

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945

Faculté de Mathématique et de l'informatique et des Sciences de la matière

Département des Sciences de la matière

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master

Spécialité : Chimie physique

Thème

Elaboration et caractérisation d'un matériau mésoporeux à base d'argile et de zéolithe locales. Application à l'adsorption de l'IBUPROFENE® et de produits pharmaceutiques des effluents de NEUROVIT® et de DIAPHAG®

Présenté par : DJEBIHA Sara

MAHYADINE Dhikra

Soutenu le 19 / 06 / 2023

Sous la direction du Pr. MAOUI (Née EL BERRICHI) Fatima Zohra

Année Universitaire 2022/2023

Dédicaces

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

À mes chers parents, source de tendresse, de noblesse et d'affectation .Puisse cette étape constituer pour vous un motif de satisfaction.

À mon cher frère Samir et mes chers sœurs : Wafa, Ahlem et Malek, qui n`ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études .Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

À ma chère amie Fathia .

Et a tout qui compulse ce modeste travail.

Sans oublier mon binôme Dhikra pour son entente son soutien moral, sa patience, et sa motivation.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail :

À mes parents, en témoignage et en gratitude de leur incessants encouragements, leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité. Je ferais mon maximum pour vous rendre fière de moi.

À mon frère Anoir pour ses encouragements constants et ses conseils infini.

À mon grand frère Khaled et ma belle-sœur Amira qui m'ont toujours encouragé.

À ma petite chère sœur Ikram qui a toujours été présent lorsque j'en ai eu besoin.

À mes neveux Taïm et Ilyne qui sont la source de mon bonheur

À mon binôme Sarra qui est partagée avec moi les moments les plus difficiles mais aussi les meilleurs.

À mes chères amies Selssabil et Hadil.

À tous qui ont croient à moi.

Dhikra

Remerciement

Pour commencer, nous remercions le dieu, tout puissant de nous avoir donné la volonté, la force, la patience et la capacité à mener à bon ce travail.

*Ce travail à été réalisé au sein du laboratoire de chimie de l'université 8 mai 1945 : Guelma sous la direction de **Mme Fatima Zohra Maoui.***

*Nous exprimons notre profonde gratitude et nos sincèrement remerciement à notre encadrant **Mme Fatima Zohra Maoui.**, pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'elle a passé à nous informer, nous enseigner et corriger ce travail, nous avons été honorés de travailler sous sa direction.*

Notre gratitude s'adresse aux membres de jury et les autres professeurs de notre université, pour tout ce qu'ils ont pu nous apprendre durant notre cycle d'étude.

*Nos remerciements vont également à **DR. Slatni Ibtissem** de nous avoir orientés durant notre travail. Pour leurs conseils, et pour leur disponibilité à tout moment.*

*Nous remercions vivement **Mr. Maoui** Ammar du laboratoire de génie civil et hydraulique de l'université de Guelma pour la réalisation des analyses et pour nous avoir accueillir dans son laboratoire.*

*Nous tenons à remercier les membres de laboratoire en particulier **Mme. Leïla** pour leur aide, et leur constante disponibilité. Sans oublier les membres de laboratoire de biologie et spécialement **Mme. Ratiba** pour leur aide technique et leur gentillesse.*

*Nous remercions vivement **Mme Karima GASMI** de nous avoir bien accueilli au sein de l'unité SIDAL de Annaba, de sa disponibilité et son aide précieuse à nous fournir les effluents pharmaceutiques. Nous remercions également **Rawnak** et **Manel** de l'unité SAIDAL Annaba pour leur accueil et leur disponibilité.*

*Nous remercions infiniment **Mr Majid BELKHODJA** de l'université de Tlemcen pour sa collaboration dans la réalisation du plan d'expérience. Beaucoup d'analyse de caractérisation ont été effectuées pour la réalisation de ce mémoire, nous tenons à remercier **Mme Joelle DUPLAY** de l'Institut Terre et Environnement de Strasbourg France pour sa contribution dans l'analyse DRX aux grands angles et la DRX minéralogique et je tiens aussi à remercier **Mr Noureddine BOUCHEMAL** du plateau technique PTAPC Laghouat CRAPC.*

*Je tiens également à remercier vivement **Mr Brahim GASMI** de l'université de Biskra pour les analyses de MEB et EDX.*

Finalement, nous souhaitons finir par une grande pensée pour les proches qui nous ont encouragé, soutenu tous ces années : nos familles.

Résumé :

La problématique concerne les rejets de l'industrie pharmaceutique dans l'environnement et constitue une préoccupation d'actualité parce qu'ils provoquent d'énormes nuisances pour l'environnement et la santé publique. De ce fait l'utilisation des argiles locales dans le but de la valorisation dans le traitement des effluents a un intérêt environnemental important.

Ce travail est focalisé sur l'utilisation des argiles et zéolithe locales : DD3, l'attapulgite et la zéolithe naturelle pour le traitement des effluents pharmaceutiques et le recyclage dans une approche de développement durable, et donc par sa contribution à la préservation des ressources en eau, ainsi qu'à la protection de l'environnement et de la santé humaine.

Les argiles (DD3 et attapulgite) et zéolithe naturelle de Tinbdar traitées thermiquement et chimiquement ont été synthétisées en matériaux mésoporeux de structure hexagonale en utilisant le pluronic P123 et le CTAB comme surfactants. La capacité d'adsorption des matériaux a été testée dans l'adsorption de l'IBUPROFENE® avec une optimisation des conditions opératoire par un plan d'expérience.

D'autre part l'étude de l'efficacité du processus de l'adsorption des argiles et zéolithe mésoporeuses a été testée dans le traitement des effluents pharmaceutiques de NEUROVIT® et DIAPHAG®. L'analyse des paramètres physicochimique des effluents a montré que le kaolin DD3 mésoporeux est un adsorbant prometteur.

Mots clé : Le kaolin DD3, l'attapulgite, la zéolithe naturelle, matériaux mésoporeux, cinétique d'adsorption, l'IBUPROFENE® , plan d'expérience, effluents pharmaceutiques

Abstract :

The issue concerns the releases of the pharmaceutical industry into the environment and is a topical concern because they cause enormous harm to the environment and public health. As a result, the use of local clays for the purpose of recovery in the treatment of effluents has an important environmental interest.

This work is focused on the use of local clays and zeolite: DD3, attapulгите and natural zeolite for the treatment of pharmaceutical effluents and recycling in a sustainable development approach, and therefore by its contribution to the preservation of resources in water, as well as the protection of the environment and human health.

The thermally and chemically treated clays (DD3 and attapulгите) and natural zeolite of Tinbdar were synthesized into mesoporous materials of hexagonal structure using pluronic P123 and CTAB as surfactants. The adsorption capacity of the materials was tested in the adsorption of IBUPROFENE® with an optimization of the operating conditions by an experimental plan.

On the other hand, the study of the effectiveness of the process of adsorption of clays and mesoporous zeolite was tested in the treatment of pharmaceutical effluents from NEUROVIT® and DIAPHAG®. The analysis of the physicochemical parameters of the effluents showed that the mesoporous kaolin DD3 is a promising adsorbent.

Keywords: DD3 kaolin, attapulгите, natural zeolite, mesoporous materials, adsorption kinetics, IBUPROFENE® , experimental plan, pharmaceutical effluents.

تتعلق القضية بإطلاقات صناعة الأدوية في البيئة وهي مصدر قلق موضعي لأنها تسبب أضراراً جسيمة للبيئة والصحة العامة و نتيجة لذلك، فإن استخدام الطين المحلي لغرض الاستعادة في معالجة النفايات السائلة له أهمية بيئية.

و هذا العمل يركز على استخدام الطين المحلي والزيوليت و DD3 الأتابولجيت والزيوليت الطبيعي لمعالجة المخلفات الصيدلانية السائلة وإعادة التدوير في نهج التنمية المستدامة، وبالتالي فهو يساهم في الحفاظ على الموارد في المياه ، وكذلك حماية البيئة وصحة الإنسان .

كما تم تصنيع الطين المعالج حرارياً وكيميائياً DD3 و attapulgit والزيوليت الطبيعي من Tinbdar إلى مواد مسامية ذات بنية سداسية باستخدام pluronic P123 و CTAB كمواد خافضة للتوتر السطحي. تم اختبار قدرة امتصاص المواد في امتزاز IBUPROFENE® مع تحسين ظروف التشغيل من خلال خطة تجريبية.

ومن ناحية أخرى، تم اختبار دراسة فعالية عملية امتصاص الطين والزيوليت المسامي في معالجة المخلفات الصيدلانية السائلة من NEUROVIT® و DIAPHAG® أظهر تحليل المعلمات الفيزيائية والكيميائية للنفايات السائلة أن الكاولين متوسط المسام DD3 هو مادة ماصة واعدة.

كلمات المفتاحية: الكاولين DD3 ، الأتابولجيت، الزيوليت الطبيعي، المواد المسامية، حركيات الامتزاز، الخطة التجريب IBUPROFENE®، النفايات السائلة الصيدلانية، NEUROVIT® ، DIAPHAG®

<i>Liste des abréviations</i>	<i>i</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>iii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>vii</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<i>Références Bibliographiques</i>	<i>5</i>

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques	6
I .1.1 Historique des produits pharmaceutiques :	6
I.1.2 Définition :	6
I.1.3 Classification des substances pharmaceutiques :	7
I.1.4 Les médicaments dans l'environnement :	7
I .1.4.1 Présence des médicaments dans l'environnement :	7
I .1.4.2 Voies de rejet des médicaments dans l'environnement :	8
I .1.4.3 Les risques liés à la présence des substances pharmaceutiques dans l'environnement :	9
I .1.4.4 Toxicité et impact sur la faune et la flore :	9
I.2 Les effluents pharmaceutiques.....	10
I .2.1 Généralités :.....	10
I .2.2 Les sources des effluents :.....	10
I.2.2.1 Les sources diffuses :	10
I.2.2.2 Les sources ponctuelles :	11
I.2.3 L'origine des effluents pharmaceutiques :	12
I.2.3.1 Les rejets d'origine domestique :.....	12
I.2.3.2 Les rejets des établissements de soins :	13
I.2.3.3 Les rejets d'origine industrielle :	13
I.2.4 Les conséquences des rejets d'effluents pharmaceutiques :.....	13

I.2.5 Processus de traitement des effluents pharmaceutiques :.....	14
I.2.6 Les étapes de l'élimination de micropolluant :	15
I.2.6.1 Prétraitement :	15
I.2.6.2 Traitement primaire :	15
I.2.6.3 Traitement secondaire :	15
I.2.6.4 Traitement tertiaire :	16
I.3 Les minéraux argileux.....	16
I.3.1 Définition :	16
I.3.2 Structure et types des minéraux argileux :.....	17
I.3.2.1 Structure des minéraux argileux :	17
I.3.2.2 Différents types de minéraux argileux :.....	19
I.3.3 Les applications de l'argile :.....	20
I.4 Les matériaux mésoporeux	21
I.4.1 Découverte de matériaux mésoporeux :.....	22
I.4.2 Synthèses des matériaux mésoporeux :.....	24
I.4.3 Les agents tensioactifs utilisés dans la synthèse des matériaux mésoporeux :	25
I.4.4 Les différents types de tensioactif :.....	26
I.4.5 Concentration Micellaire Critique (CMC) :	27
I.5 La phénomène d'adsorption :.....	29
I.5.1 Définition.....	29
I.5.2 Mécanisme d'adsorption :	31
I.5.3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :.....	32
I.5.4 Isothermes d'adsorption :	33
Références bibliographique.....	30

Chapitre II : Techniques et procédés expérimentaux

II.1 Choix des Matériaux :.....	40
II.1.1 Le kaolin de Djebel Debbagh DD3 :.....	40
II.1.2 L'attapulgite du Ghoufi (Batna) :.....	41
II.1.3 La zéolithe naturelle étudiée vient de gisement de tuf de Tinebdar Béjaia :.....	41
II.2 Préparation des matériaux :	42
II.2.1 Traitement préliminaire :	42
II.2.2 Activation de l'argile par HCl :.....	43
II.2.2.1 Principe :.....	43
II.2.2.2 Protocole de l'activation des matériaux (argiles et zéolithe) :.....	43
II.2.3 Synthèses des matériaux mésoporeux :.....	44
II.3 Techniques de caractérisation des matériaux :	46
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) :.....	46
II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	48
II.3.3 La spectrophotométrie UV-Visible :.....	50
II.4 L'adsorption de l'IBUPROFENE® :	52
II.4.1 Définition :.....	52
II.4.2 Les propriétés physicochimiques de l'IBUPROFENE® :.....	53
II.4.3 Le protocole expérimental d'adsorption :	53
II.5 Traitements des effluents pharmaceutiques :.....	55
II.5.1 Présentation de la compagnie SAIDAL :.....	55
II.5.2 Les médicaments produits à SAIDAL	57
II.5.2.1 DIAPHAG® :	57
II.5.2.2 NEUROVIT® :.....	59
II.5.3 Le protocole expérimental de traitement des effluents pharmaceutiques :.....	62
II.6 Paramètres physico-chimiques :	63

a / Demande Chimique en Oxygène (DCO) :	63
b/ Demande Biologique en Oxygène (DBO ₅) :	64
c/ Les tests d'ammonium, nitrites, nitrates et phosphates :	64
d/ Le pH :	65
Références Bibliographiques	67

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Caractérisation des matériaux mésoporeux :	71
III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X :	71
III.1.1.1 DRX et composition minéralogique des argiles et de la zéolithe naturelle	71
III.1.1.2 DRX des matériaux de structure mésoporeuse.....	73
III.1.2 Caractérisation des adsorbants par MEB associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX):	75
III.2 Adsorption de l'IBUPROFENE® en solution aqueuse	78
III.2.1 Détermination des λ_{\max}	78
III.2.2 Traçage de courbe d'étalonnage :	79
III.2.3 Etude la cinétique d'adsorption de l'IBUPROFENE® :	80
III.2.3.1 Influence du temps de contact	81
III.2.3.2 Influence de la concentration initiale de l'IBUPROFENE®	82
III.2.3.3 Effet de pH.....	83
III.2.3.4 Influence de la masse de l'argile	84
III.3 Plan d'expérience	85
III.3.1 Réalisation des expériences	85
III.3.2 Analyse de la variance	86
III.3.3 Modèle mathématique	88
III.3.4 Validité du modèle de prédiction.....	89
III.3.5 Méthode de surface de réponse.....	90
III.3.6 Optimisation	92

III.4 Traitement des effluents industriels pharmaceutiques	94
III.4.1 Traitement des effluents par le kaolin DD3.....	94
III.4.1 Traitement des effluents par la zéolithe	95
III.4.3 Traitement des effluents par l'attapulgite	96
III.5 Caractérisation des matériaux mésoporeux après traitement d'effluent	97
Références Bibliographiques	100
Conclusion.....	101

A: Absorbance

a_0 : Paramètre de maille

C: concentration de la solution

CMC: concentration micellaire critique

dhkl: Distance dans le système de Miller (hkl)

DBO: Demande biologique en oxygène

DCO: Demande chimique en oxygène

DD3: Kaolin Djebel Debbagh

DRX: Diffraction des rayons X

I_0 : intensité du faisceau incident,

I: intensité du faisceau émergeant de la solution,

$K_2Cr_2O_7$: Bichromates de potassium

l: longueur du trajet optique cm

MEB: Microscopie électronique à balayage

MES: Matière en suspension

\emptyset : diamètre des pores (nm)

P/P0: Pression relative

Q:Quantité d'adsorption (mg/g)

SBA: Santa Barbara Amorphous

UV-Vis: UV-visible

V_p : Volume poreux ($cm^3 \cdot g^{-1}$)

λ : Longueur d'onde (en nanomètre, nm)

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($l / mole \cdot cm$)

T-O : Tétraédrique-octaédrique.

T-O-T : Tétraédrique-octaédrique- tétraédrique

Q : la capacité d'adsorption (mg/g).

Co : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

Ce : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L).

V : le volume de la solution (L)

L35: Pluronic tribloc ($\text{EO}_{11}\text{PO}_{16}\text{EO}_{11}$)

IUPAC: l'Union Internationale de Chimie pure et Appliquée

CTABr: Bromure de cetyltriméthylammonium ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$)

DCI :Dénomination Commune internationale

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Sources de pollution de l'environnement aquatique par les produits	12
Figure I.2 : Représentation schématique de la couche tétraédrique et octaédrique.....	17
Figure I.3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 (cas d'une smectite).....	18
Figure I.4 : Représentation de la différence entre les couches dioctaédriques en b (images du haut) et les couches trioctaédriques en c (ci-dessous).....	18
Figure I.5 : Modes d'empilements des couches tétraédriques et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3).....	19
Figure I.6 : Rôle des argiles dans l'environnement.....	20
Figure I.7 : La structure du solide poreux.....	21
Figure I.8 : Classification des solides poreux selon la taille de leurs pores et leur distribution en tailles de pore (DTP).....	22
Figure I.9 : Structures des matériaux mésoporeux ordonnés de type M41S : MCM-41 (hexagonal) MCM- (cubique) et MCM-50 (lamellaire).....	23
Figure I.10 : Représentation schématique de quelques phases méso structurées de la famille SBA-n.....	23
Figure I.11 : Schéma représente la synthèse des matériaux mésoporeux.....	24
Figure I.12 : représentation schématique d'un tensioactif.....	25
Figure I.13 : présentation de différent type des tensioactifs.....	26
Figure I.14 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration.....	27
Figure I.15 : Quelques structures de micelles obtenues en solution aqueuse en A et la micelle inverse en B.....	28
Figure I.16 : Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption.....	29
Figure I.17 : Les types d'adsorption.....	30
Figure I.18 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.....	31

Figure I.19 : Classification de Brunauer des isothermes d'adsorption en phase gazeuse
.....33

Chapitre II : Techniques et procédés expérimentaux

Figure II.1 : Localisation de kaolins de Djebel Debagh.....40

Figure II.2 : Les balcons du Ghoufi.....41

Figure II.3 : Extrait de la carte géologique de la région de Sidi Aich.....42

Figure II.4 : L'argile avant et après traitement préliminaire.....42

Figure II.5 : Le processus d'activation.....44

Figure II.6 : Protocole de synthèse des matériaux mésoporeux.....45

Figure II.7 : Matériaux mésoporeux.....46

Figure II.8 : Illustration de la loi de Bragg.....47

Figure II.9 : Appareil de diffraction des rayons X.....48

Figure II.10 : Principe Microscope électronique à balayage.....49

Figure II.11 : La microscopie électronique à balayage (MEB) de Biskra.....50

Figure II.12 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.....51

Figure II.13 : Spectrophotomètre UV-VIS JENWAY 6305.....51

Figure II.14 : Structure moléculaire plane et en 3D de l'IBUPROFENE®.....52

Figure II.15 : Emballage de l'IBUPROFENE®.....52

Figure II.16 : l'unité de SAIDAL – Annaba.....55

Figure II.17 : Les différentes étapes de fabrication d'un médicament.....56

Figure II.18 : Emballage de DIAPHAG®.....57

Figure II.19 : Structure moléculaire plane et en 3D du Gliclazide.....58

Figure II.20 : NEUROVIT®.....59

Figure II.21 : Structure moléculaire plane et en 3D de la vitamine B1
(Thiamine).....60

Figure II.22 : Structure moléculaire plane et en 3D de la vitamine B6.....	61
Figure II.23 : le protocole expérimental de traitement des effluents pharmaceutique	62
Figure II.24 : Les effluents pharmaceutiques avant et après adsorption par DD3 traité et mésoporeux.....	62
Figure II.25 : DCO mètre « le Bloc chauffant et les tubes desréactifs ».....	63
Figure II.26 : DBO mètre.....	64
Figure II.27 : Le spectrophotomètre et le test en kit de Nitrate.....	65
Figure II.28 : pH mètre.....	66
Chapitre III : Résultats et discussion	
Figure III.1 : DRX et composition minéralogique de DD3.....	71
Figure III.2 : DRX et composition minéralogique de l'attapulгите.....	72
Figure III.3 : DRX et composition minéralogique de la zéolithe naturelle.....	72
Figure III.4 : L'analyse DRX des matériaux mésoporeux.....	73
Figure III.5 : Image de MEB du DD3 (a) mésoporeux (b) et l'analyse EDX du DD3.....	76
Figure III.6 : Image de MEB de la zéolithe naturelle (a) et la zéolithe mésoporeuse (b) et l'analyse EDX de la zéolithe mésoporeuse.....	77
Figure III.7 : Image de MEB de l'attapulгите (a) et la attapulгите mésoporeuse (b) et l'analyse EDX de l'attapulгите mésoporeuse.....	78
Figure III.8 : Détermination de λ_{\max} de l'IBUPROFENE®.....	79
Figure III.9 : courbe d'étalonnage de l'IBUPROFENE®.....	80
Figure III.10 : Influence du temps du contact sur l'adsorption de l'IBUPROFENE® sur le DD3, la zéolithe et DD3 Més /L35 et DD3 Més/CTAB (m = 1g/L,pH = 6,26, Co = 100 mg/L, T=22 °C).....	81
Figure III.11 : Influence de la concentration initiale de l'ibuprofène (m = 1g/l, pH libre, T=22 °C Temps de contact = 120 min).....	83

Figure III.12 : Influence du pH sur l'adsorption de l'IBUPROFENE®, m =1g/l, Co = 100 mg/L, T=22°C, t = 120 min).....	84
Figure III.13 : Influence de la masse d'argile activée sur l'adsorption de l'IBUPROFENE®, m =1g/l, Co = 100 mg/L, pH libre, T=22°C, t =120min).....	85
Figure III.14 : Représentation schématique de la contribution des facteurs linéaires.....	88
Figure III.15: Les données expérimentales vs Les données prédites de l'adsorption de l'IBUPROFENE® par Le DD3.....	90
Figure III.16: Contour d'optimisation de l'adsorption de l'IBUPROFENE ®par le DD3....	91
Figure III.17: Image de MEB du DD3 mésoporeux et l'analyse EDX du DD3.....	97
Figure III.18 : Image de MEB de l'attapulgite mésoporeuse et l'analyse EDX de l'attapulgite mésoporeuse.....	98
Figure III.19 : Image de MEB de la zéolithe mésoporeuse et l'analyse EDX de la zéolithe mésoporeuse.....	99

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau II.1: Données de présence dans les effluents de stations d'épuration.....8
Tableau I.2 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....30

Chapitre II : Techniques et procédés expérimentaux

Tableau II.1 : les argiles DD3 et l'attapulгите avant et après l'activation.....43
Tableau II.2 : les propriétés physico-chimiques de l'IBUPROFENE®.....53
Tableau II.3 : Les comprimés produits par le site de production Annaba.....55
Tableau II.4 : La fiche technique de DIAPHAG® 80 mg.....57
Tableau II.5 : Les propriétés physico-chimiques de principe actif (Gliclazide).....58
Tableau II.6 : Propriétés physico-chimiques de B1.....60
Tableau II.7 : Propriétés physico-chimiques de B6.....61

Chapitre III : les résultats et discussion

Tableau III.1 : Les caractéristiques structurales du DD3 mésoporeux.....74
Tableau III.2 : Les caractéristiques structurales de la zéolithe et l'attapulгите
mésoporeuses.....74
Tableau III.3 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de
l'ibuprofène.....80
Tableau III.4 : Les quantités d'adsorption maximales de l'IBUPROFENE®.....82
Tableau III.5 : La quantité maximale de l'IBUPROFENE® adsorbé par le
DD3.....82
Tableau III.6 : Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'IBUPROFENE® par le
DD3.....86
Tableau III.7 : Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse
quadratique réduit.....87
Tableau III.8: Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le
central composite design CDD.....89

Tableau III.9 : Conditions optimales pour l'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3.....92

Tableau III.10 : la quantité de l'ibuprofène adsorbé par DD3 et par d'autres adsorbants..... 93

Tableau III.11 : Résultats des caractéristiques physicochimiques des effluents avant et après adsorption.....94

Tableau III.12 : Résultats des caractéristiques physicochimiques des effluents avant et après adsorption.....95

Tableau III.13 : Résultats des caractéristiques physicochimiques des effluents avant et après adsorption.....96

Introduction générale

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus importantes de notre planète. Elle est essentielle à la vie et au service de tous les êtres vivants. Cependant, l'eau douce disponible sur terre ne représente qu'une infime partie de l'eau totale présente sur notre planète. C'est pourquoi il est important de préserver cette ressource.

