentration initiale en diclofénac a été variée de 1 à 20 mg/l durant les essais d'adsorption de l'anti-inflammatoire en eau distillée dopée en CAP, CAG et bentonite de 1g/l afin d'observer son effet sur le processus d'élimination choisi.



**Figure 4.5** : Effet de la concentration initiale en diclofénac sur sa rétention sur CAP ([CAP]=1g/l)

Les résultats exposés sur la figure 4.5, montre que la quantité du diclofénac adsorbée sur le CAP est proportionnelle à la teneur initiale en médicament testé. Il semble que le diclofénac est rapidement retenu pour des teneurs initiales entre 1 et 10 mg/l et lentement retenu pour des teneurs supérieures. La meilleure rétention est de 13,19 mg/G enregistrée pour une dose de diclofénac de 20 mg/l. La forte rétention du médicament par le CAP pour les faibles doses en anti-inflammatoire est expliquée par la disponibilité des sites d'adsorption à la surface du CAP qui reflète la rétention à la surface. L'accroissement des teneurs en diclofénac conduit au remplissage des sites d'adsorption.

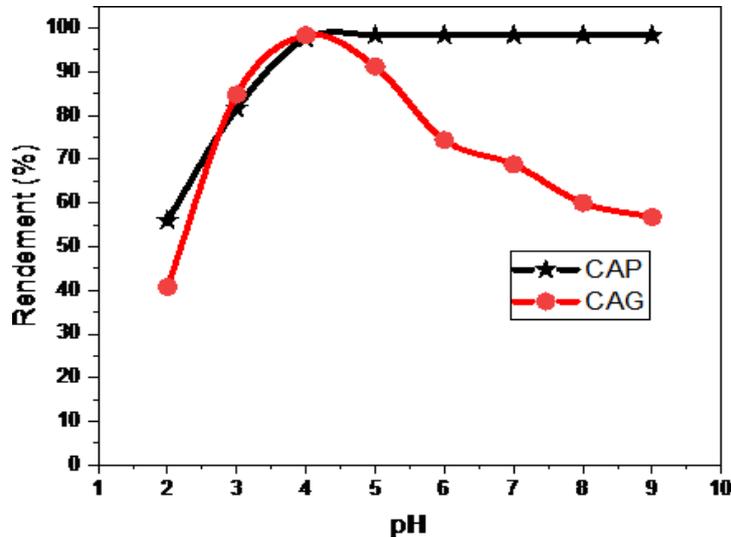
Les isothermes de modélisation effectuées selon les formes non linéaires de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich, ont aboutit aux paramètres représentés dans le tableau 4.2. Ce dernier illustre que le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'élimination du diclofénac sur le CAP avec une quantité maximale adsorbée du diclofénac  $q_{max}^0 = 20,16455$  mg/g,  $K_L = 0,32922$  et  $R^2 = 0,96921$ . Pour le CAG et la bentonite, aucune élimination n'a été enregistrée.

Tableau 4.2: Isothermes d'adsorption du diclofénac sur CAP

Modèles	Paramètres	Unités	Valeurs
Langmuir	Qmax (mg/g)	(mg/g)	20,16455
	kL (L/mg)	(L/mg)	0,32922
	R <sup>2</sup>	-	0,96921
Freundlich	kF (mg/g)/mg/l)n	(mg/g)/mg/l)n	4,93261
	N	-	0,56547
	R <sup>2</sup>	-	0,915
Dubinin-Radushkevich	qDR (mg/g)	(mg/g)	13,34106
	kDR	-	4,02382E-7
	R <sup>2</sup>	-	0,96058

#### 4.2.4 Effet du pH

L'effet du pH du milieu sur l'abattement du diclofénac par adsorption sur divers adsorbants a été examiné sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées à 5 mg/l en diclofénac en présence de 1 g/l d'adsorbant pour des valeurs du pH comprises entre 2 et 9. Les outputs obtenus sont présentés sur la figure 4.6



**Figure 4.6:** Evolution des rendements d'abattement du diclofénac en fonction du pH du milieu, [diclofénac]= 5 mg/l, [CAP] = [CAG] =1 g/l.

D'après la figure 4.6, pour le CAP, les rendements d'élimination du diclofénac augmentent 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. En présence du CAG, les rendements d'abattement s'accroissent

jusqu'à une valeur maximale de 98,4 pour un pH égale à 4 puis ils diminuent graduellement jusqu'à 56,8% pour un pH égale 9.