Depuis quelques années, la présence de substances pharmaceutiques a été observée dans les milieux aquatiques y compris dans l'eau potable [1]. Les principales sources de dispersion de ces composés dans l'environnement sont les stations d'épuration des eaux usées (STEP) qui représentent la principale porte d'entrée de ces micropolluants dans l'environnement aquatique [2]. Ainsi les activités industriels et surtout pharmaceutiques qui sont une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique [3]. Il est donc nécessaire de mettre au point des systèmes de traitement poussé des eaux usées urbaines et industriels.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter les effluents pollués pharmaceutiques tels que l'adsorption, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, les méthodes électrochimiques ...

L'adsorption s'est avérée efficace et relativement bon marché pour l'adsorption des micropolluants, à cause de sa grande capacité d'épuration des eaux contaminées [4] (par exemple l'adsorption par le charbon actif et l'argile modifiée...).

La capacité des argiles à adsorber des composés organiques plus ou moins complexes est connue depuis longtemps et le rôle des argiles dans la préservation de la matière organique en milieu sédimentaire a même été avancé [5], l'utilisation des argiles comme adsorbant présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels car elles développent une surface importante, une charge négative, une possibilité d'échange cationique et une large disponibilité dans la nature [4].

Le challenge mené dans cette étude est de trouver :

- ✓ Un matériau synthétisé à faible coût et efficace dans le traitement des effluents industriels précisément les effluents pharmaceutiques.
- ✓ Le processus convenable à ce traitement.
- ✓ Les meilleures conditions pour adopter ce traitement aux matériaux synthétisés.
- ✓ Les nouvelles méthodes combinées basées sur des traitements hybrides à faible coût des effluents réels et dans l'objectif d'une utilisation industrielle durable.

Pour cela nous avons effectué d'abord une étude expérimentale de la cinétique d'adsorption pour l'évaluation de l'efficacité des matériaux synthétisés puis les appliquer dans le traitement des effluents pharmaceutiques.

Les argiles utilisées de notre étude sont : le kaolin local de Djebel Debbagh DD3 (Guelma), l'attapulгите provenant des balcons de Ghoufi (Batna), et la zéolite de Tinbdar (Bejaia).

Notre travail a pour objectif le traitement et l'élimination des produits pharmaceutiques comme l'IBUPROFENE® le NEUROVIT® et le DIAPHAG® présents dans l'effluent par le processus de l'adsorption. Il est présenté dans ce mémoire en trois chapitres :

Le premier chapitre présente quelques notions bibliographiques sur la compréhension du travail réparties en deux parties :

- La première partie consiste à faire appel à des généralités sur les produits pharmaceutiques, leurs présences dans l'environnement et leurs impacts sur la faune et la flore avec des détails sur les sources, l'origine, et les processus de traitement des effluents pharmaceutiques.
- La deuxième partie est une synthèse sur les matériaux mésoporeux et les argiles (types, structures et applications), ainsi un bref aperçu sur l'adsorption et quelques facteurs influencent la capacité d'adsorption.

Le second chapitre est une partie expérimentale sur les techniques de caractérisation telles que : les diffractions des rayons X, la microscopie électronique à balayage ainsi que les méthodes d'analyse de l'effluent.

Dans le même chapitre, le traitement et la synthèse des argiles DD3 et l'attapulgite ainsi de la zéolithe en matériaux mésoporeux sont présentées dans le but d'évaluer les propriétés structurales et texturales des matériaux synthétisés.

Les paramètres physico-chimiques des effluents pharmaceutiques (DCO, DBO, ...etc.) sont définis également dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est une discussion détaillée et argumentée des résultats obtenus dans cette étude.

Enfin nous terminons notre étude par une conclusion générale qui résumera les résultats de cette étude.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet **PRIMA –TRUST 2024**. Ce projet est au cœur des questions d'éthique environnementale, de par ses objectifs de traitement efficace des effluents dans une approche de développement durable, et donc par sa contribution à la préservation des ressources en eau, ainsi qu'à la protection de l'environnement et de la santé humaine. Le projet s'attaque à la réduction des impacts de l'industrie textile et pharmaceutique sur l'environnement, et donc sur toutes les espèces vivantes, et leurs lieux de vie (sol, eau, atmosphère).

Problématique :

Ce travail est au cœur des questions d'éthique environnementale, de par ses objectifs de traitement efficace des effluents dans une approche de développement durable, et donc par sa contribution à la préservation des ressources en eau, ainsi qu'à la protection de l'environnement et de la santé humaine. En s'attaquant à la réduction des impacts de l'industrie textile et pharmaceutique sur l'environnement, et donc sur toutes les espèces vivantes, et leurs lieux de vie (sol, eau, atmosphère), les objectifs des pays méditerranéens en matière de conservation de l'eau par la réutilisation pour l'irrigation des eaux usées des effluents textiles et pharmaceutiques seront atteints.

Les enjeux de recherche et les principales questions liées aux autres actions abordées dans ce travail :

- 1/** Trouver le meilleur processus pour éliminer les molécules organiques et les polluants des effluents industriels.
- 2/** Comprendre les mécanismes impliqués dans les différents processus d'innovation.
- 3/** Pouvoir adapter les matériaux synthétisés à base d'argiles, et les conditions physico-chimiques, à tout type d'effluent.

[1]. Alighardaschi, A., & al. (2008). Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines . *water Science* , 413-426.

[2]. Virginie Gabet, G. (2009). Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans les eaux de surface . Thèse de Doctorat , Lyon.

[3]. Errais, E. (2011). réactivité de surface d'argile naturelle étude d'adsorption de colorant anionique .Thèse de Doctorat , Strasbourg.

[4]. Mehammedi , F. (2017). Adsorption des poly organique en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen. Thèse de Doctorat , Tlemcen.

Chapitre I

Etude bibliographique

1.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques

1.1.1 Historique des produits pharmaceutiques :

Il est bien connu que l'utilisation de produits pharmaceutiques remonte à des milliers d'années, dans les anciennes civilisations hindoues, chinoises et méditerranéennes et il existe des archives d'anciens médecins, tels que le grec Galen, qui utilisaient divers médicaments dans leur pratique. Ces premières substances médicinales qui étaient alors disponibles pour soulager la douleur, étaient des extraits naturels et se trouvaient sous forme d'herbes, de plantes, de racines, de vignes et de champignons [1]. L'histoire commerciale des produits pharmaceutiques commence à la fin du XIX^e siècle avec la mise sur le marché de l'acide acétylsalicylique ou aspirine en 1899. Mais c'est réellement après la seconde guerre mondiale que le nombre de principes actifs mis sur le marché a réellement explosé. En France 2013, on comptait 2800 principes actifs à la base de 11000 médicaments. Chacun de ces principes actifs fait partie d'une famille thérapeutique correspond à un usage spécifique (anti-inflammatoires, anti-épileptiques) la famille thérapeutique de loin la plus consommée était les antalgiques, qui représentaient plus de 25% du marché des pharmacies (en quantité) pour le paracétamol, l'ibuprofène, la codéine et le tramadol. Parmi les autres familles thérapeutiques significativement vendus, on retrouve les antibiotiques (amoxicilline), les hypolipémiant (gemfibrozil) ou encore les psychotrope (benzodiazépines) [2].

1.1.2 Définition :

Une Substance pharmaceutique est toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. Un médicament est composé d'un principe actif, qui est la substance lui conférant ses propriétés thérapeutiques, associé à des excipients, qui sont des substances inactives d'un point de vue pharmacologique [3].

1.1.3 Classification des substances pharmaceutiques :

Elles peuvent être classés selon :

- l'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques ...).
- leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...).
- leur mode d'action (antimétabolites ou agents alkylants).
- Leurs propriétés physicochimiques et leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques.

Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre [4].

1.1.4 Les médicaments dans l'environnement :

1.1.4.1 Présence des médicaments dans l'environnement :

La présence de molécules pharmaceutiques dans les effluents et les milieux aquatiques a été détectée dès les années 80, mais un certain nombre d'événements récents ont concouru à mettre en lumière la question de leur présence dans notre environnement. L'intérêt pour le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement et la santé humaine de ces molécules s'est ainsi récemment accru. Il est désormais avéré que des molécules pharmaceutiques de classes thérapeutiques variées, sont présentes dans les milieux terrestres et aquatiques, en même temps que d'autres substances chimiques (adjuvants de préparation pharmaceutique, produits d'hygiène personnelle, produits phytosanitaires, plastifiants, retardateurs de flammes, etc.), partout dans le monde.

D'après **HEBERER (2002) [5]**, plus de 80 substances pharmaceutiques ont été mesurées dans les eaux surfaces ou souterraines, et les eaux usées, lors de campagnes d'analyses réalisées tant en Europe que sur les continents nord et sud-américains. Ont détecté la présence de plus de quatre-vingts contaminants organiques dans les eaux de surface, parmi lesquels plusieurs classes de substances pharmaceutiques avec une fréquence significative (antibiotiques, hormones sexuelles) [6].

Tableau III.1: Données de présence dans les effluents de stations d'épuration [7].

Composées	Classes thérapeutique	Concentration mesurées ($\mu\text{g/l}$)
Carbamazépine	Antidépresseur	6,5
Bézafibrate	Hypolipémiant	4,6
Gemfibrozil		1,5
Acide clofibrique		1,6
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	0,2
Terbutaline		0,1
Propranolol	Bêtabloquant	0,3
Metoprolol		22
Iopromide	Agent de contraste	11
Iopamidol		15
Ifosfamide	Anti -néoplasique	29
Aspirine	Analgésique Anti - inflammatoire	54
Paracétamol		6
Naproxène	Anti - inflammatoire non stéroïdiens	2,6
Kétoprofène		0,4
Indométacine		0,6
Ibuprofène		4,6
Diclofénac		2,5

1.1.4.2 Voies de rejet des médicaments 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 d'égout municipaux collectent toutes sortes de produits pharmaceutiques humains (et leurs métabolites) administrés dans les ménages, les hôpitaux et dans les soins aux personnes âgées.

Les médicaments non utilisés qui sont éliminés de façon inappropriée dans les éviers et les toilettes terminent eux aussi dans les eaux d'égout municipaux. Les installations

conventionnelles de traitement des eaux d'égout, y compris les procédés par boues activées, n'éliminent pas complètement les produits pharmaceutiques des eaux usées : les taux d'élimination oscillent entre moins de 20 % et plus de 80 % pour certains produits pharmaceutiques. Ainsi, les résidus sont déversés dans les rivières, les lacs et les nappes souterraines aquifères. De plus, il a été démontré que les installations de fabrication des produits pharmaceutiques déversent des substances actives dans les cours d'eau avoisinants.

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. Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'aquaculture pénètrent directement dans les eaux de surface [8].

1.1.4.3 Les risques liés à la présence des substances pharmaceutiques dans l'environnement :

On peut considérer les principaux risques liés à la pollution des milieux aquatiques suivant deux aspects :

- risque pour les peuplements naturels. Ce type de risque concerne les effets des toxiques sur les écosystèmes. Quelques polluants comme le mercure entrent dans les chaînes alimentaires. Les perturbateurs endocriniens peuvent avoir un impact sur l'équilibre hormonal d'une espèce vivante,
- risque pour la santé humaine liée à la présence de nombreuses substances chimiques et notamment pharmaceutiques [9].

1.1.4.4 Toxicité et impact sur la faune et la flore :

Les études cherchant à démontrer la toxicité des produits pharmaceutiques sur les êtres vivants sont de deux types. Premièrement, des études de létalité (ou toxicité aigüe) durant lesquelles un organisme va être soumis à une concentration croissante de polluants jusqu'à la mort. Le second type correspond à des études d'observation ou de simulation du milieu naturel (toxicité chronique), à des gammes de concentration en produits pharmaceutiques du même ordre de grandeur que les occurrences maximales constatées dans l'environnement.

L'une des caractéristiques des micropolluants organiques et en particulier des perturbateurs endocriniens est que l'addition de plusieurs composés pourrait augmenter de façon exponentielle la toxicité du cocktail complet, autrement dit $1+1 = 3$ ou $+$. Cet effet a

pu être remarqué à plusieurs reprises, en constatant que les faibles concentrations retrouvées dans l'environnement ou utilisées en laboratoire ne pouvaient expliquer à elles seules les perturbations comportementales et/ou hormonales de certains être vivants, sauf à considérer une toxicité conjuguée [2].

Dans notre travail, nous avons étudié trois produits pharmaceutiques : l'Ibuprofène comme un principe actif dans une solution synthétique et le NOUROVIT®, le DIAPHAG® comme des médicaments présents dans l'effluent pharmaceutique. Cette partie sera détaillée dans les chapitres II et III.

1.2 Les effluents pharmaceutiques

1.2.1 Généralités :

L'augmentation de la capacité de fabrication des produits pharmaceutiques a provoqué une augmentation conséquente des effluents pharmaceutiques de l'industrie. Les effluents pharmaceutiques sont un cocktail des concentrations plus élevées d'antibiotiques et de gènes de résistance aux antibiotiques détectés dans l'environnement par rapport aux rejets provenant de sources agricoles, d'eaux usées et d'autres sources humaines [10]. Ils sont généralement riches en matières solubles (sulfates notamment) et en suspension, ainsi qu'en substances organiques toxiques et réfractaires au traitement biologique, notamment des composés aromatiques [11].

1.2.2 Les sources des effluents :

Les résidus pharmaceutiques trouvés dans l'environnement proviennent de diverses sources. Selon l'Académie nationale de pharmacie (2008), il convient de distinguer deux sources de contamination :

Les sources diffuses liées aux populations humaines et animales et les sources ponctuelles à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées et localisées.

1.2.2.1 Les sources diffuses :

Elles comprennent les rejets médicamenteux des Hommes en traitement ambulatoire et des animaux domestiques ainsi que la pollution engendrée par la mise Centre de Stockage des Déchets Ultimes (CSDU) des médicaments non utilisés. Les traitements ambulatoires représentent la plus grande partie de la pollution médicamenteuse humaine ainsi les médicaments non utilisés sont communément disposés par 3 voies différentes par les consommateurs : dans les ordures ménagères, directement dans le réseau des eaux usées ou

dans le meilleur des cas ils sont rapportés à la pharmacie. En effet, l'élimination dans les égouts contribue à la pollution des eaux usées et l'élimination dans les ordures ménagères peut conduire à une pollution du sol et des eaux superficielles en cas de mise en CSDU des ordures via les eaux de ruissellement.

I.2.2.2 Les sources ponctuelles :

Elles sont à l'origine de pollutions plus concentrées mais localisées géographiquement (établissements de soins, industries chimie fine et pharmaceutique, les élevages industriels d'animaux et de poissons). Une étude américaine a analysé régulièrement sur 5 ans les rejets de trois STEP, dont deux étant en partie alimentées par des usines pharmaceutiques. Les résultats ont montré que les pratiques actuelles des industries pharmaceutiques peuvent conduire à des concentrations en médicaments de 100 à 1000 fois supérieures que dans les Eaux Usées Urbaines (EUU) Elles concernent les hôpitaux qui sont considérés comme des sources principales de rejets de résidus médicamenteux et différentes activités de soins spécifiques les composent [12].

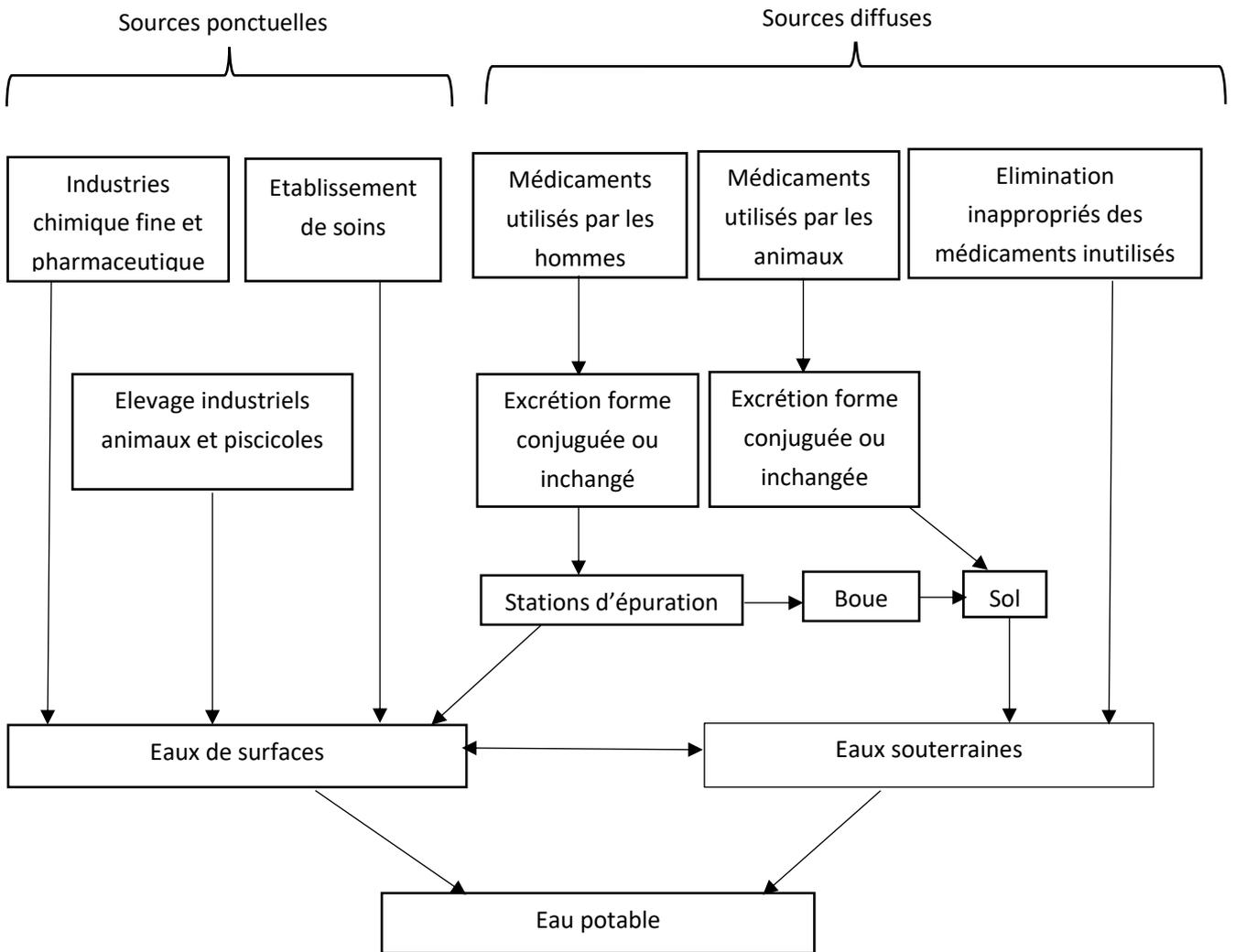


Figure II.1 : Sources de pollution de l'environnement aquatique par les produits pharmaceutiques [13].

1.2.3 L'origine des effluents pharmaceutiques :

1.2.3.1 Les rejets d'origine domestique :

Les effluents domestiques sont une source majeure de produits pharmaceutiques d'origine humaine qui pénètrent dans l'environnement nature [14]. Les médicaments à usage humain, une fois administrés sont absorbés dans la circulation sanguine générale puis sont métabolisés notamment dans le foie et dans les reins et enfin sont excrétés sous forme de métabolites et/ ou molécules mères dans principalement les urines et les fèces et entrent dans les systèmes d'assainissement collectif ou individuel. Quelques études montrent que les médicaments ne sont pas complètement éliminés des effluents liquides urbains. Les boues de

stations d'épuration pouvant concentrer ces molécules et sont parfois valorisés en agriculture et peuvent contaminer les sols [15].

1.2.3.2 Les rejets des établissements de soins :

Ils sont nombreux comme les rejets d'hôpitaux, les rejets des laboratoires d'analyses médicales, et les rejets d'élevages [16].

1.2.3.3 Les rejets d'origine industrielle :

- ***L'industrie chimique fine :***

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits des réactions secondaires et ce malgré les progrès importants réalisés au cours des dernières années pour améliorer les rendements des réactions et utiliser moins de réactifs nocifs. Le suivi de leurs rejets de médicaments qui représentent des sources ponctuelles n'est pas effectué systématiquement car il n'est pas considéré comme créant des pollutions significatives et, de plus, l'analyse est difficile [17].

- ***L'industrie pharmaceutique :***

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination [4].

1.2.4 Les conséquences des rejets d'effluents pharmaceutiques :

Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface. Cet état de fait a donc amené à s'interroger sur l'impact possible des substances médicamenteuses sur les écosystèmes. Impact qui semble confirmé par :

La présence des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines, mais également dans le tissu de poissons ce que pouvant être à l'origine de la féminisation de populations de Poissons.

Plus récemment, l'observation du déclin de populations de vautours au Pakistan, relié à l'exposition indirecte de ces rapaces à un anti-inflammatoire bien connu : le diclofénac.

En conséquence, l'intérêt et le nombre de travaux portant sur ce problème se sont très fortement accrus ces dernières années [18].

1.2.5 Processus de traitement des effluents pharmaceutiques :

Même s'il s'avère impossible d'éliminer la totalité des micropolluants, certains procédés de traitement sont nettement plus efficaces que d'autres pour réduire la concentration d'un large éventail de micropolluants :

1/ Les boues activées sont généralement peu aptes à traiter de manière significative un certain nombre de résidus particulièrement polaires ou peu biodégradables. Cependant, pour des composés biodégradables et/ou pour des composés facilement retenus par la biomasse les procédés biologiques, tels que les boues activées ou la biofiltration, ont montré des fortes réductions de la concentration sortante.

2/ Les procédés physico-chimiques classiques tels que la coagulation, la floculation, les processus de précipitation sont largement inefficaces pour éliminer ce type de contaminants organiques en phase dissout, et pour l'élimination de micropolluants dans l'eau de source.

3/ L'adsorption qui est **l'objet de notre étude** peut être un des principaux facteurs influençant l'élimination des polluants organiques dans les stations d'épuration. Elle pourrait également influencer le rendement d'autres processus tel que la biodégradation. En conséquence, les propriétés d'adsorption des produits pharmaceutiques sont cruciales pour la compréhension de leur sort et de leur l'impact dans l'environnement.

4/ La filtration membranaire tels que les membranes d'osmose inverse (RO) et de nanofiltration (NF) sont des barrières efficaces pour la rétention de micropolluants, tandis que les, membranes de microfiltration et d'ultrafiltration (UF) sont des barrières sélectives pour certains micropolluants avec des propriétés spécifiques.

5/ Les procédés d'oxydation tels que la chloration et l'ozonisation sont efficaces pour réduire les concentrations de plusieurs types de micropolluants, mais l'efficacité d'élimination est

fonction de la structure du contaminant et de la dose de l'oxydant ; Cependant, lors de ces études, la toxicité des produits dérivés possibles de l'oxydation n'est pas évaluée [19].

1.2.6 Les étapes de l'élimination de micropolluant :

Les eaux usées contiennent des matières minérales et organiques en suspension et en solution, ainsi qu'un certain nombre de déchets divers (végétaux, plastiques, ...). L'épuration selon les étapes suivantes consiste à éliminer ces différents éléments de l'eau qui les contient, afin d'obtenir une eau traitée conforme aux normes.

1.2.6.1 Prétraitement :

La première phase du traitement consiste à retenir les déchets grossiers présents dans les eaux, elle comporte successivement :

- un dégrillage avec le passage au travers de grilles à barreaux plus ou moins espacés, nettoyés par des procédés mécaniques.
- éventuellement un tamisage, par passage à travers de tamis à mailles plus ou moins fines.
- Un dessablage-dégraissage qui retient par décantation les sables grossiers (jusqu'à 200 microns) et les matières flottantes par flottation grâce à l'injection de fines bulles [20].

1.2.6.2 Traitement primaire :

Le traitement primaire des eaux usées consiste en une simple décantation des particules en suspension de l'effluent, faisant généralement suite à son dessablage/dégraissage. Des réactifs de précipitation (chlorure ferrique, polymères anioniques dérivés de polyacrylamides) peuvent être ajoutés pour favoriser la décantation. Le piégeage de MES (matières en suspension) permet une élimination des micropolluants organiques hydrophobes, mais le traitement primaire est d'efficacité mineure pour l'élimination des molécules plus hydrophiles comme les médicaments.

1.2.6.3 Traitement secondaire :

Le traitement par procédé biologique est d'usage courant dans le traitement des eaux usées. Procédé a pour but de favoriser le développement de bactéries afin que celles-ci éliminent la matière organique [21]. Elles reposent sur l'utilisation des micro-organismes naturellement présents dans les eaux que l'on concentre dans les bassins d'épuration par floculation ou par fixation sur des supports inertes [20].

1.2.6.4 Traitement tertiaire :

Le traitement tertiaire des eaux usées intervient après le traitement secondaire ou biologique. Il est utilisé pour améliorer les caractéristiques de l'effluent. Selon le niveau de sensibilité du milieu récepteur ou la réutilisation envisagée [9].

1.3 Les minéraux argileux

1.3.1 Définition :

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux allogènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) ou authigènes (anatase, sulfates, etc.).

Il existe plusieurs définitions des argiles, Par exemple, Eslinger & Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicates sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils " pour éviter les confusions [22].

Ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude de l'argile

Pour les raisons suivantes :

- L'abondance dans la nature
- Le comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant qui explique les réactions d'échanges dans le système argile-eau.
- La présence de charges électrique sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations inter foliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère aux argiles les propriétés hydrophiles [23].

I.3.2 Structure et types des minéraux argileux :

I.3.2.1 Structure des minéraux argileux :

L'argile n'est donc pas de la terre, mais de la roche qui se décompose en milliards de particules. Formes planes extrêmement petites, d'environ un micron de long et quelques nanomètres d'épaisseur [24].

Les minéraux argileux appartiennent à la classe des phyllo silicates. Leur structure est constituée d'un empilement de couche octaédrique et couche tétraédrique qui résulte dans la constitution d'un feuillet bidimensionnel. (Figure I.2) [2].

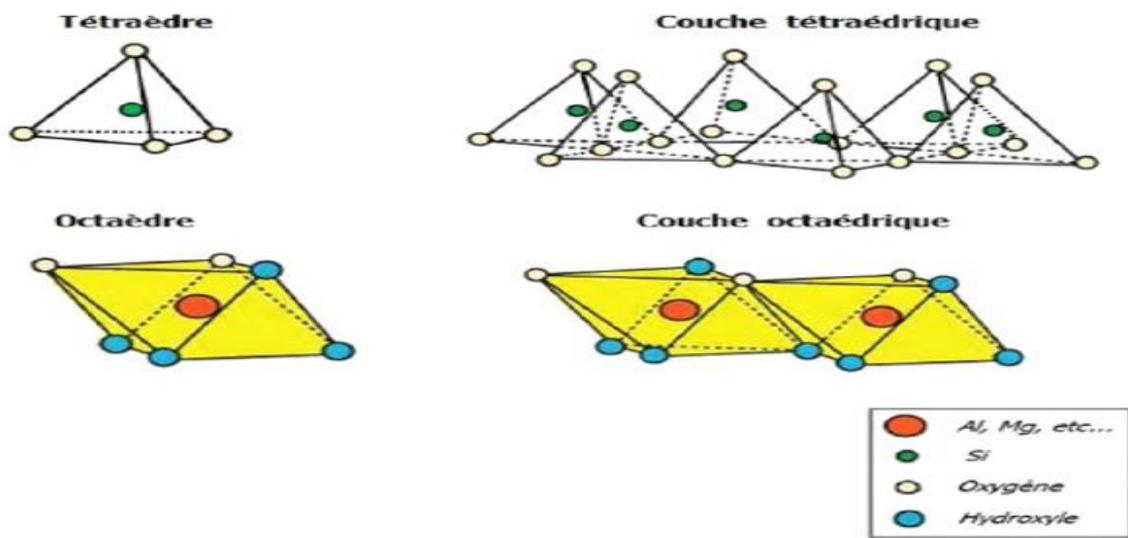


Figure I.2 : Représentation schématique de la couche tétraédrique et octaédrique

L'organisation structurale des phyllo silicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent le sommet des assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités élémentaires se trouvent des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments sont organisés de manière plane pour former des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur de la feuille. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace inter foliaire (Figure I.3) [25].

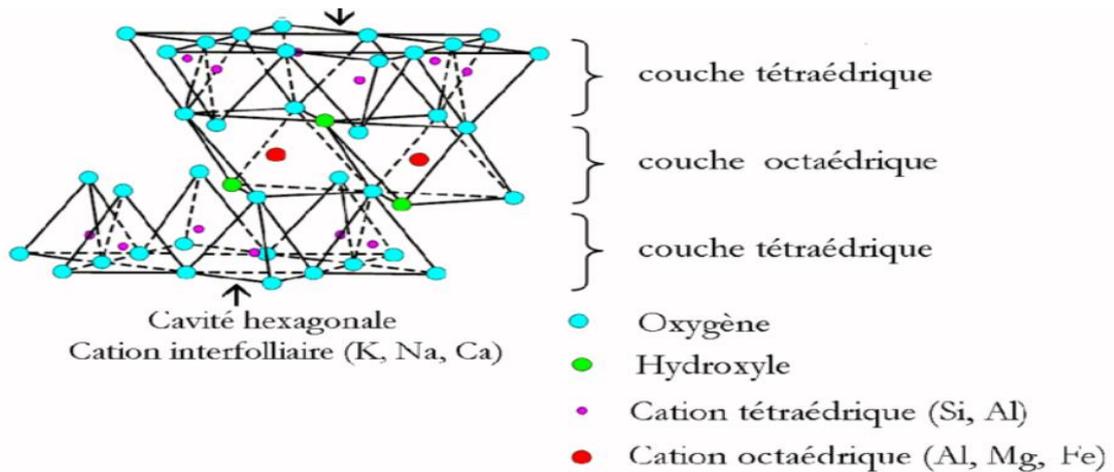


Figure I.3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate 2 :1 (cas d'une smectite).

Contrairement aux couches tétraédriques, les couches octaédriques peuvent distinguer deux Types de phyllo silicates : dioctaédriques et trioctaédriques. [26]. Si les cations sont trivalents (ex. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite **dioctaédrique** (Figure I.4.b). Si les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite **trioctaédrique** (Figure I.4.c) [27].

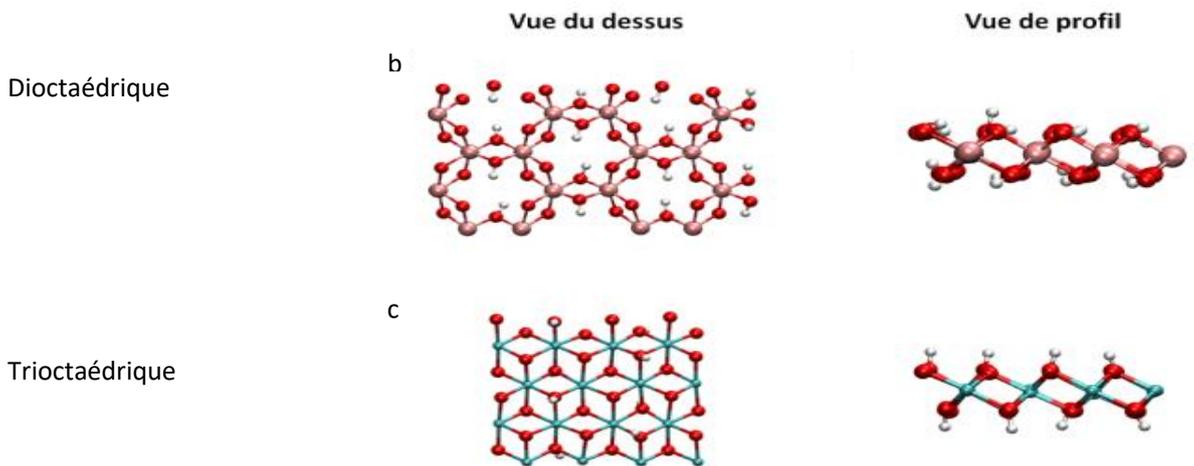


Figure I.4 : Représentation de la différence entre les couches dioctaédriques en b (image du haut) et les couches trioctaédriques en c (ci-dessous).

1.3.2.2 Différents types de minéraux argileux :

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques.

On distingue 4 groupes (Figure I.5) [28] :

- a) Les minéraux à $d = 7 \text{ \AA}$ (TO ou 1 :1) : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique (T) siliceuse et d'une couche octaédrique (O) alumineuse ou magnésienne. Les couches liées par des liaisons hydrogène ont une distance fixe. Le plus important de ce groupe de minéraux est la kaolinite, qui a pour formule Structure $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.
- b) Les minéraux (TOT ou 2 :1) : Le feuillet fortement ou faiblement chargé est constitué de deux couches T tétraédriques siliceuses avec substitutions iso morphiques et d'une couche octaédrique alumineuse (ou magnésienne, ferreuse...) pouvant également être substituée. La distance inter feuillet est soit fixe, soit variable et des cations compensateurs de la charge sont présents dans l'inter feuillet soit K, soit Ca ou Na...respectivement. Par exemple. Vermiculite, smectite et mica.
- c) Les minéraux à $d=14 \text{ \AA}$ (TOTO ou 2 :1 :1) - Le feuillet est constitué par une alternance de structures TOT et d'une couche octaédrique supplémentaire O dans l'espace inter feuillet. Cette couche est de nature gibbsitique [Al (OH)] ou brucitique [Mg (OH)]. Cette couche ne partage pas de sommets (liaisons ioniques) avec les couches tétraédriques des feuillets 2 :1 qui l'entourent mais neutralise les charges du feuillet. Comme le groupe de chlorite [29].

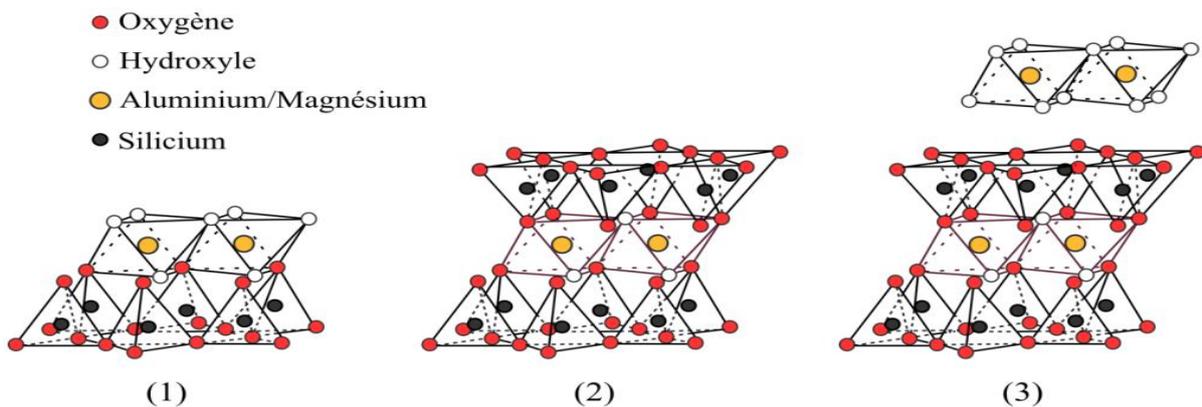


Figure I.5 : Modes d'empilements des couches tétraédriques et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3)

1.3.3 Les applications de l'argile :

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (Figure I.6) :

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci.
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide.
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges [30].

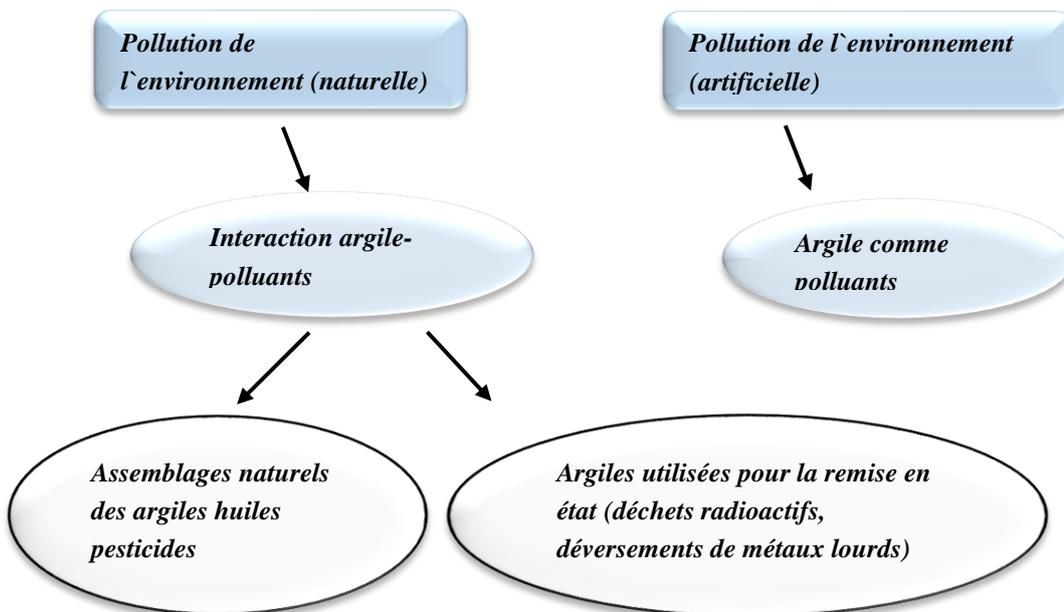


Figure I.6 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organominéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces polluants peuvent être rapidement piégés, mais l'efficacité du processus d'adsorption dépend des propriétés et de la concentration de ces derniers et d'autres facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des argiles [31].

L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy [32].

1.4 Les matériaux mésoporeux

Le mot poreux est dérivé du latin porus et du grec poros, qui signifie passage. La porosité est définie à la fois comme une propriété des milieux poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport volumique sans dimension) [33].

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant des cavités ou des canaux appelés pores. Ils sont caractérisés par leur surface spécifique, qui peut varier de quelques m^2/g à plusieurs centaines, voire milliers de m^2/g , par leur volume poreux, et par la taille de leurs pores [34]. Ces derniers peuvent être ouverts, reliés à l'extérieur du matériau, ou fermés, isolés de l'extérieur (Figure I.7). Le principal avantage des solides poreux est leur grande surface spécifique (ce qui conduit à une activité plus élevée due à une dispersion accrue des sites actifs), leur grande capacité d'adsorption et leur potentiel à induire une sélectivité de réaction (taille ou forme) [35].

Les solides poreux peuvent être divisés en trois catégories selon la taille des pores d'après IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- Matériaux microporeux tels que les zéolithes avec des pores de moins de 2 nm.
- Les mésoporeux tels que MCM avec un diamètre des pores entre 2 et 50 nm
- Matériaux macroporeux, comme le verre poreux, dont les pores Supérieur à 50 nm.

(Figure I.8) [36].

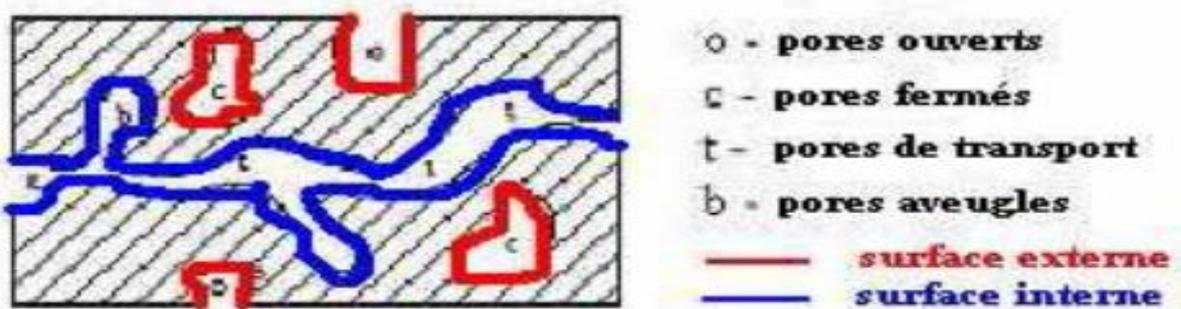


Figure I.7 : La structure du solide poreux

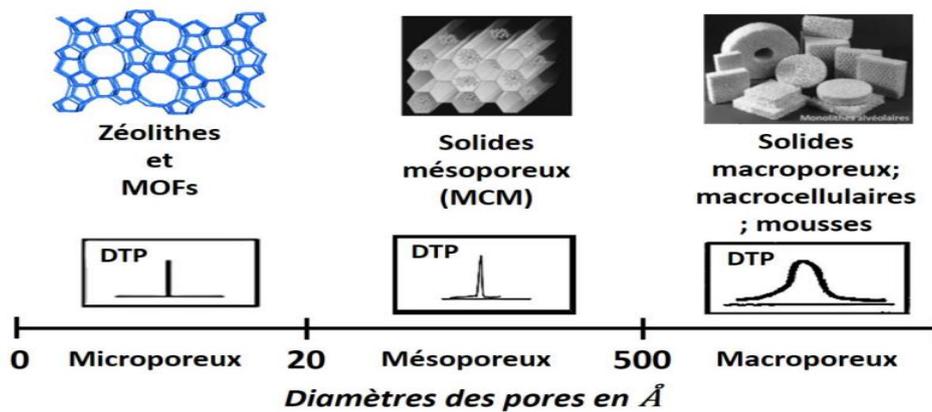


Figure I.8 : Classification des solides poreux selon la taille de leurs pores et leur distribution en tailles de pore (DTP).

1.4.1 Découverte de matériaux mésoporeux :

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1971. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées [37]. Les Slices mésoporeuses sont une famille de matériaux qui découverts au début des années 1990 par des chercheurs de la société Mobil, l'équipe du Dr. Kresge a développé une technique consistant à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactifs selon le procédé sol-gel, puis à éliminer le tensioactif pour créer des pores et font actuellement l'objet de nombreuses études portant sur leur préparation, leur caractérisation et leur application potentielles [38]. Ces matériaux présentant des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique méso structuré du matériau [35].