Le pH du milieu est considéré comme un paramètre clé dans le processus d'adsorption car il conditionne la structure de l'adsorbat (forme ionisé ou non ionisée selon son pKa) et la structure de l'adsorbant notamment sa surface selon la valeur de  $pH_{PZC}$  (pH de charge point zéro). Le pH peut également influencer les mécanismes d'adsorption. Quand le pH du milieu est inférieur à 4,15 (pKa) la forme prépondérante du diclofénac est sous forme non ionisée et vice versa.

#### 4.2.5 Effet de la minéralisation totale

Afin de faire apparaître l'effet de la minéralisation totale, nos essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques de deux types d'eau minérale (eau de Guedila de moyenne minéralisation et eau de Bouguelez de faible minéralisation) dopées en diclofénac (5 mg/l) et enrichies en adsorbants (CAP, CAG et bentonite) à un 1 g/l. Les résultats obtenus schématisent les courbes des figures 4.7 et 4.8

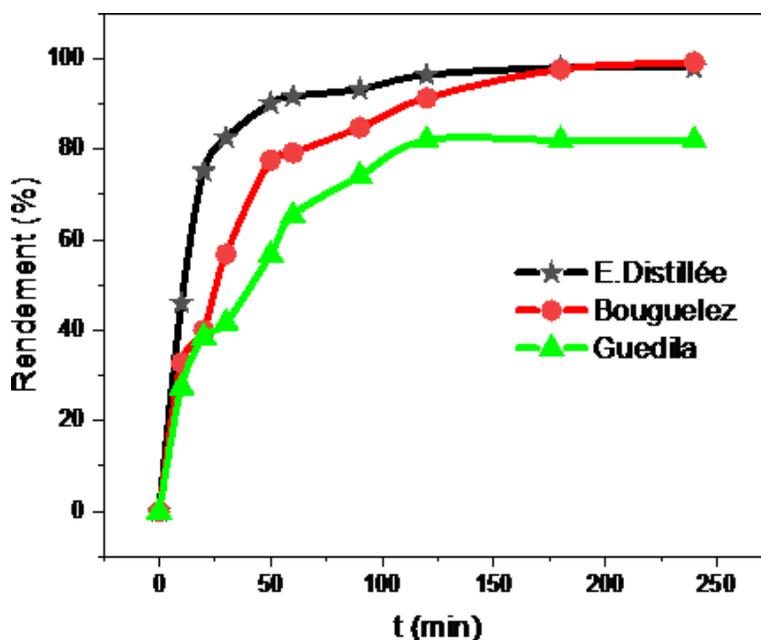
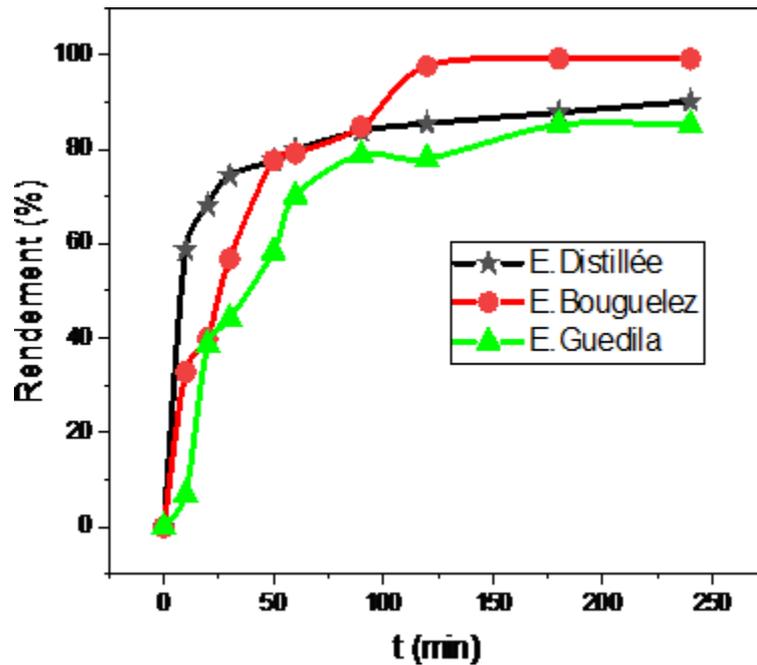


Figure 4.7: Evolution des rendements d'élimination du diclofénac en fonction de la dose du CAP en eaux minéralisées, [diclofénac]= 5 mg/l,[CAP]= 1 g/l.

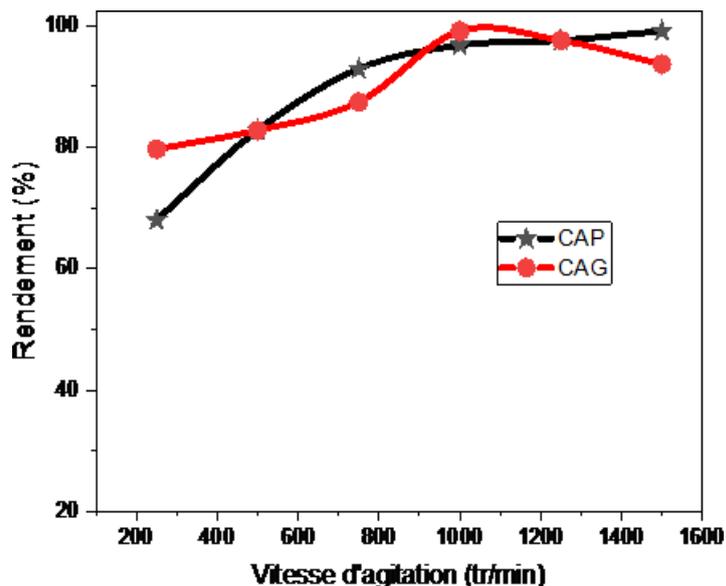


**Figure 4.8:** Evolution des rendements d'élimination du diclofénac en fonction de la dose du CAG en eaux minéralisées, [diclofénac]= 5 mg/l,[CAG]= 1 g/l.

Les outputs exposés sur les figures ci-dessus montrent que les rendements maxima sont obtenus en eau distillée ou en eau moyennement minéralisée (eau de Bouguelez) contrairement en eau moyennement minéralisée. L'élimination du diclofénac augmente avec le temps de contact puis elle se stabilise pour tous les milieux de dilution utilisés. Le temps d'équilibre est estimé à 2 heures. Les résultats acquis peuvent s'expliquer par la présence des phénomènes de compétition entre le diclofénac et les éléments minéraux notamment pour le milieu le plus minéralisé. Il est à noter qu'en présence de bentonite dans les deux milieux minéralisés aucun abattement du diclofénac n'a été enregistré.

#### 4.2.6 Effet de la vitesse d'agitation

Le dernier paramètre opératoire testé est la vitesse d'agitation. Pour ce faire, les essais d'adsorption du diclofénac sur CAP et CAG, ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée dopées en diclofénac à 5 mg/l et enrichies en adsorbants à 1 g/l en variant la vitesse d'agitation des agitateurs magnétiques entre 250 et 1500 tr/min.



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

D'après la figure 4.9, en présence du CAP, il apparaît que les rendements d'abattement du diclofénac augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Par contre, en présence du CAG, l'élimination du médicament s'accroît puis se réduit et la vitesse optimale est estimée à 1000 tr/min. La diminution des rendements d'abattement peut s'expliquer par le détachement du diclofénac adsorbé sur le CAG.

### 4.3 Conclusion

Les résultats relatifs aux essais d'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée ont montré que le médicament testé est bien retenu sur le CAP et le CAG que sur la bentonite. Il apparaît également que le pseudo-second- ordre s'adapte parfaitement avec les résultats obtenu en présence des trois adsorbants. Il semble également que les rendements d'élimination du diclofénac augmentent avec l'accroissement des doses du CAP et du CAG. Concernant les isothermes d'adsorption, les outputs ont montré que le modèle de Langmuir décrit bien la rétention du diclofénac sur le CAP. L'élimination de l'anti-inflammatoire est maximale à pH neutre et alcalin en présence de CAP, et à pH faiblement acide en présence du CAG. Une moyenne minéralisation semble inhiber l'adsorption du diclofénac sur le CAP et le CAG. Alors qu'une forte agitation conduit à la diminution d'élimination de l'anti-inflammatoire sur CAG.

**Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Aucun compartiment aquatique n'est à l'abri des résidus médicamenteux qui ont envahi l'environnement en raison de l'accroissement de la consommation mondiale des médicaments. Leurs effets néfastes sur les espèces aquatiques animales ou végétales sont partiellement connus alors que leurs effets sur la santé humaine ne sont pas encore concrétisés ce qui impose leur élimination. Le but de ce travail a consisté d'étudier l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants (CAP, CAG et bentonite) en eau distillée. Plusieurs paramètres opératoires ont été testés afin de faire apparaître leurs effets sur l'élimination du diclofénac. Les résultats acquis au cours de notre étude expérimentale ont mis en évidence que :

- Le diclofénac est bien retenu sur le CAP et le CAG que sur bentonite et les teneurs maximales adsorbées sont respectivement 4,89 et 4,5 et 1,74 mg/g ;
- La modélisation de la cinétique a montré que le modèle pseudo-second-ordre décrit bien l'abattement de l'anti-inflammatoire sur les adsorbants utilisé ;
- Les rendements d'élimination du médicament sont proportionnels à la dose de l'adsorbant notamment pour le CAP et le CAG et les rendements maxima sont respectivement 99% et 82%.
- La concentration initiale en diclofénac influe sur la capacité d'adsorption du CAP et le modèle de Langmuir est en accord avec l'abattement du diclofénac sur le CAP ;
- La bonne rétention du médicament en présence du CAP est enregistrée à pH neutre à alcalin, tandis qu'en présence du CAG, le diclofénac est bien éliminé à pH faiblement acide ;
- Les rendements d'abattement du diclofénac maxima sont obtenus en eau distillée ou moyennement minéralisée (eau de Bouguez) contrairement en eau moyennement minéralisée (eau Guedila)
- Une forte vitesse d'agitation (au-delà de 1000 tr/min) semble réduire l'adsorption du diclofénac en présence de CAG, alors la rétention du médicament sur CAP est meilleure pour de forte agitation.

# Bibliographie



- **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-Exactive Orbitrap high resolution accurate mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1588, 68–76.
- **Académie nationale de pharmacie,** ( 2008) . *Médicaments et Environnement.* Paris, Académie nationale de pharmacie, 103p.
- **Atkins P.W.,** (1978). adsorption at surfaces, in *Physical chemistry* Edited by Oxford University press, Oxford.
- **Azanu, D., Styryshave, 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>.
- **Bailey, S.W., Alietti, A., Brindley, G.W., Formosa, M.L.L., Jasmund, K., Konta, J., Mackenzie, R.C., Nagasawa, K., Rausell-Colom, R.A., Zvyagin, B.B.,** 1980. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clays Clay Miner.* 28, 73–78.
- **Bailly E**(2013). Étude de l'applicabilité des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) au dosage des résidus de médicaments dans les effluents hospitaliers. Thèse, Université Paris Sud - Paris XI
- **Baudin I., Laine J.M., Chales P. et Duguet J.P.** (1997), Elimination des Pesticides par Combinaison des Procédés d'Ozonation, d'Adsorption sur Charbon Actif et d'Ultrafiltration, Colloque GRUTTEE Proc., 19-20 Mars 1997 Rennes
- **Bavoux, C.; Bonnard, N.; Jargot, D.; Pillière, F.; Serre, P.** Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS; 2007
- **Belaissa, Y., Nibou, D., Assadi, A.A., Bellal ,B., Trari, M.,** (2016) , *J.Taiwan Inst. Chem. Eng.* 68 254-265
- **Bendz .D,** N.A. Paxeus, T.R. Ginn, F.J. Loge, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 195e204
- **Benedjama A,** thèse de Magister « Etude des bentonites Algériennes..» ENP, Alger.1982
- **Benotti, M.J.,** Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A.,2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water.*Environ. Sci. Technol.* 43, 597–603. doi:10.1021/es801845a.
- **Berger,** 1941. *J. Chem.* 38, 42.
- **Berger. G,** 1941. *J. Chem.* 38, 42.
- **Besnault . S,** S. Martin, S. Baig, H. Budzinski, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon,