Récemment une nouvelle classe de silicates mésoporeux appelée M41S a été découverte par la société Mobil Oil en 1992 [39].

Parmi les différents silicates et aluminosilicates que compte cette famille de matériaux, trois ont été l'objet d'une attention particulière : la MCM-41, dont les pores sont arrangés selon un empilement hexagonal ; la MCM-48, qui a une structure cubique, et dont les pores sont constitués de deux réseaux entrelacés ; et la MCM-50, qui présente une phase lamellaire (MCM = Mobil Composition of Matter). La figure I.9 illustre les structures respectives de chacune

d'entre elles. Les silices mésoporeuses de la famille M41S ont généralement des pores de diamètre compris entre 2 et 10 nm, et la charpente silicique est amorphe. [40].

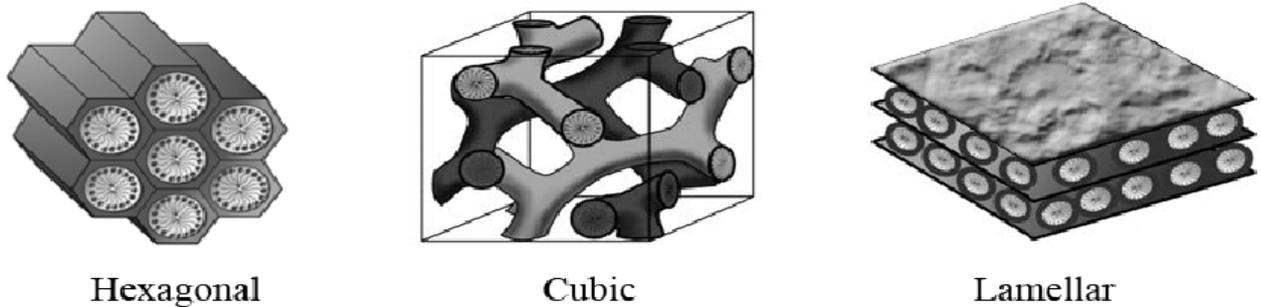


Figure I.9 : Structures des matériaux mésoporeux ordonnés de type M41S : MCM-41 (hexagonal) MCM- (cubique) et MCM-50 (lamellaire).

En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Rapportant la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3. En outre, Zhao et al [41,42].ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs (Figure I.10) [43].



Figure I.10 : Représentation schématique de quelques phases méso structurées de la famille SBA-n

I.4.2 Synthèses des matériaux mésoporeux :

En général, dans la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments principaux sont utilisés :

- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau,
- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS...)
- Un solvant (eau, éthanol...)
- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée [44].

La synthèse peut être schématisée comme suit (Figure I.11) :

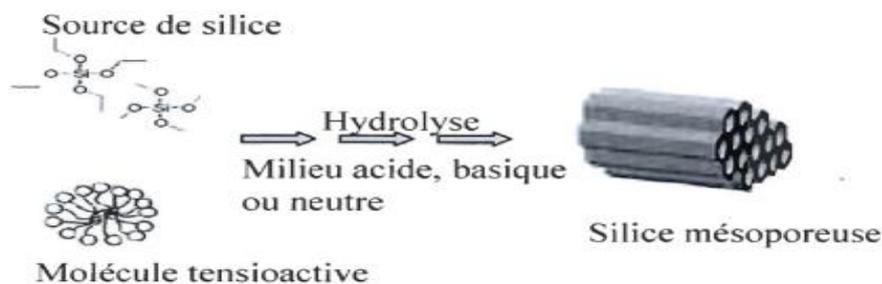


Figure I.11: Schéma représente la synthèse des matériaux mésoporeux

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante [45] :

Les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu : organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe :

- a) la formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) l'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire, ... etc.
- c) la condensation de la phase inorganique. Cependant, pour répondre à certaines applications (adsorption par exemple), ces matériaux doivent être modifiés (fonctionnalisés) en surface afin

de contenir des sites spécifiques d'adsorption. Il existe plusieurs types de fonctionnalisation [46].

I.4.3 Les agents tensioactifs utilisés dans la synthèse des matériaux mésoporeux :

La synthèse des solides mésoporeux organisés est basée sur les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur de silice qui sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions sont dépendantes de la nature du tensioactif [47].

Les tensioactifs, encore appelés surfactants ou agents de surface, sont des molécules naturelles ou synthétiques, constituées de deux parties d'affinité opposée (Figure I.12) :

- une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau), lipophile ou queue apolaire.
- une partie hydrophile (soluble dans l'eau) ou tête polaire.

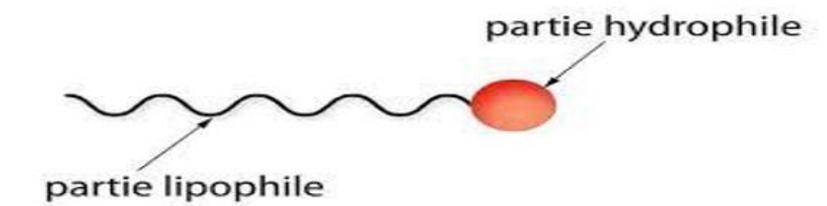


Figure I.12 : représentation schématique d'un tensioactif

Cette double polarité confère à ces substances dites amphiphiles la capacité de s'adsorber aux surfaces ou aux interfaces et ainsi d'abaisser la tension superficielle entre deux milieux non miscibles [43]. Ces substances s'auto-organisent selon différentes structures en fonction de leur concentration dans l'eau, comme par exemple sous forme de micelles. Ces assemblages sont appelés Systèmes Moléculaires Organisés (SMO) et les liaisons mises en jeu sont de type Van der Waals, hydrogène ou électrostatique en fonction de la nature du tensioactif [48].

I.4.4 Les différents types de tensioactif :

On peut classer les tensioactifs en quatre classes principales, selon la charge de la partie hydrophile. (Figure I.13) [49] :

- Les tensioactifs dits anioniques : portent une charge négative sur la partie hydrophile, tels les carboxylates, sulfonâtes, sulfates, etc. Ces tensioactifs ont souvent une Affinité pour les surfaces polaires et sont utilisés comme détergents, dispersants, agents moussants.... Par contre, ils peuvent être irritants pour la peau [50].
- Les tensioactifs cationiques : sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium [51].
- Les tensioactifs zwitterioniques : ou amphotères comportent à la fois un groupement anionique et un groupement cationique, lesquels se neutralisent au point isoélectrique. En conséquence, suivant le pH du milieu où ils se trouvent, ils libèrent un ion positif ou un ion négatif :
 - ✓ pH basique, ils se comportent comme des tensioactifs anioniques.
 - ✓ pH acide, ils se comportent comme des tensioactifs cationiques [52].

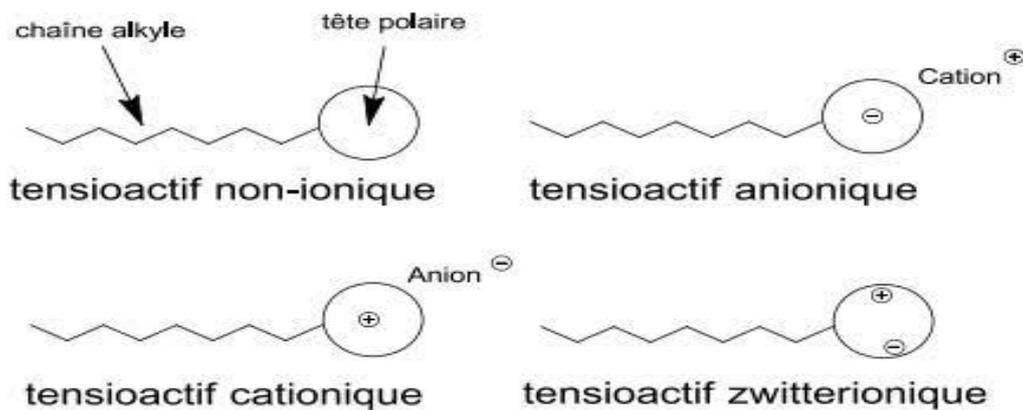


Figure I.13 : présentation de différent type des tensioactifs

I.4.5 Concentration Micellaire Critique (CMC) :

En milieu aqueux et à faible concentration, les tensioactifs s'adsorbent à l'interface air-eau d'un liquide pour former un film mono moléculaire compact et diminuent l'énergie libre interfaciale. Les molécules s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs selon la loi de Gibbs. Au-delà d'une concentration précise appelée concentration micellaire critique (CMC) [51].

La CMC est la concentration au-dessus de laquelle l'interface est saturée et une partie des molécules de tensioactif se rassemblent sous forme d'agrégats appelés micelles, mesurant entre 0,001 et 1 μ m. Au-delà, la tension de surface n'est plus modifiée, même à des concentrations nettement supérieures à la CMC. La valeur de la CMC à une température donnée est caractéristique de la structure d'un tensioactif, elle peut être affectée par la température de la solution et par la présence d'électrolytes ou de composés organiques (Figure I.14) [53].

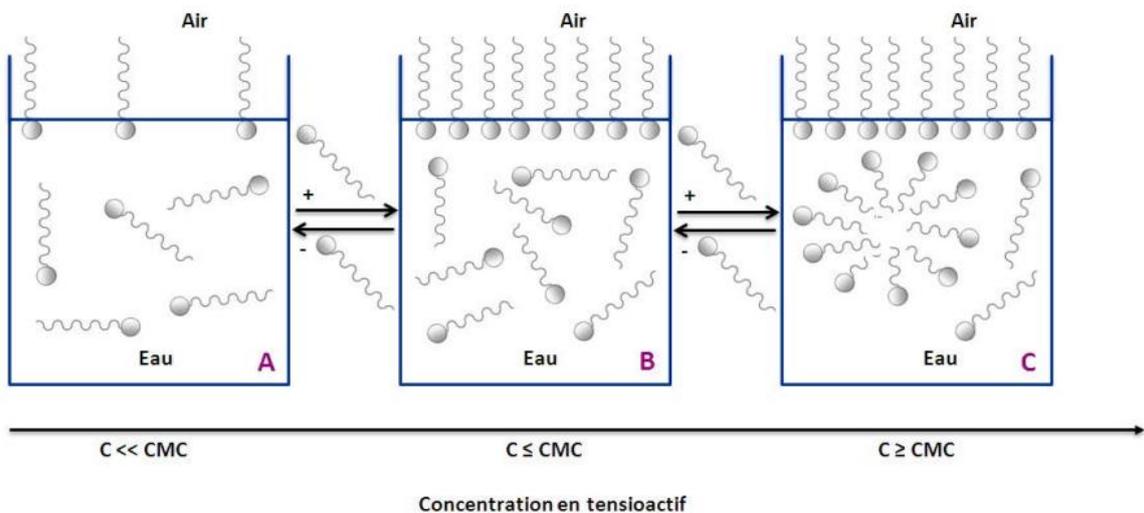


Figure I.14 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration.

CMC est une caractéristique propre à chaque tensioactif et dépend de la température, PH, force ionique, concentration et de la présence éventuelle d'additifs dans le système tensioactif-eau [52]. L'architecture d'une micelle en milieu aqueux est telle qu'à l'intérieur se trouvent les chaînes hydrophobes, alors que les parties hydrophiles sont localisées à la surface en contact avec l'eau. En milieu organique, l'architecture s'inverse et les micelles formées sont appelées "micelles inverses". [54], La figure I.15 illustre quelques structures de micelles obtenues en solution aqueuse en A et la micelle inverse en B.

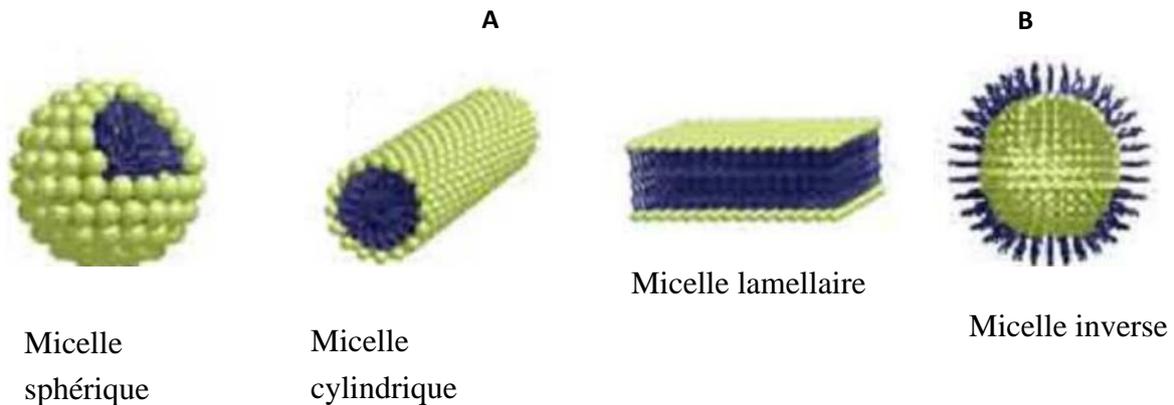


Figure I.15 : Quelques structures de micelles obtenues en solution aqueuse en A et la micelle inverse en B.

La synthèse des matériaux mésoporeux à partir des argiles et des sources naturelles de silice a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche durant les dernières années. Plusieurs synthèses ont été réalisées en utilisant différents surfactants entre autre le pluronic L35 qui était l'objet d'étude dans les travaux de Slatni et al [55], et plus récemment à partir de précurseurs de silice issus de gisements minéraux naturels, de biomasse ou de résidus industriels disponibles dans les travaux de Oliveira et al. [56].

1.5 La phénomène d'adsorption :

1.5.1 Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique (Figure I.16) [57].

On appelle généralement « adsorbat » l'entité chimique qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [58].

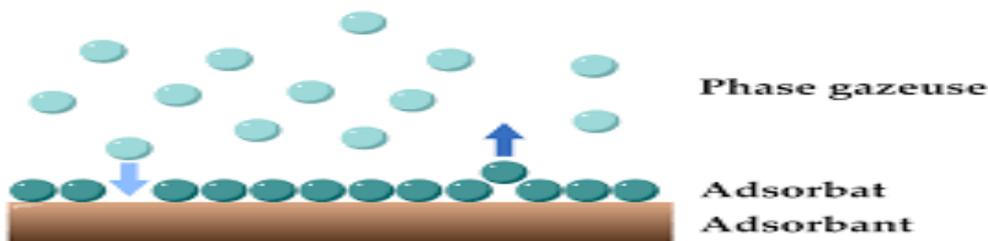


Figure I.16 : Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique ou « physisorption » et l'adsorption chimique ou « chimisorption ». (Tableau I.2) (Figure I.17).

Tableau I.2 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique.

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaison	physique : Wan der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lent, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorptions	Facile	Difficile
Couche formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouche

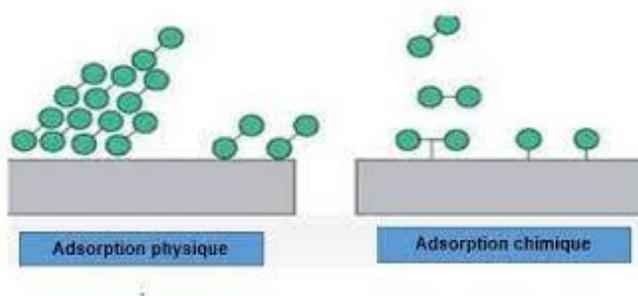


Figure I.17 : Les types d'adsorption

I.5.2 Mécanisme d'adsorption :

Les matériaux adsorbants disposent de larges surfaces spécifiques, généralement développées sur des matériaux poreux. Au cours de l'adsorption d'une espèce chimique, le transfert de la phase liquide vers la phase solide se déroule en plusieurs étapes (Figure I.18) :

1- Le transfert externe : correspond à la migration du polluant présent dans la solution vers la surface externe des particules.

2 - Le transfert interne : concerne le fluide contenu dans les pores.

3 - La diffusion de surface : correspond au transport des polluants le long des surfaces des pores. Cette dernière dépend essentiellement des fonctions chimiques de surface présentes sur l'adsorbant [59].

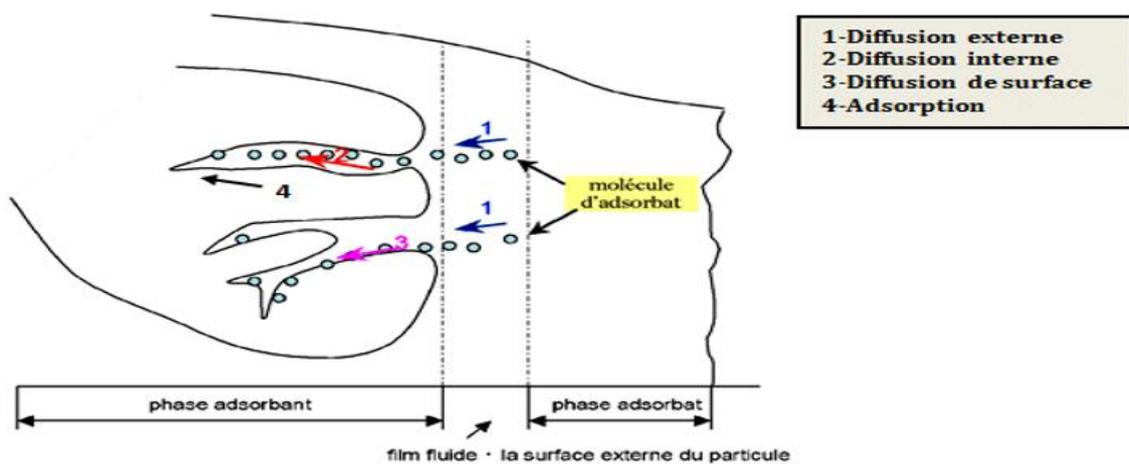


Figure I.18 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.

1.5.3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants [60] :

➤ ***Structure des adsorbants***

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

➤ ***Influence de l'adsorbat***

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [59].

➤ ***Influence du pH***

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations .

➤ ***Influence de la température***

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [61].

➤ ***La nature physico-chimique de la surface :***

La présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc. conditionnera la nature des liaisons adsorbant/adsorbat.

➤ ***La taille et la forme des particules :***

Des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant et augmente la surface du contact avec le polluant [62].

1.5.4 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes sont caractéristiques du système adsorbat-adsorbant considéré. Brunauer les a classés en cinq types (Figure I.19) suivant leur allure :

- Les isothermes de type I sont spécifiques d'une adsorption en simple couche. C'est le cas généralement des adsorbants microporeux où une monocouche suffit à saturer les micropores.
- Les isothermes de type II concernent les adsorptions multicouches dans le cas des adsorbants à structure dispersée où un phénomène de condensation capillaire survient avant la saturation complète des pores.
- Les isothermes de type III sont semblables aux types II, seules diffèrent les forces des interactions adsorbat-adsorbant (moins fortes) et entre adsorbats (plus fortes).
- Les isothermes de type IV sont caractéristiques de la formation de deux couches d'adsorbat qui peuvent être sur une surface plane ou parois de pores aux diamètres élevés.
- Enfin les types V sont similaires des types I à la différence que les interactions entre adsorbats sont plus importantes [63] .

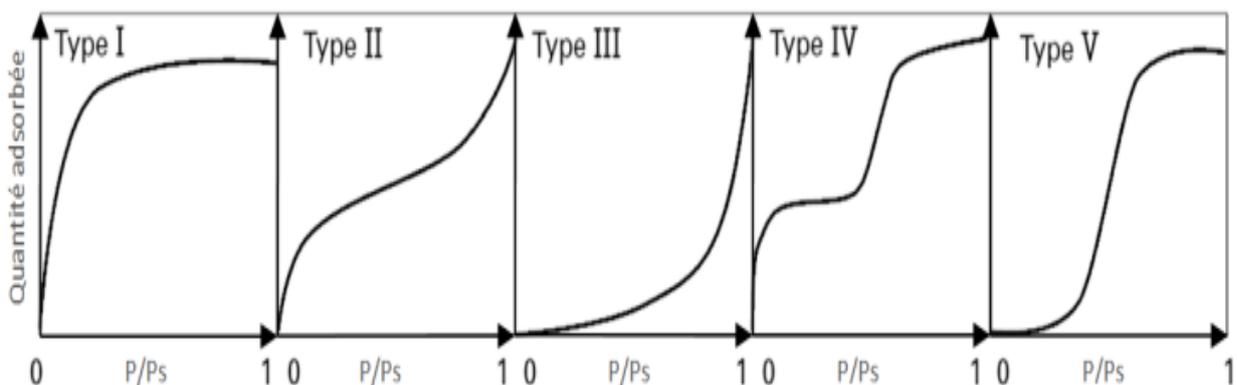


Figure I.19: Classification de Brunauer des isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Chapitre 1 :

- [1]. Kalyva, M. (2007). Fate of pharmaceuticals in the environment . Mémoire de Master , Umeå.
- [2]. Hiebault, T. (2015). L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions -organo-minérales : Processus et Applications environnementales . Thèse de Doctorat , Orléans.
- [3]. Thibault, V. (2017). Conception d'un outil d'évaluation de l'acceptabilité des médicaments,. Thèse de Doctorat , Paris.
- [4]. Bocaly, M. (2010).) Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques . Synthèse documentaire , Paris.
- [5]. Heberer, T. 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5-17.
- [6]. Garric, J., & al. (2005). Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : que savons nous? . *Water Science* , 307-330.
- [7]. Togola, A., & al. (2008). Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire -Bretagne . Rapport final .BRGM/RP-55578-FR. 51p .
- [8]. Andreas, F. (2014).) Les produits pharmaceutiques dans l'environnement – perspective à l'échelle mondiale Présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICM . Projet de recherche .
- [9]. Ailghardashi, A. (2007). composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines,. Thèse de Doctorat, Téhéran.
- [10]. Kotwani, A. (2021). Pharmaceutical effluent :a critical link in the interconnected ecosystem promoting antimicrobial resistance. *Environmental Science and Pollution Research*.
- [11]. Lefebvre, O. (2005). Application des micro-organismes halophiles au traitement des effluents industriels hypersalins . Thèse de Doctorat , Montpellier.
- [12]. Hamon, P. (n.d.). Traitement des effluents d'un service d'oncologie par bioréacteur à membranes : faisabilité d'acclimatation et gain apporté sur l'élimination de molécules médicamenteuses. Thèse de Doctorat , Marseille.

- [13]. Ouartsi, N. (2018). Biodégradation du diaphag à l'aide d'un biolaveur à cellules fixées .
Thèse de Doctorat, Annabe .
- [14]. Togola. (2017). Etat de la contamination des eaux usees, eaux superficielles et eaux
souterraines par les substances pharmaceutiques. Environ Risque Sante , 7-14.
- [15]. Emilie , A. (2005). PHarmaceutical drugs in the environment . Association Scientifique
Europeenne pour l'Eau et la Sante , 27-34.
- [16]. Corvaisier, N. (2000). Les substances medicamenthes rejetees dans les eaux usees
urbaines . Office international de l'eau.
- [17]. Médicaments et environnement .Académie nationale de Pharmacie.www.acadpharm.org.
- [18]. Phlippe, J. (2010). Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu
récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau
douce. Thèse de Doctorat , Lorraine.
- [19]. Luis, F., & al. (2019). Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents
contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de
ses principaux métabolites sur le procédé. Thèse de Doctorat , Toulouse.
- [20]. SADOWSKI, A. (2002). Traitement des eaux usees urbaines . Lyonnais des eaux .
- [21]. Aminot, Y. (2013). Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la
Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV. Thèse de
Doctorat , Bordeaux.
- [22]. Qlihaa, A. (2016). Physico-chemicalcharacterization of a morrocan clay. Materials
Environnemental ,7, 1741-1750.
- [23]. Boukhoutta , L., & all. (2016). Caractérisation des eaux usées urbaines de la valle de m'zab
et élimination de leur pollution a l'aide de matériaux a base d'argile , Mémoire de Master
,Ghardaia .

- [24]. Allegre, G. (2012). les silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique une pratique coutumière ancienne relayée dans la médecine moderne . Thèse de Doctorat , Paris .
- [25]. Nevila, J . (2003). Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité . Thèse de Doctorat , Orléans.
- [26]. Bougdah , N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite . . Mémoire de Magister , Skikda.
- [27]. Laurent , C . (2011). Hylosilicates des sols : de l'identification a la quantification. Thèse de Doctorat , Poitiers.
- [28]. Henifi , A. (2010). Elaboration de matériaux à base d'argiles, caractérisation, et application a l'élimination des polluants organiques . Thèse de Doctorat , Oran .
- [29]. Duc, M. (2020). les argiles dans la genie civil : pathologies et proprietes remarquables . Thèse de Doctorat , Paris .
- [30]. Ibn Ghazala, M. (2009). Synthèse des complexes organo et inorgano pyrophyllite.et leur application dans le traitement des eaux chargée en métaux lourd . Thèse de Doctorat , Agdal.
- [31]. Meroufel , B. (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : kaolin, racines de calotropis procera et noyaux de dattes . Thèse de Doctorat , Lorraine.
- [32]. Zahaf , F. (2016). Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants . . Thèse de Doctorat , Mascara
- [33]. Geraud, E. (2006). Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses . Thèse de Doctorat , Clermont-Ferrand .
- [34]. Buchwalter, P. (2013). Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés . Thèse de Doctorat , Stasbourg .
- [35]. Charmot, A. (2006). Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mesostructures organisées , caractérisation et activité catalytique . Thèse de Doctorat Poitiers .
- [36]. Benamor, T. (2011). Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée . Thèse de Doctorat , Strasbourg.

Références bibliographique

- [37]. Itre, S. s. (2007). Ingénierie moléculaire de surface appliquée à la conception de catalyseurs hétérogènes bio-inspirés. Thèse de Doctorat , Lyon .
- [38]. Belmoujahid, Y. (2014). Matériaux mésoporeux pour l'isolation thermique . Thèse de Doctorat , Strasbourg .
- [39]. LEON, V. (2006). Etude de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées . Thèse de Doctorat , Orleans .
- [40]. Karatas, B. U., & al. (2017). New In(Oi Pr)₃-MCM-41 heterogeneous catalyst in MPV reductions of unsaturated carbonyl compounds: effect of mesoporous SBA-15 and MCM-41 as supporting surfaces on catalytic activity of In(Oi Pr). *Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 85-94.
- [41]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. 1998.
- [42]. 279, 548. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.
- [43]. Karaki, M. (2013). Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : synthèse, caractérisation, Etude des propriétés catalytiques . Thèse de Doctorat , Liban et Strasbourg .
- [44]. Geurba, H. (2014). Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux mésoporeux de type SBA-15 à propriétés texturales et structurales contrôlées . Application dans la réaction d'oxydation totale de CO et d'époxydation d'éthylène . Thèse de Doctorat , Setif .
- [45]. Amarouche, C . (2020). Synthèse d'un solide mésoporeux application en adsorption . Mémoire de Master, Boumerdes.
- [46]. Bouyahia, F. (2013). Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-48 application à l'adsorption d'un polluant organique . Mémoire de Magister , Oran .
- [47]. Rabih,S. (2008). Adsorption et désorption d'ions phosphate et nitrate par des matériaux mésoporeux à base de silice fonctionnalisés avec des groupements ammonium . Thèse de Doctorat , Québec.
- [48]. Ludot, C. (2013). développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique . Thèse de Doctorat , raïmes.

- [49]. Sefha, F. (2017). Synthèse enzymatique d'un tensioactif non ionique de type sucroester par la lipase de ricinus communis . . Thèse de Doctorat , Médea .
- [50]. Sadou, M. (2019). Caractérisation et propriétés catalytiques des matériaux mésoporeux de type MCMet SBA dans la réduction des composés carbonylés . Thèse de Doctorat , Alger .
- [51]. Huiling, I. (2016). Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre . Thèse de Doctorat , Compiègne.
- [52]. Dauvergne, M.(2010). Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2d sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires. . Thèse de Doctorat , Avignon.
- [53]. Laaz, I. (2016). Synthèses et modifications des matériaux mésoporeux : application à l'adsorption des colorants . Thèse de Doctorat , Oran .
- [54]. Camille. (2013). Développement de methodologies de synthese de tensioactifs glycosidiques a partir de biomasse lignocellulosique .Thèse de Doctorat , reims.
- [55]. Slatni, I., El Berrichi , F., Duplay , J., & al. (2020). Mesoporous silica synthesized from natural local kaolin as an effective adsorbent for removing of Acid Red 337 and its application in the treatment of real industrial textile. Environ Sci Pollut Res.
- [56] Oliveira.A.N & al. (2023). Valorization of silica-based residues for the synthesis of ordered. mesoporous silicas and their applications. Microporous and Mesoporous Materials.
- [57]. Bongur, R. (2010). Encapsulation de molécules organiques au sein de silices mésoporeuses . Thèse de Doctorat , Strasbourg .
- [58]. Radjai, M. (2014). Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux . Mémoire de Magister, Setif .
- [59]. Zeghache, H. (2019). Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif» . Thèse de Doctorat , Oum-El Bouaghi.
- [60]. Medjdoul, F., (2018). Abattement des concentrations en sels d'alumine dans les eaux traitées de la station SEAAL du barrage de TAKSEBT par des procédés d'adsorption . Mémoire de Master , Tizi-Ouzou.

[61]. Bentahar, Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Thèse de Doctorat , Maroc.

[62]. Bakhtiar, A. (2022). Elaboration des photocatalyseurs hétérogènes à base d'argile pour la dégradation des contaminants organiques en solution aqueuse . Thèse de Doctorat , Lille.

[63]. Choukcho Brahem, S. (2004) . Etude de l'adsorption du phénol par le charbon du bois brut et activé . Mémoire de mgister , Tiaret .

Chapitre II :
Techniques et procédés
Expérimentaux

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés. La première partie consiste à la présentation des matériaux choisis pour notre étude qui sont le kaolin de Djebel Debbagh « DD3 », la zéolithe naturelle de Tinebdar de Bejaia et l'attapulгите « palygorskite » de Batna, et à la description des procédés expérimentaux dans leur préparation et dans la synthèse des matériaux mésoporeux. La deuxième partie est consacrée à l'étude des techniques d'analyse et de caractérisation, en l'occurrence la diffraction des rayons X (DRX), et la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi la spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-Visible). La troisième partie de ce chapitre présente les différents modes opératoires physico-chimiques des effluents pharmaceutiques avant et après traitement par adsorption.

II.1 Choix des Matériaux :

II.1.1 Le kaolin de Djebel Debbagh DD3 :

Le kaolin de Djebel Debbagh (Guelma), ou kaolin DD3 est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées [1].

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silicoalumineux phylliteux, avec la montmorillonite, les illites et micas, les polygroslyte. La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ ou l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot n H_2O$ (avec $n = 4$) [2]. (Figure II.1)

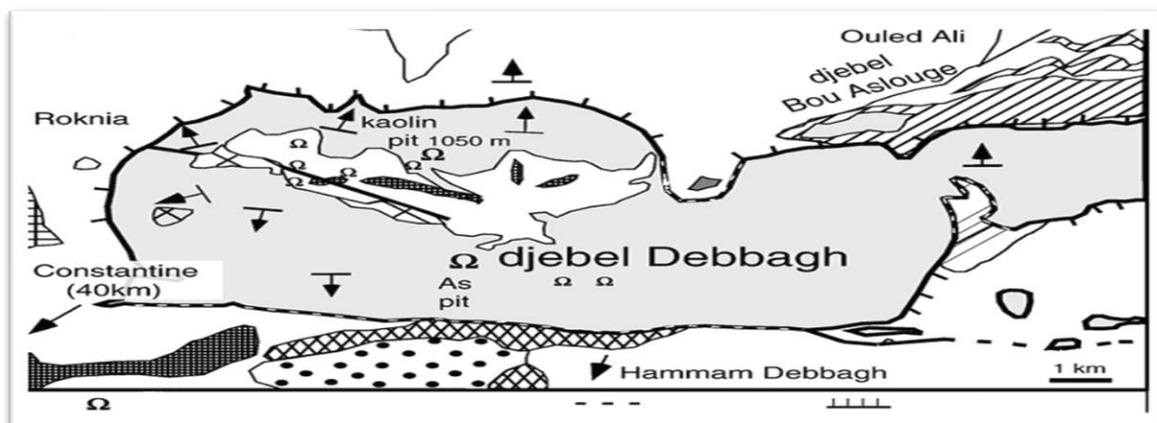


Figure II.1 : Localisation de kaolins de Djebel Debbagh

II.1.2 L'attapulgite du Ghoufi (Batna) :

L'attapulgite étudiée a été prélevée dans une couche sédimentaire lenticulaire subhorizontale du Lutétien (Éocène), qui fait partie des formations constituant le cœur du synclinal de Ghassira, près des balcons d'El Ghouf (35°03'29" N, 6°10'07" E), variant en épaisseur de 1 à 5 m et plusieurs centaines de mètres Longueur. (Figure II.2).

Les attapulgites sont des silicates, du groupe des phyllosilicates hydratés fibreux. Ce sont des minéraux argileux magnésiens qui se présentent le plus souvent en fibres de 1 à 3 microns de long et dont l'importante surface spécifique (100 à 400 m²/g) se traduit par une grande capacité d'absorption et d'adsorption [3]. A cause de ces propriétés physicochimique l'attapulgite est utilisé dans différents secteur pharmaceutique.



Figure II.2 : Les balcons du Ghoufi.

II.1.3 La zéolithe naturelle étudiée vient de gisement de tuf de Tinebdar Béjaia :

Le gisement de tuf est situé sur le territoire de la commune de Tinebdar, daïra de Sidi Aich, wilaya de Bejaia. Il est localisé sur la rive Gauche (Ouest) d'oued Remila, soit à 1700 m de la piste au Nord de la route nationale RN 26 reliant EL Kseur à sidi Aich (Figure II.3) :



Figure II.3 : Extrait de la carte géologique de la région de Sidi Aich.

II.2 Préparation des matériaux :

II.2.1 Traitement préliminaire :

Le traitement de l'argile naturelle (DD3, attapulgite) et zéolithe naturelle consiste à les débarrasser de toutes les impuretés apparentes. Les argiles ont subi les opérations unitaires préliminaires suivantes (Figure II.4) :

1. Concassage des morceaux des argiles par un mortier.
2. Broyage des argiles étudiées.
3. Séchage à l'air libre.
4. Tamisage de la poudre d'argile (tamis de 0,02mm).



Figure II.4 : L'argile avant et après traitement préliminaire.

II.2.2 Activation de l'argile par HCl :

II.2.2.1 Principe :

L'activation est un processus qui consiste à améliorer la structure poreuse, la surface spécifique et la capacité d'adsorption de ces matériaux naturels, par un traitement thermique ou chimique. Dans l'activation chimique, le carbonate de sodium ou des acides forts tels que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont généralement utilisés [4].

II.2.2.2 Protocole de l'activation des matériaux (argiles et zéolithe) :

Dans notre étude, l'activation consiste à mettre une masse d'argile ou de zéolithe naturelle (**DD3, attapulgite ou zéolithe**) dans l'acide chlorhydrique 6M pendant 2 heures d'agitation à une température de 80°C (Figure II.5). Ensuite l'argile est filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer toute trace de l'acide, puis séchée à l'air libre pendant 24 heures et enfin broyée pour avoir des particules très fines (Tableau II.1), et la conserver de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation.

Tableau II.1 : les argiles DD3 et l'attapulgite avant et après l'activation.

Argile	Argile calcinée	Argile après l'activation
DD3		
Attapulgite		

Les étapes d'activation des matériaux sont illustrées dans le schéma suivant (Figure II.5)

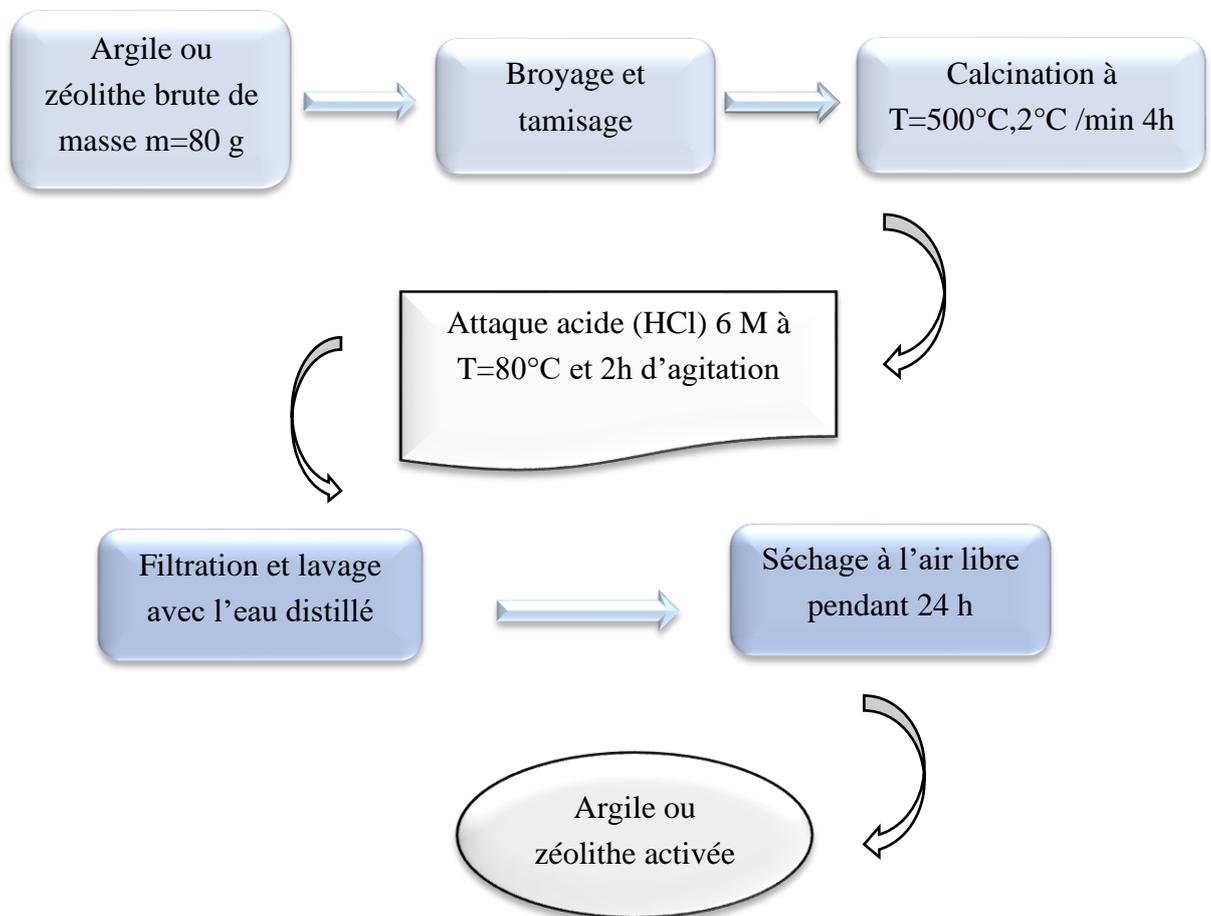


Figure II.5 : Le processus d'activation

II.2.3 Synthèses des matériaux mésoporeux :

Le pluronic P123 de formule $(OE)_{20}-(OP)_{70}-(OE)_{20}$ (OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène), est additionné à une solution d'acide chlorhydrique (au-dessous du point isoélectrique de la silice $pH=2$). Le mélange est mis sous agitation à température $T=40^{\circ}C$. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le matériau activé (DD3, attapulgite et zéolithe).

Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à $100^{\circ}C$. Le solide est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée sous air à température ambiante.

Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, l'argile mésoporeuse ou la zéolithe mésoporeuse est calcinée sous air à 500 °C avec une montée en température de 2°C/min et un palier de 6 heures à 500°C (Figure II.6).



a) Solution de HCl+ P123



b) Agitation de la solution + argile ou zéolithe pendant 24 h



c) Autoclaves en Téflon dans l'étuve



e) Calcination de l'argile dans un four



d) Filtration de l'argile

Figure II.6 : Protocole de synthèse des matériaux mésoporeux.



Figure II.7 : Matériaux mésoporeux.

II.3 Techniques de caractérisation des matériaux :

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La technique de diffraction de rayon X est un outil pour déterminer la nature cristallographique des solides, la taille de cristallites, les paramètres de maille, et la présence de micro distorsions. Toutes ces informations peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon.

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayon X monochromatique à un échantillon solide. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance inter-réticulaire (d_{hkl}), d'où la loi de Bragg [5] (Figure II.8) :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{équation II.1})$$

d : distance entre deux plans d'indice de Miller

λ [nm] : longueur d'onde monochromatique

n : ordre de diffraction.

d_{hkl} [nm]: distance inter réticulaire des plans .

θ [°]: angle de diffraction .

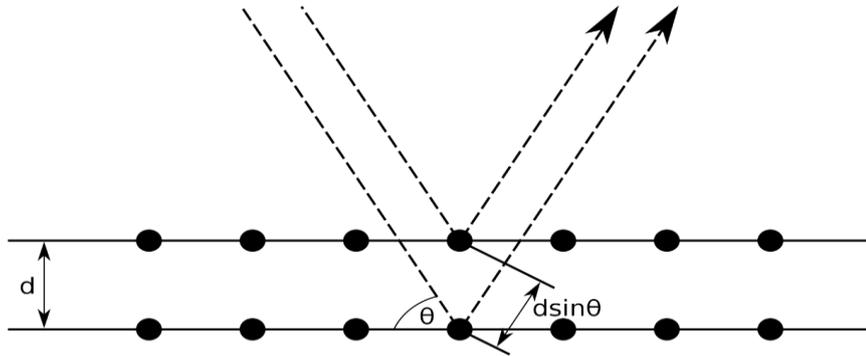


Figure II.8 : Illustration de la loi de Bragg.

La diffraction des rayons X aux grands angles a été réalisée pour les argiles (DD3 et attapulgite) et la zéolithe naturelle en utilisant deux méthodes :

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées :

-La première méthode, dite méthode des poudre, consiste à analyser une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.

-La deuxième méthode consiste à analyser la fraction argileuse (fraction inférieure à $2\mu\text{m}$) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés. Les mesures de diffraction X ont été effectuées sur la roche totale (matériau global) et sur la fraction extraite de granulométrie inférieure à $2\mu\text{m}$, soit en lame normale, soit après chauffage pendant 4 h à 490°C , après traitement à l'hydrazine, et après traitement à l'éthylène-glycol.

L'identification des phases prédominantes du minéral argileux des analyses diffractométrique de Rayon X des argiles et la zéolithe aux grands angles a été réalisée en France à l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (modèle D5000), en mode $\theta / 2\theta$ (Balayage de 3 à 15° ou 3° à 30° , par pas de $0,02^\circ$ d'une durée 1s, équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ($40 \text{ kV} - 30\text{mA}$)

Par ailleurs, les matériaux mésoporeux synthétisés à partir des argiles et de la zéolithe ont été analysées à Laghouat à l'aide d'un diffractogramme à rayons X du type 3rd génération EMPYREAN, Malvern Panalytical équipé d'une anticathode du type $K\alpha$ de cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) à $30 \text{ mA/ } 40 \text{ kV}$ sous atmosphère ambiante. Les enregistrements sont réalisés dans un domaine angulaire 2θ variant de 0.2 à 5 degrés avec une vitesse de balayage de $0.0130^\circ\text{min}^{-1}$ (Figure II.9).