## References bibliographies

---

- C.Gogot, C. Miège, L. Dherret, A. Roussel-Galle, M. Coquery (2014). Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée
- **Bouillot P., Fauquez S., Benezet M et Trancart J.L.** (1991), Bilan sur les Possibilités de Traitement de l'Atrazine dans une Filière de Production d'Eau Potable, *Water Supply*, 9, 10-14.
  - **Branchet, P.**, Castro, N.A., Fenet, H., Gomez, E., Courant, F., Sebag, D., Gardon, J.,
  - **Brunauer** ;(1944) *The adsorption of gases and vapors*, volume 1, physical adsorption oxford university press, united states 511p.
  - **Brunauer** ;(1944) *The adsorption of gases and vapors*, volume 1, physical adsorption oxford university press, united states 511p.
  - **Byers, R.K.**, Lord, E.E., 1943. Late effects of lead poisoning on mental development. *Am. J. Dis. Child.* 66, 471–494.
  - **Cardott**, (1999), génie de l'environnement, les traitements des eaux procédés physico-chimique biologiques cours et problème résolu Edition Ellipses
  - **Cargouët M.**, Perdiz D., Mouatassim-Souali A., Tamisier-Karolak S., Levi Y., (2004). Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Science of The Total Environment*, 324, 55-66.
  - **Carmona, E., Andreu, V., Picó, Y.**, 2014. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. *Sci. Total Environ.* 484, 53–63. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.085.
  - **Carter LJ, Harris E, Williams M, Ryan JJ, Kookana RS, Boxall ABA.** (2014): Fate and uptake of pharmaceuticals in soil plant systems. *J. Agr. Food Chem.* 62, 816-825.
  - **Casellas, C.**, Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ». AFSSA, 2010. En ligne: [http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra-MedicamentsEauxMethodo\\_1\\_.pdf](http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra-MedicamentsEauxMethodo_1_.pdf). Consulté le 9 avril 2012.
  - **Celiz, M.D.**, Tso, J., Aga, D.S., «Pharmaceutical metabolites in the environment: analytical challenges and ecological risks»; *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2473, 2009.
  - **Celle-Jeanton, H.**, Schemberg, D., Mohammed, N., Huneau, F., Bertrand, G., Lavastre, V., Le Coustumer, P., 2014. Evaluation of pharmaceuticals in surface water: Reliability of PECs compared to MECs. *Environ. Int.* 73, 10–21. doi:10.1016/j.envint.2014.06.015.

## References bibliographies

---

- **Croll B.T., Chadwick B. and Knight B.** (1992), The Removal of Atrazine and Other Pesticides from Water using Granular Activated Carbon, *Water Supply*, 10, 111- 120.
- **Cunningham, V.L.**, «Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate». Chapter 2. In K. Kümmerer, ed. *Pharmaceuticals in the Environment.Sources, Fate, Effects and Risks*. pp. 23 – 34,2008.
- **Damgaard, M.**; Al-Khawaja, A.; Vogensen, S. B.; Jurik, A.; Sijm, M.; Lie, M. E. K.; Bæk,M. I.; Rosenthal, E.; Jensen, A. A.; Ecker, G. F.; Frølund, B.; Wellendorph, P.; Clausen, R. P.,Identification of the First Highly Subtype-Selective Inhibitor of Human GABA Transporter.GAT3. *ACS Chemical Neuroscience* 2015, 6, (9), 1591-1599).
- **Damour, S. Salevetat**,1978. *Anal. Phys. Chim* 21, 3781, 847.
- **Damour.D**, S. Salevetat,1978. *Anal. Phys. Chim* 21, 3781, 847.
- **Dardel .F, Robert.L**, Adsorption J 2730, *Traité Génie des procédés*. (1988).
- **Dardel**, Robert de, (1988), compte rendu de A. de Kok 1985, *Studies in Language* 12, 153-164.
- **De Jongh**, C.M., Kooij, P.J.F., de Voogt, P., ter Laak, T.L., 2012. Screening and human healthrisk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surfacewaters and drinking water. *Sci. Total Environ.* 427–428, 70–77.
- **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 3ème cycle.
- **Degrémont. Memento** technique de l'eau, 10 eme Ed. Tome 1. Edition Lavoisier, Paris, (2005).
- **Demribas** et coll., 2006 ; Gilles et coll., 1960.
- **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? *SciTotal Environ*;639: 1334-48.
- **Dipa ET Coll.**, 2002.
- **Dipa G., Krishna G. B., J.** *Applied Clay Science*, 20, 295-300, (2002).
- **Dogan, S., Kidak, R.**, (2018), *Ultrason, Sonochem*, 40, 131 -139. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.095).\*

## References bibliographies

---

- **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.*
- **Dubin M. M. ,** (1955), *Uspekhi Khim.*, 24, 3.
- **Duguet J.P., Wable O., Richrad Y., Toffani G. et Dalga N.** (1992), Evaluation technico-économique de l'élimination de l'atrazine par le couplage ozoneperoxyde d'hydrogène/charbon actif en grains sur la station de traitement du Mont Valérien, *Water Supply*, 10, 105-110.
- **Duran Moreno A.** (1997), Contribution à l'Etude de l'Adsorption et de la Biodégradation de Composés Organiques sur Charbon Actif : Cas du Phénol et de Dérivés Phénoliques, Thèse de Doctorat, Université de Rennes1.
- **Edlmann .H,** 1940. **L. Favejee, Zéolit. Crist.** 102A, 417.
- **Emilian Koller,** Génie chimique, Robert L., « Techniques de l'ingénieur - Génie des procédés », Adsorption. Ruthven D. M., Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley, 1984 p 397.
- **Errais Emna,** thèse du diplôme de docteur de l'université de STRASBOURG (géochimie de l'environnement), réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, 21/03/2011, P47, 58, 59.
- **Everelt D.H.** (1979). Adsorption at the liquid/solide interface, dans : Colloid surface, vol3, chap2, The Chemical soc. London.
- **Fent, K.,** « Ecotoxicology of human pharmaceuticals» *Aquatic toxicology*, 76, pp. 122-59 ,2006.
- **Ferrandono , H. BOUABANE et M. MAZET.** 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, 1995, p. 183-20.
- **Ferreira, A ,O. M. Couto Junior, K. Q. Carvalho, P. A. Arroyo, a and M. A. S. D. Barros.** (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
- **Fournier J.P.** (2006). Evaluation d'une technologie compacte de production d'eau potable. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en sciences de l'environnement. Université Du Québec. Montréal. Canada.  
French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 518–519, 562–573. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.110.

## References bibliographies

---

- **Freundlich, H.**, (1906), *Über die Adsorption in Lösungen. Z Phys. Chem.* 57, 385-471.
- **Gherbi N.** (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
- **Gracia-Lor.E** , M. Martinez, J.V. Sancho, G. Penuela, F. Hernandez, *Talanta* 99 (2012) 1011e1023.
- **Guedidi, H., Reinert, L., Soneda, Y., Bellakhal, N., Duclaux, L.**, 2013. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. *Arab. J. Chem.* doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.007.
- **Halsey.G.D.** The role of surface heterogeneity. *Advan. catalysis*, 1952,4,259-269.
- **Hendriks.B**, 1942. *J. Geol.* 50, 276.
- **Hofmann .U, K. Endell, D. Wilm**, 1933. **Zeolit. Krist.** 861, 340.
- **Hofmann. U**, 1937. **Zeolit. Krist.** 98A, 299.
- **Hsdb**, . «Hazardous Substances Data Bank» ;dernière modification le 10 décembre2012. En ligne : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> Base de données consulté le 4 juillet 2012.
- **Hughes SR, Kay P, Brown LE** (2012): Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environ. Sci. Technol.* 47, 661-677.
- **IWW (2014)**: Pharmaceuticals in the environment: Occurrence, effects, and options for action. Research project funded by the German Federal Environment Agency (UBA) within the Environmental Research Plan No. 371265408. <http://www.pharmaceuticals-in-the-environment.org>.
- **Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N.**, 2005. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* 23, 163–167. doi:10.1016/j.tibtech.2005.02.001.
- **Jourdan, C., Ngatcha, B.N., Kengne, I., Cadot, E., Gonzalez, C.**, 2019. Anthropogenic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaounde, Center Region, Cameroon). *Sci. Total Environ.* 660,886–898.).
- **Kaoua. F** , (1987).Cinétique d’adsorption du bleu de méthylène sur différents types d’argile kaolinique, *Bulletin de la société chimique de France*,4,581-588.
- **Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic** and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb<sup>2+</sup>
- **Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic** and

## References bibliographies

---

thermodynamic aspects of the adsorption of Pb<sup>2+</sup> and.