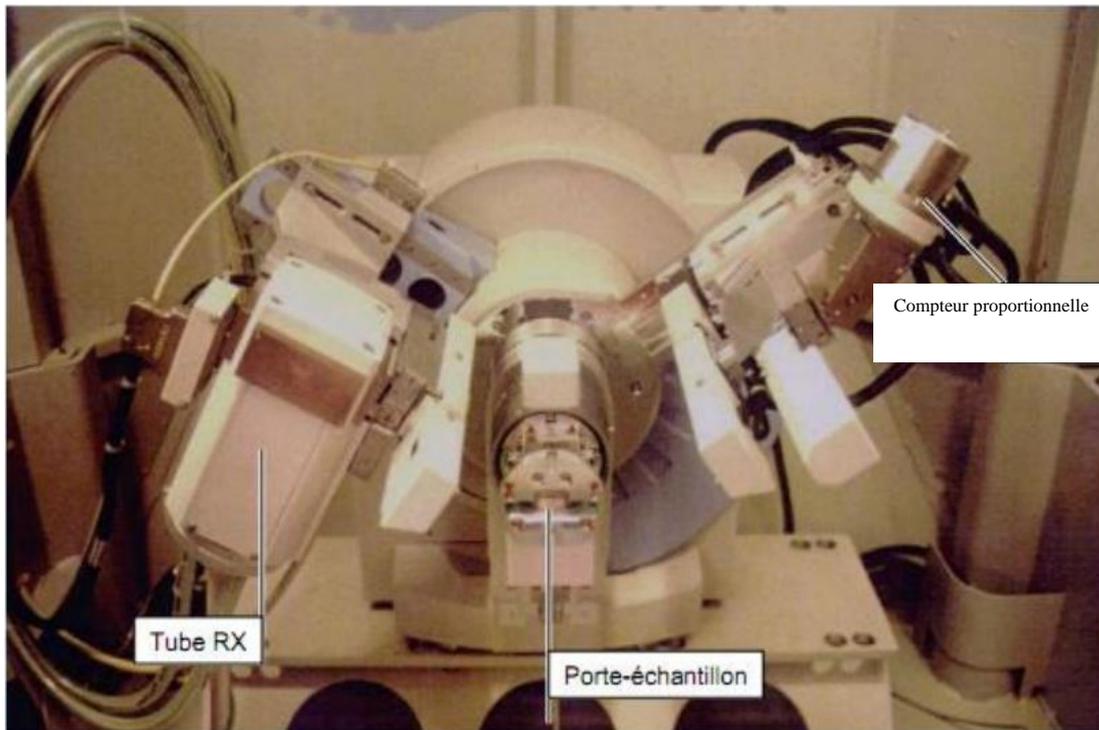


Figure II.9 : Appareil de diffraction des rayons X

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour scanning electron microscope) est un instrument polyvalent, qui permet d'observer toute sorte d'échantillons avec un fort grossissement et une grande profondeur de champ (Effet relief).

Le faisceau d'électrons incidents est balayé à la surface de l'échantillon à l'aide de bobines magnétique parcourues par un courant électrique variable. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon va émettre de nouveaux électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons Auger) et des rayons X, qui vont être captés par des détecteurs spécifiques disposés autour de l'échantillon.

Les électrons secondaires proviennent des couches superficielles de l'échantillon et permettent d'obtenir des images caractéristiques de sa surface (contour, morphologie, etc.)
- les électrons rétrodiffusés, qui sont sensibles à la nature des atomes qui constituent l'échantillon, permettent de distinguer sur les images des zones de composition chimique différente.

- les électrons Auger permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon ;
- les rayons X (ou photons X) permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon (microanalyse X) (Figure II.10).

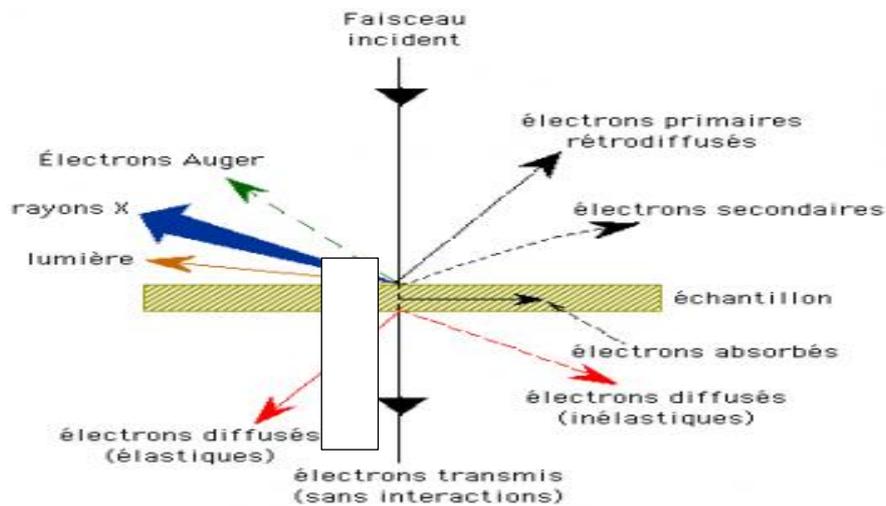


Figure II.10 : Microscope électronique à balayage.

Ainsi, le microscope électronique à balayage peut être utilisé à la fois pour faire une image de la topographie de l'échantillon avec un grossissement pouvant atteindre plusieurs millions de fois (caractérisation morphologique) et pour déterminer la nature des atomes constituant l'échantillon (caractérisation chimique) [6].

Les morphologies de nos argiles et la zéolithe à l'état brut et activé ont été examinées en utilisant une microscopie électronique de balayage, Mode JOEL JSM 6390 LU au laboratoire de DRX et MEB de l'université de Biskra (Figure II.11)



Figure II.11 : La microscopie électronique à balayage (MEB) de Biskra.

II.3.3 La spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 200 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm [7].

Cette méthode est basée sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Son principe repose sur la loi de Beer Lambert (équation II.2) qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. En effet, si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de Concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (Figure II.12) [8].

$$A = \epsilon.C.l = \log \frac{I}{I_0} \text{ (équation II.2)}$$

Où A désigné l'absorbance paramètre optique sans dimension, accessible au moyen du spectrophotomètre,

l est l'épaisseur (en cm) de la solution traversée, C la concentration

C la concentration molaire et ϵ le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) à la longueur d'onde λ à laquelle on fait la mesure.

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergent de la solution.

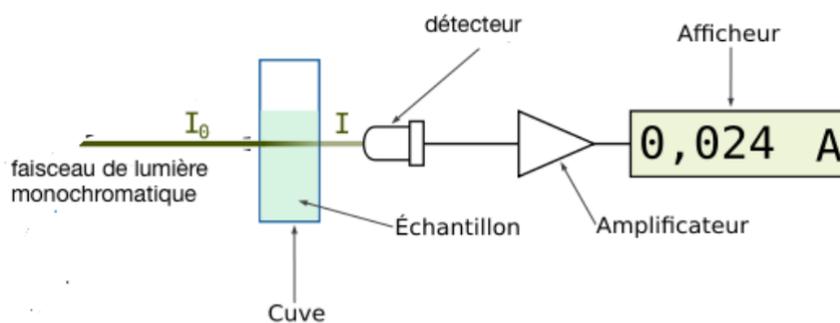


Figure II.12 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

L'analyse de nos échantillons de l'ibuprofène adsorbé a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible JENWAY 6305 (Figure II.13).



Figure II.13 : Spectrophotomètre UV-VIS JENWAY 6305.

II.4 L'adsorption de l'IBUPROFENE® :

II.4.1 Définition :

L'IBUPROFENE® est une molécule de formule moléculaire $C_{13}H_{18}O_2$, officiellement nommée acide (\pm) 2 - (4 - isobutyphényl) propionique, qui appartient à la classe des dérivés de l'acide propionique [18] (Figure II.14). C'est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (AINS) et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [9].

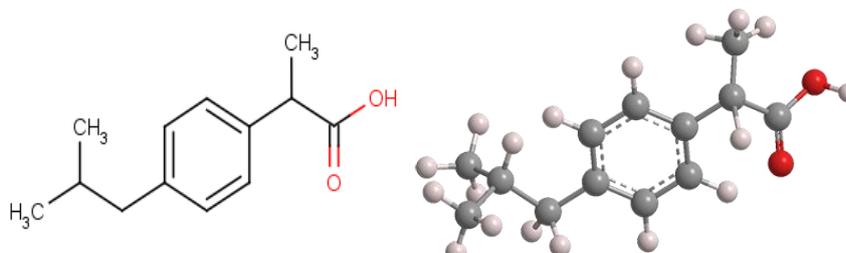


Figure II.14 : Structure moléculaire plane et en 3D de l'IBUPROFENE®.



Figure II.15 : Emballage de l'IBUPROFENE®.

II.4.2 Les propriétés physicochimiques de l'IBUPROFENE® :

Les propriétés physico-chimiques de l'IBUPROFENE® sont regroupées dans le tableau II.2

Tableau II.2 : les propriétés physico-chimiques de l'IBUPROFENE® .

Nom	IBUPROFENE®
Formule chimique	$C_{13}H_{18}O_2$
Nom chimique	Acide (\pm) 2 - (4 - isobutyphényl) propionique
Masse molaire	206,281 g/mol
Solubilité (25°C)	21 (mg/l)
Température de fusion (°C)	75 °C
pKa (eau, 20°C)	4.52
Constante de la loi de Henry	$1,5 \times 10^{-7}$ (atm /m ³ /mole)

II.4.3 Le protocole expérimental d'adsorption :

Les interactions entre les argiles et l'IBUPROFENE® sont principalement influencées par des paramètres physico-chimiques comme le pH, la température, la concentration initiale et la quantité d'adsorbat.

L'objectif de ce protocole est d'étudier l'impact de l'adsorption de l'IBUPROFENE® sur les adsorbants préparés et d'étudier les différents facteurs qui influencent la rétention de l'adsorbat.

Une masse de l'adsorbant est mise en contact avec un volume de solution de concentration initiale C_0 de l'IBUPROFENE® et une quantité d'adsorbant (DD3 ou zéolithe ou attapulgite naturelles ou modifiées). Le mélange est laissé pendant 3h d'agitation à une vitesse de 400 tr/min à température ambiante. Ce temps semble suffisant afin d'avoir un équilibre complet de l'interface ibuprofène /adsorbant. Des prises de 5 ml de la solution ont été prélevées à des intervalles de temps appropriés. La solution est ensuite séparée de l'adsorbant par centrifugation pendant 10 minutes à 2000 tr/mn. Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre type HANNA instrument.

Le surnageant est dosé par un spectrophotomètre UV-Visible a une longueur d'onde λ maximale de l'IBUPROFENE® (223 nm).

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de l'ibuprofène fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

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

Sachant que :

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_t : Concentration du colorant (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g) .

II.5 Traitements des effluents pharmaceutiques :

II.5.1 Présentation de la compagnie SAIDAL :

SAIDAL est le premier laboratoire pharmaceutique producteur de médicaments génériques en Algérie, est organisé en groupe industriel spécialisé dans le développement, la production et la commercialisation des produits pharmaceutiques à usage humain.

Il compte huit sites de production situés à Alger, Médéa, Constantine, Annaba et Cherrhell .Ces usines totalisent une production moyenne annuelle de 250 millions d'unités vents [10].

L'unité d'Annaba est située près de la gare ferroviaire d'Annaba en centre-ville (Figure II.16), elle est spécialisée dans la fabrication précisément des médicaments en forme sèche (Tableau II.3).



Figure II.16 : l'unité de SAIDAL – Annaba.

Tableau II.3 : Les comprimés produits par le site de production Annaba

Médicament	DCI	Dosage (mg)
PARALGAN®	Paracétamol	500
NEUROVIT®	Chlorure de Thiamine Chlorure de Pyridoxine	250-250
VITA-C®	Acide ascorbique	500
DIAPHAG®	Gliclazide	80
COPARALGAN®	Paracétamol/Codéine	400-20

L'unité est constituée de plusieurs zones [11] :

- ❖ Zone de stockage : matières premières, articles de conditionnement et produits finis.
- ❖ Laboratoire de contrôle de qualité et d'analyse.
- ❖ Zone de production : articles de fabrication et de conditionnement.
- ❖ Service de maintenance.

Nous avons effectué une visite à la société SAIDAL d'Annaba et nous avons assisté à la fabrication des médicaments DIAPHAG® et NEUROVIT® selon les étapes suivantes (Figure II.17) :

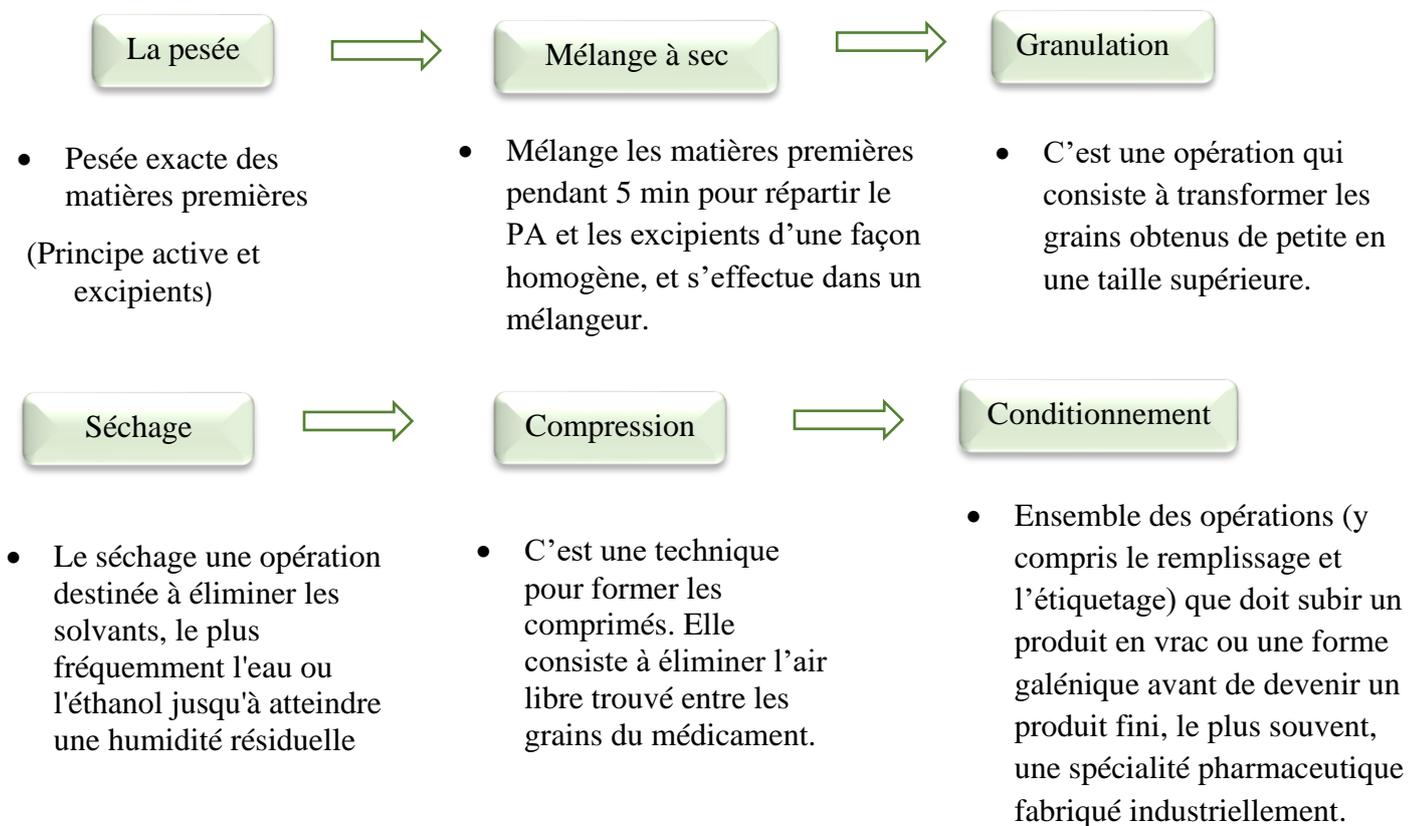


Figure II.17 : Les différentes étapes de fabrication d'un médicament [12].

II.5.2 Les médicaments produits à SAIDAL

II.5.2.1 DIAPHAG® :

Le DIAPHAG® est un produit pharmaceutique fabriqué en Algérie par le groupe industriel pharmaceutique SAIDAL. C'est un médicament antidiabétique oral qui appartient à la famille des sulfamides hypoglycémisants et utilisé dans le traitement de diabète, lorsque le régime alimentaire seul est insuffisant [13]. Il se présente sous forme d'un comprimé quadri sécable, de couleur blanche, dosé à 80 mg de Gliclazide. Il est composé d'un principe actif qui est le Gliclazide et des excipients qui sont : gomme arabique, lactose, stéarate de magnésium, talc, eau purifiée [14].



Figure II.18 : Emballage de DIAPHAG®.

- Les propriétés pharmacologiques sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : La fiche technique de DIAPHAG® 80 mg.

Nom commercial	DIAPHAG®
DCI	Gliclazide
Fabricant	Groupe SAIDAL unité – ANNABA
Forme et présentation	Comprime quadri sécables. Boites de 60 cps
Dosage	80 mg
Composition qualitative et quantitative	PRINCIPE ACTIF : Gliclazide EXCIPIENTS : - Gomme arabique, Lactose monohydrate -Talc, Stéarate de magnésium, eau déminéralisée
Classe pharmaco-thérapeutique	Métabolisme /Nutrition / Diabète : Antidiabétique oral

Le Gliclazide est une molécule de formule brute $C_{15}H_{21}N_3O_3S$ et une formule chimique 1-(Hexahydrocyclopenta[c]pyrrol-2(1H) -yl) -3 [(4méthylphényl) sulfonyl] (Figure II.19) c'est un sulfamide hypoglycémiant qui agit en stimulant la sécrétion d'insuline par le pancréas, il pourrait également potentialiser l'action de l'insuline. C'est une poudre blanche ou sensiblement blanche, pratiquement insoluble dans l'eau, facilement soluble dans le chlorure de méthylène, assez soluble dans l'acétone et dans l'alcool [13].

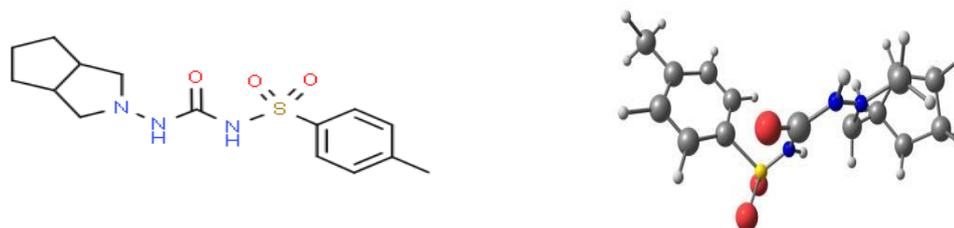


Figure II.19: structure moléculaire plane et en 3D du Gliclazide.

- **Propriétés physico-chimiques de Gliclazide :**

Les propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau II.5 :

Tableau II.5 : Les propriétés physico-chimiques de principe actif (Gliclazide).

Formule brute	$C_{15}H_{21}N_3O_3S$
Formule chimique	1-(Hexahydrocyclopenta[c]pyrrol-2(1H) -yl) -3 [(4méthylphényl) sulfonyl] urée.
Masse molaire	323,4 g /mol
État physique	Poudre cristalline blanche
Apparence	Poudre
Solubilité dans l'eau	$\leq 1\%$
Chlorure de méthylène	Facilement soluble
Acétone	Assez soluble
Ethanol à 96%	Peu soluble
Point de fusion	163-171 °C
Constante de dissociation pKa	5,8

II.5.2.2 NEUROVIT® :

Le NEUROVIT® est un produit pharmaceutique fabriqué en Algérie par le groupe industriel pharmaceutique SAIDAL. Il est utilisé dans le traitement d'appoint de l'asthénie fonctionnelle.



Figure II.20 : NEUROVIT®

Ce médicament contient deux principes actifs à savoir :

- **VITAMINE B1 (CHLORHYDRATE DE THIAMINE) :**

Le vitamine B1 appelée également Chlorhydrate de Thiamine (Chlorhydrate de chlorure de 3-[(4-amino-2-méthylpyrimidin-5-yl) méthyl] -5-(2-hydroxyéthyl) -4-méthyl-1,3-thiasol-3-ium) (Figure II.21) est la vitamine la plus sensible à la chaleur en milieu aqueux et alcalin. Elle est sensible à l'oxydation, à l'acidité et à l'ionisation. Son absorption est très perturbée par l'excès d'alcool et de café. Son absorption diminue chez les personnes âgées et diminue chez les personnes souffrant de diarrhées, cancers et des maladies hépatiques. Elle ne s'accumule pas dans notre corps, il est donc indispensable d'en consommer quotidiennement. La structure chimique de cette vitamine est présentée dans la figure II.21 [15].



Figure II.21 : Structure moléculaire plane et en 3D de la vitamine B1 (Thiamine).

- Les propriétés physico-chimiques de B1 sont représentées dans le tableau II.6 :

Tableau II.6 : Propriétés physico-chimiques de B1.

Formule brute	C ₁₂ H ₁₇ N ₄ OS
Nom chimique	3- [3- [(4-amino- 2-méthyl-pyrimidin- 5-yl) méthyl] - 4-méthyl- thiazol- 5-yl] éthanol
Masse molaire	265,355 ± 0,017 g/mol
Aspect	Poudre cristalline blanche ou sensiblement blanche ou cristaux incolores, possédant une odeur caractéristique et une saveur amère
Solubilité	Sa solubilité varie selon la nature du solvant en effet, elle est facilement soluble dans l'eau et dans le glycérol en revanche elle est peu soluble dans l'alcool et pratiquement insoluble dans l'éther et l'acétone.
pH	Le pH de la solution de B1 est compris entre (2,7 et 3.3)
Point de fusion	260 °C
Conservation	En récipient non métallique et bien fermé, à l'abri de la lumière
L'activité	L'activité B1 est exprimée en mg de chlorhydrate de thiamine.

• **VITAMINE B6 (CHLORHYDRATE DE PYRIDOXINE) :**

Le vitamine B6 (Chlorhydrate de Pyridoxine) La vitamine B6 ou Chlorhydrate de Pyridoxine Chlorhydrate de (5-hydroxy-6- méthylpyridine-3,4-diyl) (FigureII.21) diméthanol se caractérise par une bonne résiste à la chaleur et aux acides et à l'oxydation en revanche elle peut être détruite par les alcalins et la lumière. Elle est soluble dans l'eau. Elle existe en majorité dans le foie puis dans le cerveau, le plasma, et les globules rouges (Figure II.22) [16].