- **Kermia, A.E.B.,** Fouial-Djebbar, D., Trari, M., 2016. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. *Comp. Rendus Chim.* 19, 963-970.
- **Kharfallah .A,** les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI-OUM EL BOUAGHI, 2003.
- **Knight. W.C, Engin.** 1898. *Miner. Jour.* 66, 491. [5] D. Damour, S. Salevetat, 1978. *Anal. Phys. Chim* 21, 3781, 847.
- **Kümmerer, K.,** « 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, 2008.
- **laitan J.O , Anyakora, C, Aditifia, I.O , Adepoju-bello, A, A,** 2017 A Screening for selected human pharmaceuticals in water using SPE H, Ogum 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.
- **Larsson DG (2014).** Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. *Philos Trans R Soc B Biol Sci*; 369: (1656) 20130571. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0571>
- **Larsson DGJ, de Pedro C, Paxeus N (2007):** Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J. Hazard. Mater.* 148, 751-755.
- **Le cloirec P.** (1985). Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques, Thèse de docteur Es-Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France.
- **Le Pape. H, (2003),** Étude des propriétés germicides de fibres de carbone activé «Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Limoges en Biologie cellulaire.
- **Lee.H.B,** T.E. Peart, M.L. Svoboda, *J. Chromatogr. A* 1094 (2005) 122e129.
- **Legube B., Desjardin**
- **Esjardin R. et Dore M.** (1998), Le Traitement des eaux de Consommation: la Nécessité d'une Recherche en Chimie de l'Eau, *Revue des Sciences de l'Eau*, N° spécial, 87-101.

## References bibliographies

---

- **Lember**, Erki , Karin Pachel, Enn Loigu. Published by VGTU Press. This is an open-access article distributed under the.
- **Limoussy**, I GHOUMA., A OUEDERNI., and M JEGUIRIM, (2016) , Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, *Environ Sci Pollut Res*.
- **Loos, R.**, Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 6475–6487. doi:10.1016/j.watres.2013.08.024).
- **Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of**
- **Madikizela, L.M.**, 2019. Synthesis and application of amolecularly imprinted polymer in selective solid-phase extraction of efavirenz from water. *Water Sci. Technol.* 79, 1–10.
- **Manole . C**, Creanga, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)».
- **Marshall .E**, 1937. **Zéolit. Krist.** 91A, 443.
- **Masson, S.**, (2015), Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé, Thèse de doctorat, université Grenoble Alpes, France.
- **Mekki Lakhdar**. Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. P .6-7-10 ,2006.
- **Meljac. L**, (2004), Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.
- **Mering J**, 1946. *Trans. Faraday Soc*, 42B, 205.
- **Méring, J.; Pedro, G. Bull. Groupe Fr. Argiles** 1969, 21, 1. doi:10.3406/argil.1969.1105.
- **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.
- **Ming Sun. Llang -et Francis** , technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre FRANÇIAS, P J2730-3.
- **Mngni ,S, Shoeman, C, Marai, S cukrousk E Chuumlid** , 2018, Determination of

## References bibliographies

---

oestrogen hormones in raw and read water Samples by reverse phase ultra fast liquide

- **Monteiro, S.C. et Boxall, A.B.A.**, 2010. Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. In D. M. Whitacre, ed. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Volume 202. Heslington, York: Springer, pp. 53 - 154. En ligne : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4419-1157-5>.
- **Montiel A. et Welte B.** (1999), L'affinage de l'Eau par Filtration sur Charbon Actif en Grain. Les Contraintes Imposées par cette Etape de Traitement., Techniques, Sciences et Méthodes, 9, 49-55.
- **Moreno -Castilla, C.** Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, *Carbon*, 42, 83, 94. 2004.
- **Mrad Mohamad.** Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE. P .6, 2005.
- **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.
- **Patrolecco, L., N. Ademollo, P. Grenni, A. Tolomei, A. Barra Caracciolo, S. Capri,** *Microchem. J.* 107 (2013) 165-171.
- **Pédro, G.** In Constituants et propriétés du sol; Annuaire des minéraux du Canada, 1994
- **Rivera A.** « 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 , 2012.
- **Robert L.** (1989), Opérations unitaires, techniques de l'ingénieur, traité génie et procédés chimiques, Ed Techniques de l'ingénieur J3.
- **Robert, D.; Malato, S.** Photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod.* 1996, 3-4, 203.
- **Robert. L.** (1989). Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, 2730-2731.
- **Rosal, R., A. Rodríguez, J.A. Perdigon-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gomez, A. Agüera, A.R. Fernandez-Alba,** *Water Res.* 44 (2010) 578-588.
- **Rotenberg Benjamin.** Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans l'argile. Université pierre et marie curie PARIS .P .9, 2007.
- **Samandari, S. S.; Saber-Samandari, S.; Heydaripour, S.; Abdouss, M. J.** *Environ. Manage.* 2016, 166, 457. doi:10.1016/j.jenvman.2015.10.045.