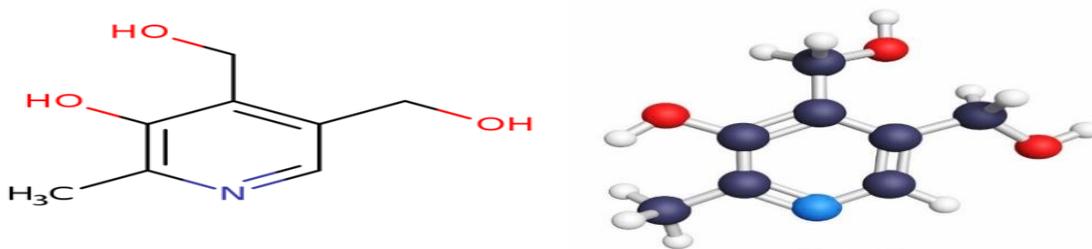


Figure II.22 : Structure moléculaire plane et en 3D de la vitamine B6.

• **Les propriétés physicochimiques de B6 :**

Tableau II.7 : Propriétés physico-chimiques de B6.

Formule brute	$C_8H_{11}NO_3$
Nom chimique	Chlorhydrate de (5-hydroxy-6- méthylpyridine-3,4-diyl) diméthanol
Masse molaire	168,97g /mol
Aspect	Poudre cristalline, blanche ou sensiblement blanche, de saveur acide, salée et légèrement amère.
Solubilité	Facilement soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et pratiquement insoluble dans le chloroforme et l'éther.
pH	Le PH de la solution de chlorhydrate de pyridoxine est entre (2.4 et 3)
Point de fusion	Il fond en se décomposant vers 205°C.
Conservation	à l'abri de la lumière
L'activité	L'activité B6 est exprimée en mg de chlorhydrate de pyridoxine : 1 mg de chlorhydrate de pyridoxine = 0, 82 mg de pyridoxol, pyridoxal ou pyridoxamine.

II.5.3 Le protocole expérimental de traitement des effluents pharmaceutiques :

Le but de ce protocole est de suivre le processus de l'adsorption par les argiles et la zéolithe traitées et synthétisées en mésoporeux des effluents pharmaceutiques collectés à partir de l'unité de SAIDAL Annaba.

Une masse d'argile (DD3, attapulгите) ou de zéolithe naturelle traitée et synthétisée en mésoporeux est mise en contact avec un volume de 500 ml de l'effluent pharmaceutique. L'ensemble est mis à une vitesse d'agitation de 400 tours par minute pendant 2 h, avec une température $T = 20^{\circ}\text{C}$ et un pH libre ($\text{pH} = 5.66$) (Figure II.23).



Figure II.23 : le protocole de l'adsorption des effluents pharmaceutique avec les trois matériaux mésoporeux.



Figure II.24 : Les effluents pharmaceutiques avant et après adsorption par DD3 traité et mésoporeux.

II.6 Paramètres physico-chimiques :

a / Demande Chimique en Oxygène (DCO) :

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation des matières organiques contenues dans l'eau. C'est l'une des procédés les plus utilisées pour évaluer la charge globale des micros polluants organiques dans l'eau de rivières, eaux usées, effluent industriels, lacs... [17].

La méthode utilisée connue sous le nom de ST-DCO. La DCO à été déterminée par l'oxydation dans un milieu fortement acide par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), et en présence d'ions Ag^+ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg^+ (complexant des ions chlorures), un volume de 2 ml d'effluent est placé dans un tube contenant les réactifs ($K_2Cr_2O_7$, Ag_2SO_4 , $HgCl_2$), puis placé dans le bloc chauffant pendant 2 h à $T = 150^\circ C$, après refroidissement d'environ 15 min, l'absorbance est mesurée par un spectromètre à 600 nm. (Figure II.25)



Figure II.25 : DCO mètre « le Bloc chauffant et les tubes des réactifs ».

Lorsque la matière organique dans l'échantillon réagit avec le bichromate de potassium elle provoque une réaction (L'oxydation de la matière organique de l'échantillon par réduction du dichromate de potassium), l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

b/ Demande Biologique en Oxygène (DBO₅) :

La demande biochimique en oxygène ou "test DBO de 5 jours" est une mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (plantes, animaux, etc.) dans un échantillon d'eau. Il est utilisé pour déterminer la demande biochimique en oxygène dans les eaux usées industrielles. C'est une méthode largement utilisée pour contrôler la pollution organique provenant des eaux usées industrielles et municipales. La méthode consiste à déterminer la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable. [18].

La demande biologique en oxygène (DBO) a été déterminée à l'aide de bactéries acclimatées ; un volume approprié d'effluent est placé dans une bouteille en verre de 300 ml et en présence de réactifs (Hydroxyde de sodium, NaOH) ensuite la bouteille est placée dans un incubateur à 20°C pendant 5 jours (Figure II.26). La concentration de l'oxygène dissous est mesurée par un compteur OD au début et à la fin de la période d'incubation.

La quantité d'oxygène consommée est proportionnelle à la concentration de matières organiques oxydables.



Figure II.26 : DBO mètre.

c/ Les tests d'ammonium, nitrites, nitrates et phosphates :

Le principe de ces tests basé sur l'action des réactifs du test en kit sur la substance qui est analysé en formant un complexe ce qui résulte un changement du couleur de la solution. Ces analyses sont réalisées dans le but de déterminer la concentration de la substance à analyser.

Un volume de 5ml d'effluent a été mis dans un tube contenant des réactifs (chaque test concerne des réactifs spéciaux), les tubes ont été bien agités jusqu'à la dissolution totale du réactif et puis ont été laissés reposer 10 min. La mesure photométrique a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre WTW photoLab spectral qui permet d'obtenir la concentration de ces réactifs en mg/L (Figure II.27).

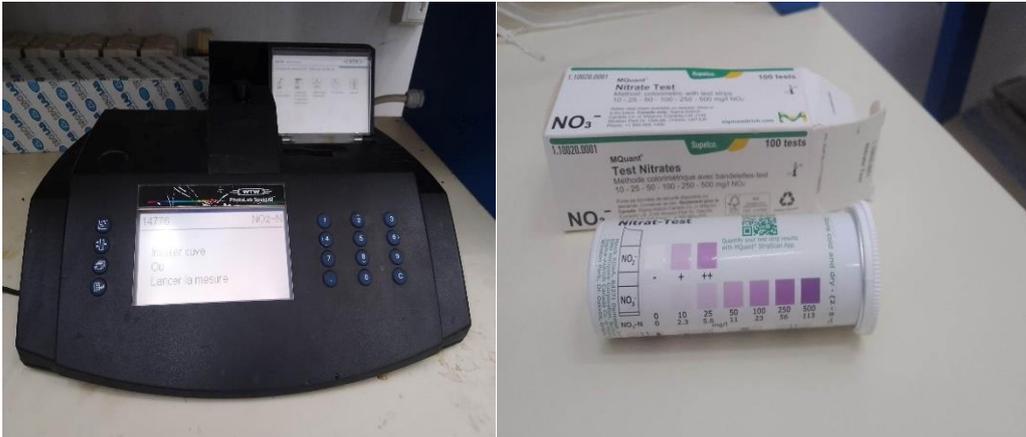


Figure II.27 : Le spectrophotomètre et le test en kit de Nitrate.

d/ Le pH :

Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution. Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés. La mesure est importante, car le pH régit un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. Le pH des eaux naturelles varie normalement en fonction du système bicarbonates-carbonates, le pH est un facteur important dans le système biologique, chimique et de l'environnement aquatique [19].

L'appareil utilisé dans la mesure de pH de l'effluent est le pH mètre de type HANNA (Figure II.28) dans le but de contrôler la qualité de l'eau.



Figure II.28 : pH mètre.

- [1]. Rabehi, B. (2013). Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin. Thèse de Doctorat , Boumerdes.
- [2]. Merrouche , N., & al. (2015). Étude théorique et expérimentale des kaolinite par DFT. Mémoire de Master, Bejia.
- [3]. Soumare, A. (2021). Etude lithologique ,chimique ,minéralogique et modélisation 3D des attapulgites de l'Ouest de la région de Thiès (Sénégal occidental). Thèse de Doctorat , Sénégal.
- [4]. Dali-Youcef, Z., & Al. (2006). Élimination des composés organiques par des argiles locales . C. R. Chimie 9, 1295-1300.
- [5]. Raad, M. (2016). Aromatisation du propane sur des catalyseurs bi fonctionnels de type Ga-MFI : impact de la hiérarchisation de la zéolithe ZSM-5. Thèse de Doctorat , France.
- [6]. Guillaume , B. (s.d.). Mellah, A. (2014). Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400). Journal of Materials and Environmental Science, 2413-2508. Criminalistique, 7.
- [7]. El youbi, N. (2022). Contrôle qualité du produit NPV : Protocoles et techniques d'analyses ., Mémoire de Master, Maroc.
- [8]. Tadjer, A. (2014). Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle. Mémoire d'ingénieur d'Etat ., Alger.
- [9]. Mellah, A. (2014). Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400). Materials and Environmental Science, 2413-2508.
- [10]. AMBULUDI, S. (2012). Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistiqueet toxicologique de l'oxydation dégradante de de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique . Thèse de Doctorat , France .
- [11]. Site officiel du groupe SAIDAL : <https://www.saidalgroup.dz>.

- [12]. Rjem, N. (2018). Le controle de qualite de la production du neurovit 250-250 mg. Mémoire de Master , Annaba .
- [13]. Fenghour , R.,& al. (2022). Contrôle de qualité d'un médicament sous forme de Physiophol 5mg . Mémoire de Master , jijel .
- [14]. Bourouba , M. (2019). étude comparative de la qualité pharmaceutique d'un médicament générique et de son princeps suivie par une étude de pharmacovigilance : cas du diaphag® 80 mg. Mémoire de Master, Annaba.
- [15]. Ouartsî, N. (2019). Biodégradation du diaphag à l'aide d'un biolaveur à cellules fixées .
Thèse de Doctorat , Annaba.
- [16]. Abainia, M. (2021). Fabrication et contrôle de la qualité d'un médicament générique le « NEUROVIT®250mg-250mg ». Mémoire de Master , Annaba .
- [17]. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO1.1, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte, contre les changements climatiques du Québec, 2016, 12 p.
- [18]. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination de la demande biochimique en oxygène : méthode électrométrique, MA. 315 – DBO 1.1, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2014, 11 p.
- [19]. Nambatingar , M. (2011). Contribution à l'étude analytique des polluants (en particulier de type métaux lourds) dans les. Thèse de Doctorat , Lyon .

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Caractérisation des matériaux mésoporeux :

Les matériaux activés, synthétisés en mésoporeux et étudiés dans l'adsorption de l'IBUPROFENE® et le traitement des effluents pharmaceutiques ont été caractérisés par DRX, analyse minéralogique et MEB afin de connaître leurs propriétés minéralogiques, structurales et texturales.

Notre étude concerne les matériaux naturels et les matériaux mésoporeux synthétisés à partir du kaolin DD3, l'attapulгите et la zéolithe naturelle.

III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X :

Tous les matériaux avant et après synthèse en mésoporeux sont caractérisés par DRX afin de vérifier que la structure n'a pas été affectée après la synthèse.

Les diffractogrammes aux grands angles des matériaux naturels : le kaolin DD3, l'argile attapulгите et la zéolithe naturelle sont présentés dans les figures III.1, III.2 et III.3 et ceux aux petits angles le DD3 mésoporeux, l'attapulгите et la zéolithe mésoporeuses sont présentés dans la figure III.4.

III.1.1.1 DRX et composition minéralogique des argiles et de la zéolithe naturelle

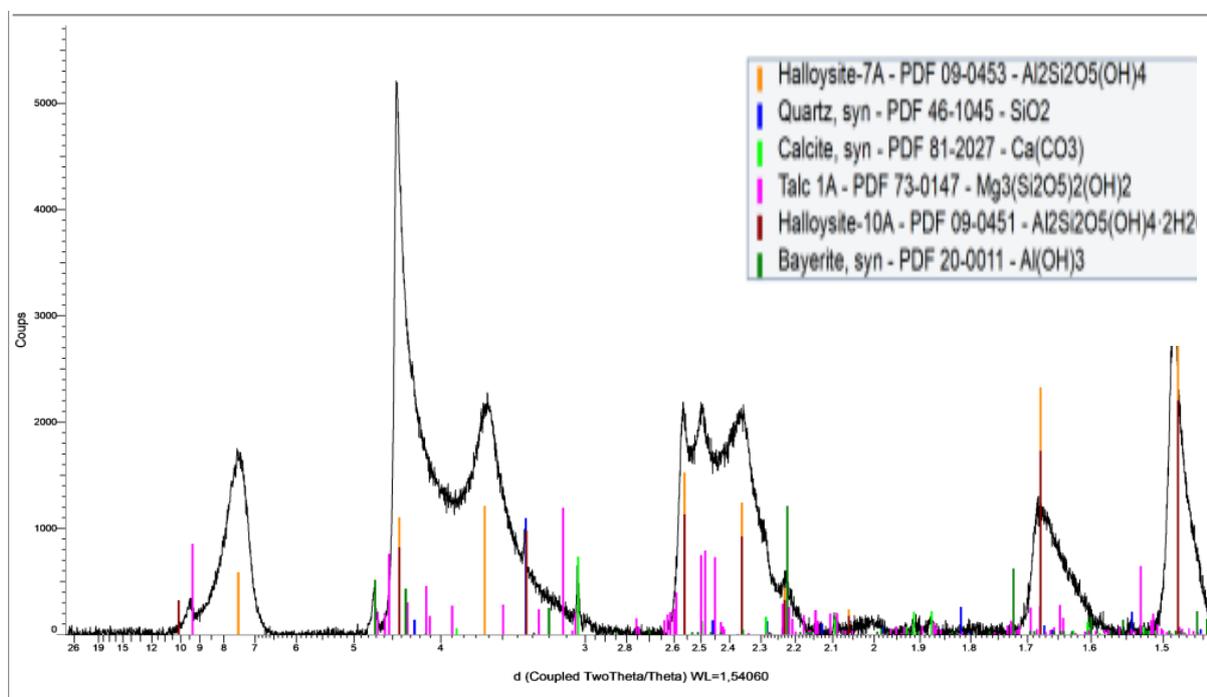


Figure III.1 : DRX et composition minéralogique de DD3

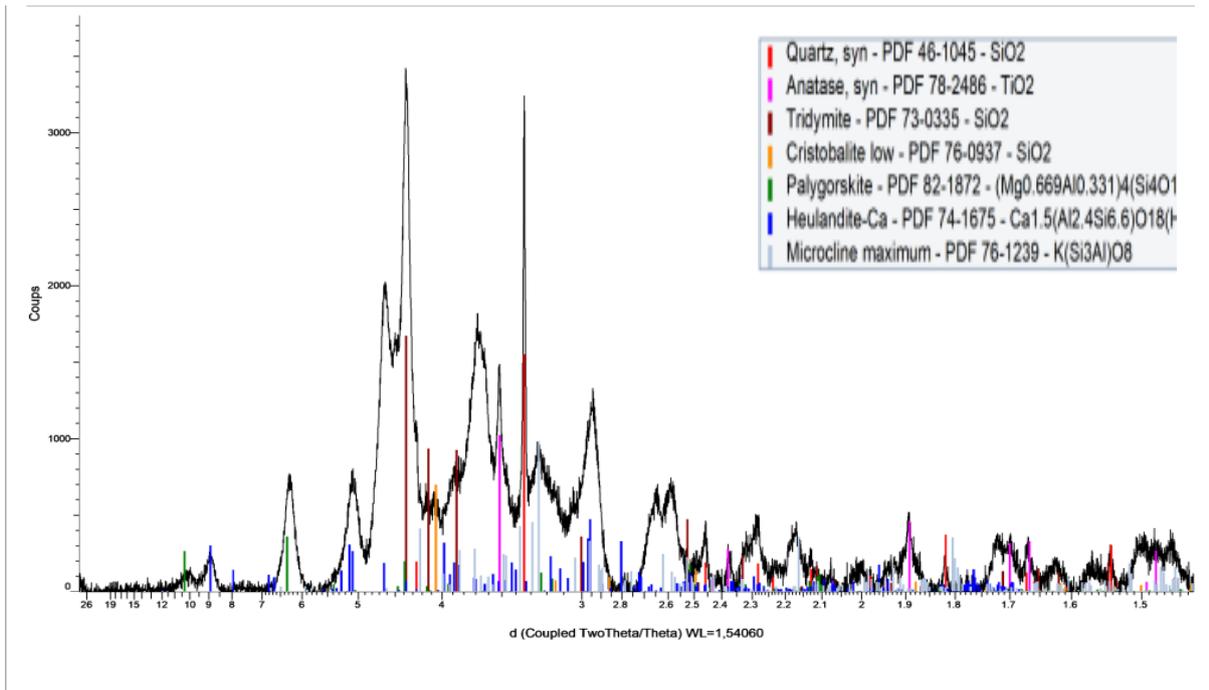


Figure III.2 : DRX et composition minéralogique de l'attapulgite

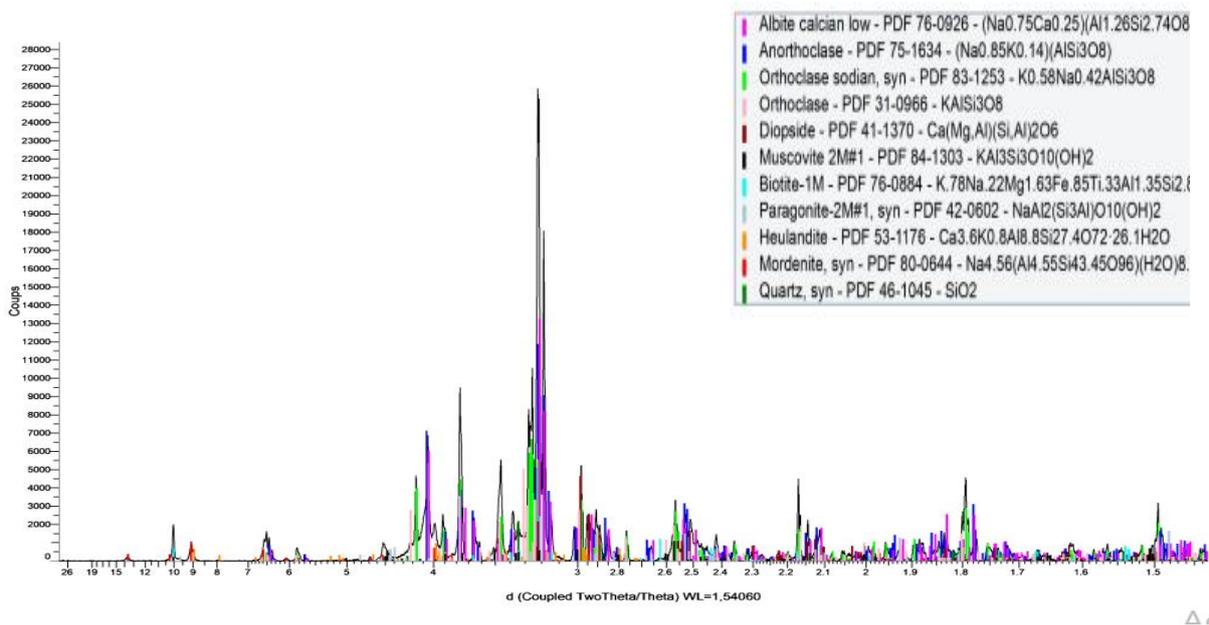


Figure III.3 : DRX et composition minéralogique de la zéolithe naturelle

Les spectres de diffraction du kaolin DD3, de l'attapulгите et de la zéolithe sont différents et présentent des pics principaux qui mettent en évidence leur structure et leur composition minéralogique.

Nous observons que le diffractogramme du kaolin DD3 présente des raies caractéristiques à l'halloysite ($d=7 \text{ \AA}$ et 10 \AA) avec une composition minéralogique riche en halloysite.

Le résultat de diffraction de l'attapulгите montre un pic principal à 6.5 \AA qui correspond à la palygroskrite et d'autres minéraux comme la cristobalite et l'anatase. Par ailleurs le diffractogramme de la zéolithe présente un pic à $d=9 \text{ \AA}$ correspond à la mordenite et d'autres pics secondaires correspondant à des minéraux comme la muscovite ($d=4.5 \text{ \AA}$).

III.1.1.2 DRX des matériaux de structure mésoporeuse

Le résultat de diffraction à petits angles de DD3, l'attapulгите et la zéolithe de structure mésoporeuse par DRX permet d'obtenir les diffractogrammes de l'intensité du faisceau en fonction de l'angle 2θ , qui sont présentés dans la figure III.4.