## References bibliographies

---

- **Santos.L.H**, M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, C. Delerue-Matos, A. Pena, D. Barcelo, M.C. Montenegro, *Sci. Total Environ.* 461e462 (2013) 302e316.
- **Saouli .C**, and R. Assabaa, *Rasayan J. Chem.*, 10(4), 1439 (2017), DOI: 10.7324/RJC.2017.1041821.
- **Sedira, N.** (2013) , Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, p. 32, 36, 45.
- **Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C., Kaupenjohann, M.**, 2008. Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, MexicoCity–Mezquitil Valley. *Water Res.* 42, 2124–2134. doi:10.1016/j.watres.2007.11.019.
- **Simazaki, D.**, Kubota, R., Suzuki, T., Akiba, M., Nishimura, T., Kunikane, S., 2015. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. *Water Res.* 76, 187–200. doi:10.1016/j.watres.2015.02.059).
- **Sopaj, F., Rodrigo, M.A., Oturan, N., Podvorica, F.I.**, (2015) J. Pinson, M.A. Oturan, *Chem. Eng. J.* 262 286-294.
- **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* .
- **Stackelberg, P.E.**, Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organicwastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci. Total Environ.* 329, 99–113. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.03.015.
- **Stackelberg, P.E.**, Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 377, 255–272.
- **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.*
- **Terchi. S**, Adsorption Du bore en solution Aqueuse Essais de Dépollution, Mémoire de magistère, Université MENTOURI-CONSTANTINE, 2009.

## References bibliographies

---

- **Ternes, T.A.**, 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *WaterRes.* 32, 3245–3260. doi:10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- **Thiebault, T.**, Guégan, R., Boussafir, M., 2015. Adsorption mechanisms of emerging micro- pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *J. Colloid Interface Sci.* 453, 1–8. doi:10.1016/j.jcis.2015.04.029.
- **Togola, A.**, 2006. Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques. Bordeaux 1.
- **Togola, A., Budzinski, H.**, 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *J. Chromatogr. A* 1177, 150–158. doi:10.1016/j.chroma.2007.10.105
- **Trovó, A.G., Melo, S.A.S., Nogueira, R.F.P.**, (2008), Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process— application to sewage treatment plant effluent. *J Photochem Photobiol Chem* 198(2–3):215–220.
- **Vazquez-Roig, P.**, Andreu, V., Blasco, C., Picó, Y., 2012. Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Sci. Total Environ.* 440, 24–32. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.036.
- **Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L** (2005) Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water.
- **Vulliet, E., Cren-Olivé, C.**, 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environ. Pollut.* 159, 2929–2934. doi:10.1016/j.envpol.2011.04.033.)
- **Weigel S** , U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, H. Huhnerfuss, *Chemosphere* 56 (2004) 583e592.
- **Zeldovitch .J** , d’après J. Chaussidon, A.Jelli. *Chimie physique des phénomènes de surface*, 1971, Masson et Cie.
- <https://www.google.com/search?q=Composants+du+phénomène+d’adsorption>
- <https://www.google.com/search?q=Diff%C3%A9rence+entre+l’adsorption+et+l’absorption&sxsr>
- <https://www.google.com/search?q=Adsorption+physique+et+chimique+&tbn>
- <https://www.google.com/search?q=Mécanismes+d’adsorption+&tbn>
- <https://www.google.com/search?q=Différents+couleur+d’argile>

## References bibliographies

---

- <https://www.google.com/search?q=Représentation+des+tétraèdres+et+des+octaèdres&client>
- <https://www.google.com/search?q=bentonite+naturel>
- <https://www.google.com/search?q=bentonite+active&hl>
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon\\_actif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif)
- <https://www.google.com/search?q=Charbon+actif+en+poudre&client>
- <https://www.google.com/search?q=Charbon+actif+en+grain>
- <https://www.google.com/search?q=Fibre+de+carbone+activé>
- <https://www.google.com/search?q=Structure+du+charbon+actif&client>
- [file:///C:/Users/Admin/Desktop/les%20chapitre/les\\_produits\\_pharmaceutiques\\_dans\\_lenvironnement.pdf](file:///C:/Users/Admin/Desktop/les%20chapitre/les_produits_pharmaceutiques_dans_lenvironnement.pdf)
- <https://www.google.com/search?q=Voies+d%E2%80%99%C3%A9mission+principales+des+produits+pharmaceutiques>
- <https://www.google.com/search?q=Structure+chimique+du+diclofénac>
- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Diclofénac#:~:text=Le%20diclofénac%20est%20un%20dérivé,pharmacopée%20>