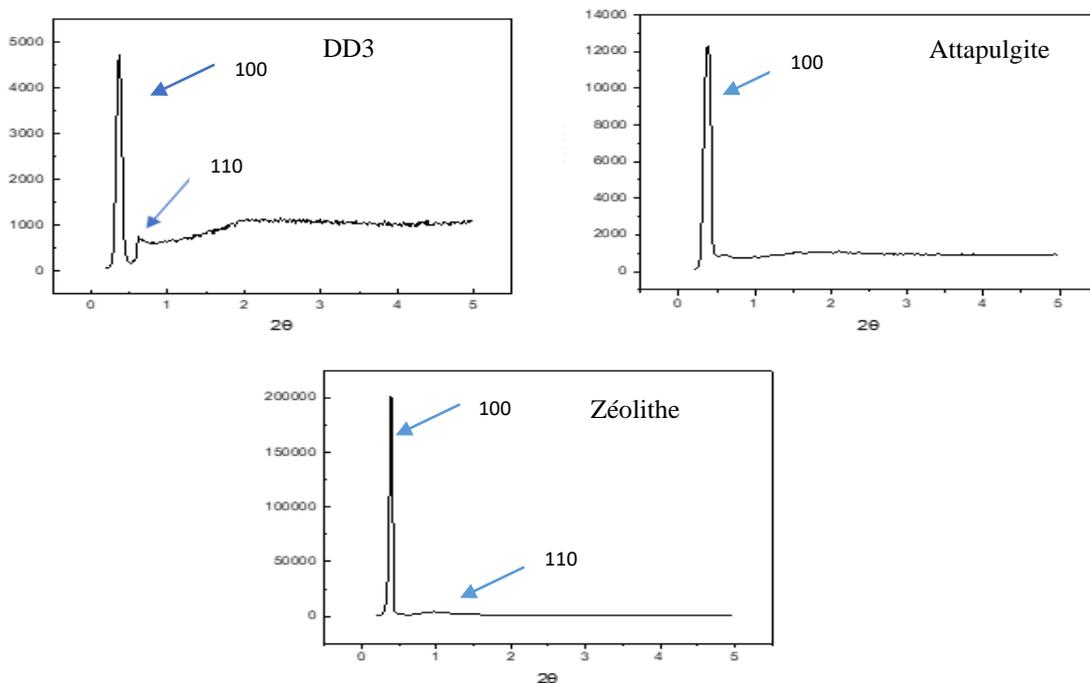


Figure III.4 : L'analyse DRX des matériaux mésoporeux

Le diagramme de diffraction des rayons X aux petite angles du DD3 mésoporeux préparé à partir du pluronic P123 montrent deux pics de diffraction de Bragg distincts, à savoir un pic intense situé à $2\theta=0,3653^\circ$ cela est dû au plan de diffraction d_{100} , qui correspond à une organisation particulière, qui indiquent la formation d'une structure mésoscopique hexagonale bidimensionnelle ordonnée, et un pic moins intense situé à $2\theta =0.6740^\circ$ est dû au plan de diffraction d_{110} . Les données de l'analyse DRX sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les caractéristiques structurales du DD3 mésoporeux

DD3	d_{hkl}	Position [2θ]	d [Å]
mésoporeux	100	0.3653	241.66160
	110	0.6740	130.96330

Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été reporté dans la littérature concernant la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 comparativement à d'autres matériaux ; ceci est attribué à l'épaisseur de mur plus importante du matériau SBA-15 [1,2].

Pour la zéolithe et l'attapulгите mésoporeuses, leurs diffractogrammes (Figure III.4) montrent deux pics principaux d'intensité importante à $2\theta=0.2^\circ$ et 0.37° respectivement. et deux autres pics larges et de faible intensité, en effet les pics sont indexés avec les indices de Miller (100) (110) sur la base d'une maille hexagonale pour le DD3 et l'attapulгите mésoporeux. Les caractéristiques structurales sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les caractéristiques structurales de la zéolithe et l'attapulгите mésoporeuses

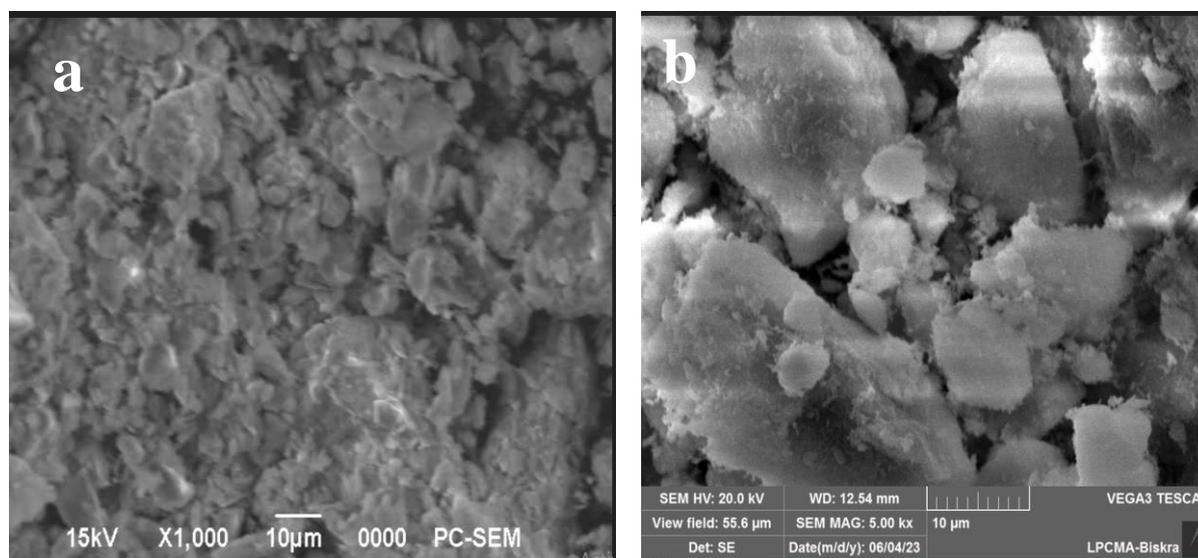
Échantillon	hkl	Position [2θ] °	d [Å]
Zéolithe mésoporeuse	100	0.2009	439.44810
	110	0,9528	92.64400
Attapulгите mésoporeuse	100	0.3725	236.95390

D'après les diffractogrammes de la zéolithe et l'attapulgite mésoporeuses, la réflexion 100 traduit la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont absentes dans l'attapulgite mésoporeuse; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée.

Toutefois, Pinnavaia et al [3] ont montré que la présence d'un seul pic peut être reliée soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique.

III.1.2 Caractérisation des adsorbants par MEB associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX):

Les photos MEB à basse résolution du DD3 et DD3 mésoporeux montrent que les particules de DD3 mésoporeux sont plus grandes que celles avant la synthèse d'autre part, la morphologie du DD3 est plus compacte que celle du DD3 mésoporeux (Figure III.5 a et b). Ceci est expliqué par l'effet de la synthèse qui fragmente les particules du DD3 en permettant d'augmenter la surface spécifique des argiles. Par ailleurs, nous observons pour le DD3 avant synthèse que les pores interparticulaires sont plus petits comparés à ceux dans le DD3 mésoporeux.



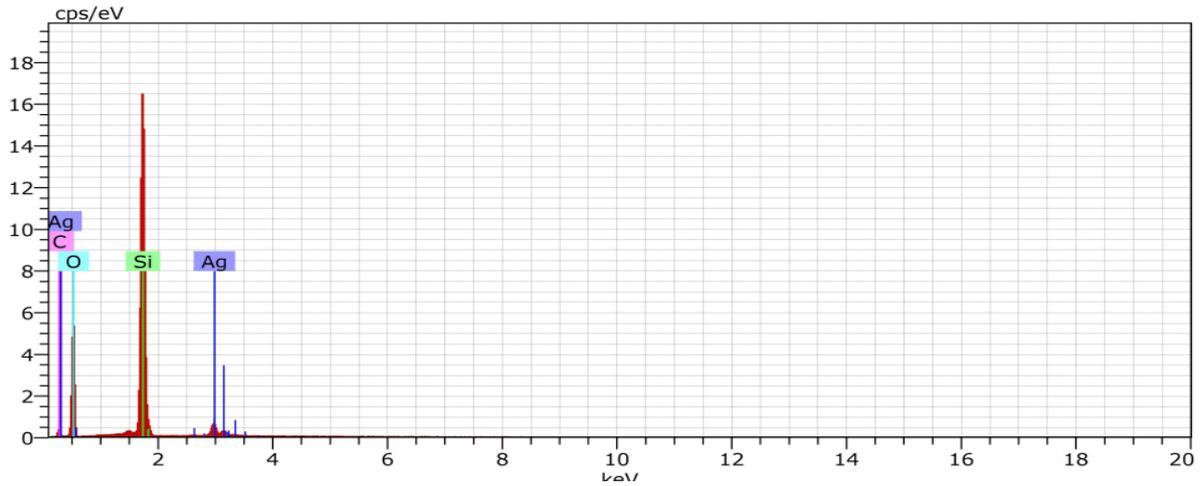
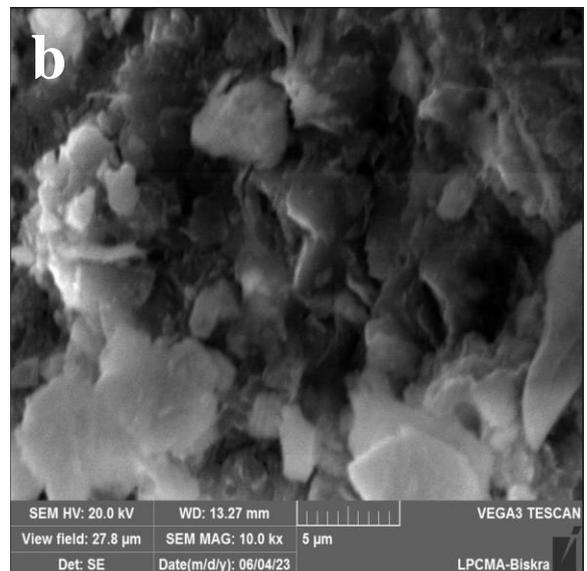
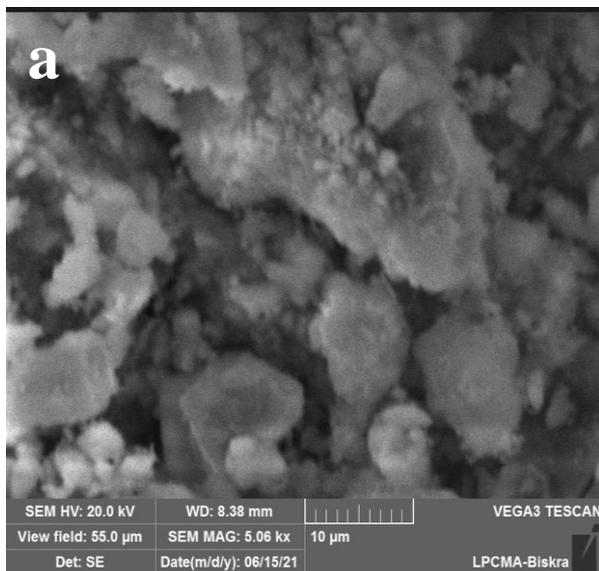


Figure III.5 : Image de MEB du DD3 (a) mésoporeux (b) et l'analyse EDX du DD3

L'analyse EDX montre la présence du Si en grande proportion et certains éléments comme l'oxygène et le carbone.

La présence du pic Ag est dû à la métallisation de l'échantillon pour pouvoir l'analyser par MAB.



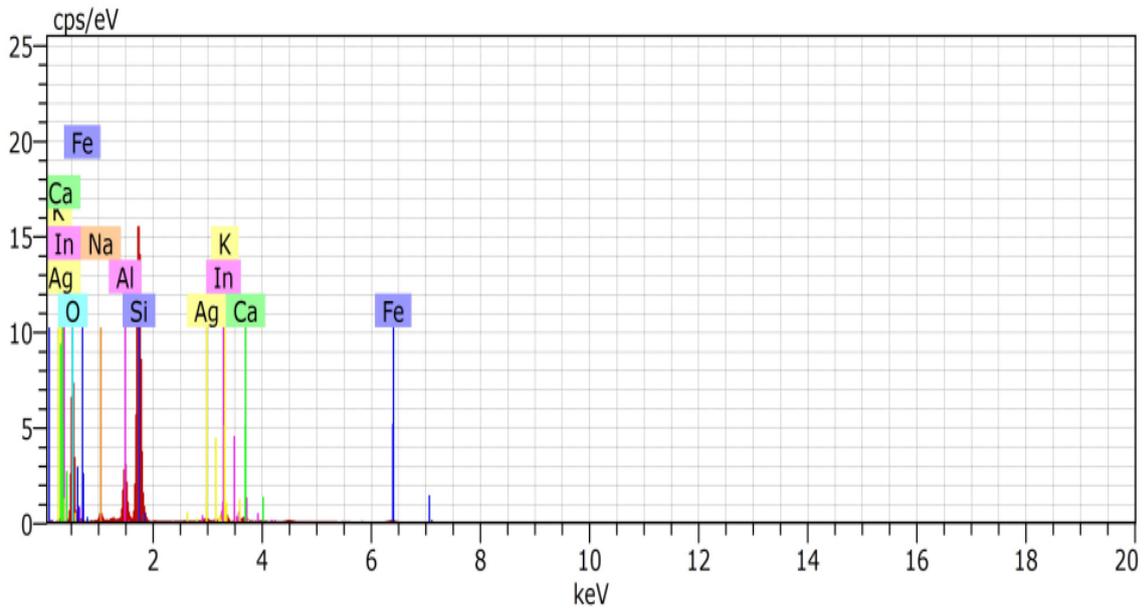
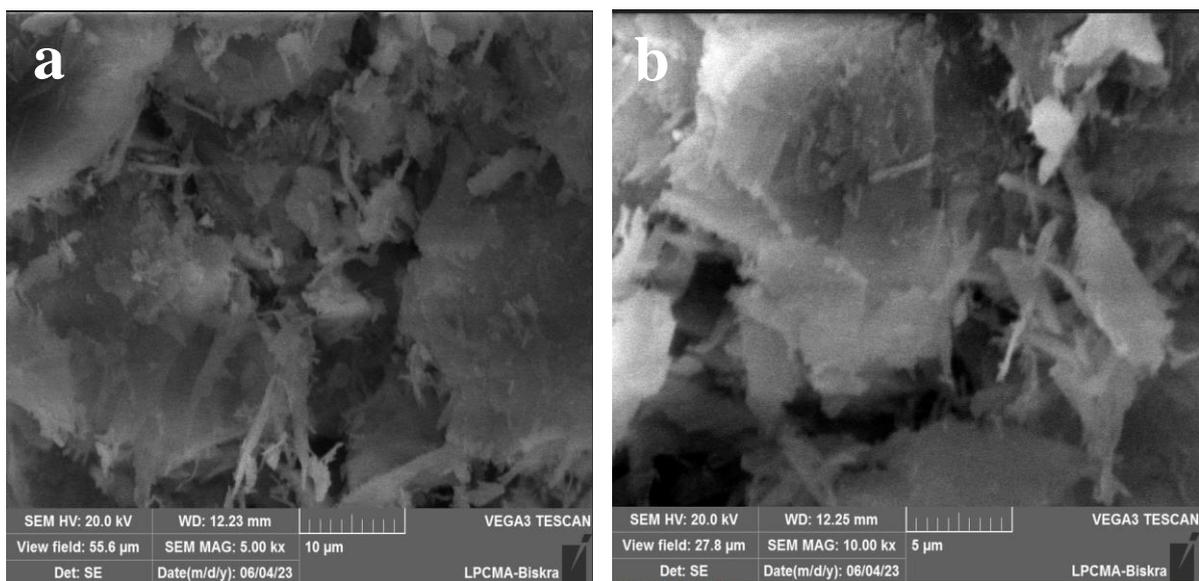


Figure III.6 : Image de MEB de la zéolithe naturelle (a) et la zéolithe mésoporeuse (b) et l'analyse EDX de la zéolithe mésoporeuse.

La figure III. 6 montre une surface poreuse hétérogène due à la présence des particules de la zéolithe dispersées sur la surface. Nous observons également quelques cristaux dus à la présence de minéraux zéolithiques.

L'EDX montre la présence de plusieurs éléments le Si, Na et le Fe.



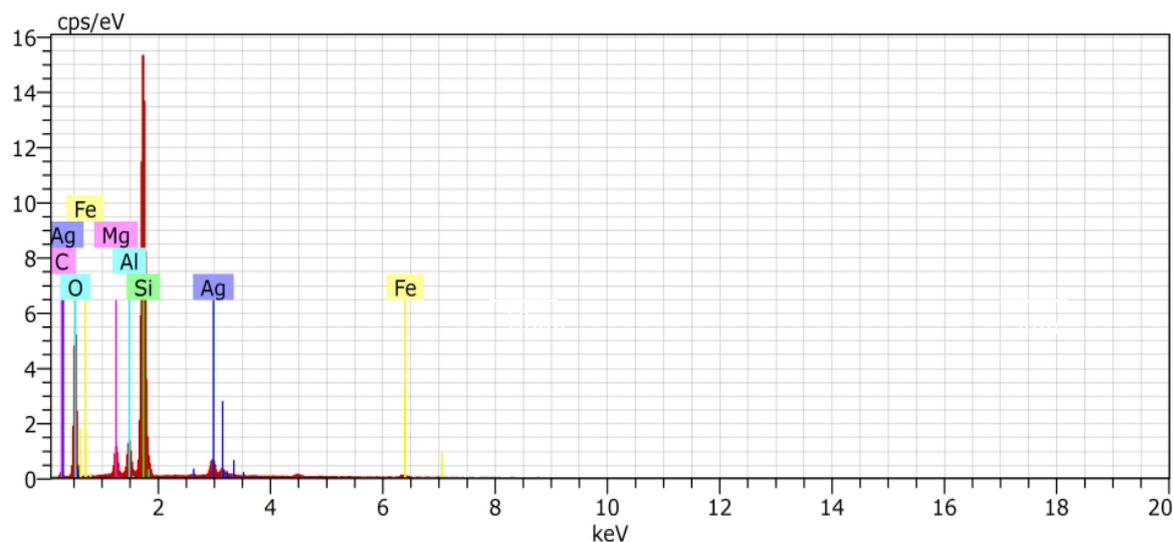


Figure III.7 : Image de MEB de l'attapulgite (a) et la attapulgite mésoporeuse (b) et l'analyse EDX de l'attapulgite mésoporeuse.

L'image MEB de l'attapulgite montre des fibres réparties sur une surface hétérogène de l'argile. Ainsi l'EDX donne les principaux éléments présents dans l'argile mésoporeuse tels que : Si, Al, O, Fe, Mg et C.

III.2 Adsorption de l'IBUPROFENE® en solution aqueuse

Avant de réaliser l'étude cinétique d'adsorption de l'IBUPROFENE® sur les matériaux activés et synthétisés en mésoporeux, la première approche consiste à déterminer les propriétés spectro-photométriques UV-Vis de l'IBUPROFENE®, c'est-à-dire déterminer la longueur d'onde maximale d'absorbance λ_{\max} et valider la loi de Beer-Lambert.

III.2.1 Détermination des λ_{\max}

Pour déterminer λ_{\max} , les mesures ont été faites sur une série des solutions filles préparées par dilution des solutions mères de 100 mg/l pour l'IBUPROFENE®.

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (198 – 400 nm) nous a permis de déduire λ_{\max} pour l'IBUPROFENE®. La figure III.8 représente le spectre d'adsorption de l'IBUPROFENE® en solution aqueuse. D'après cette figure, nous

remarquerons que la longueur d'onde pour laquelle l'ibuprofène représente un maximum d'absorption est **223 nm**.

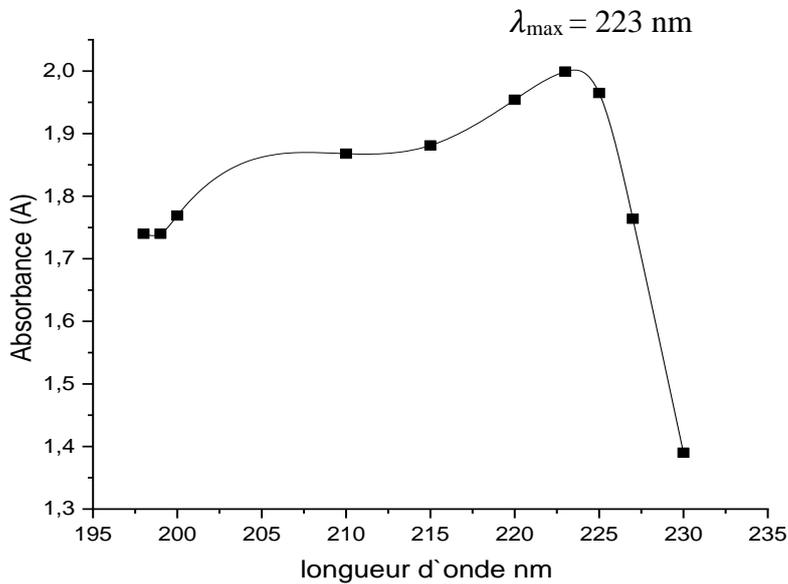


Figure III.8 : Détermination de λ_{\max} de l'IBUPROFENE®.

III.2.2 Traçage de courbe d'étalonnage :

La solution mère de l'IBUPROFENE® est préparée selon la mesure 100mg/l dans l'eau distillée.

Les solutions filles utilisées dans l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à l'obtention des concentrations désirées. Les courbes d'étalonnage de l'IBUPROFENE® ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles.

Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration de l'IBUPROFENE® en solution aqueuse sont représentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de l'ibuprofène

C (mg/l)	0	5	10	20	25	30	40	50	60	100
Absorbance	0	0,121	0,265	0,553	0,666	0,799	1,049	1,295	1,482	1,999

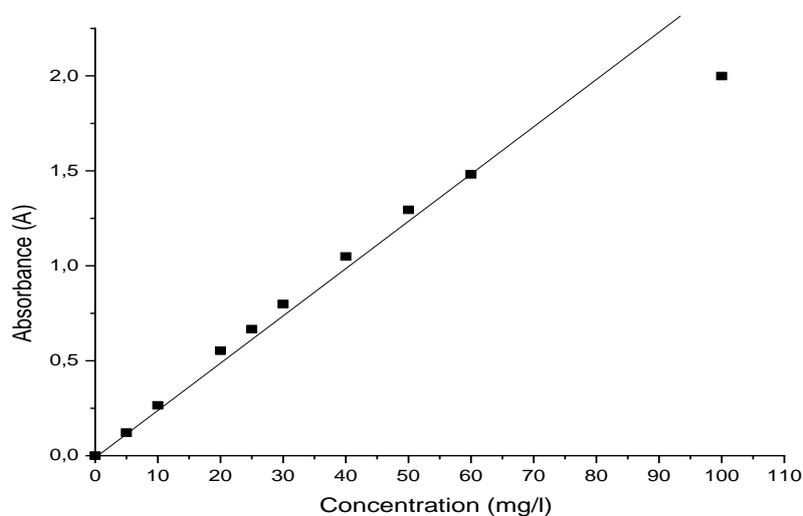


Figure III.9 : courbe d'étalonnage de l'IBUPROFENE®.

III.2.3 Etude la cinétique d'adsorption de l'IBUPROFENE® :

Pour optimiser les conditions du processus d'adsorption de l'IBUPROFENE® en solution aqueuse sur le kaolin DD3 et DD3 synthétisé en mésoporeux, nous avons d'abord sélectionné le matériau d'étude en testant le kaolin DD3, le kaolin DD3 mésoporeux synthétisé à partir des surfactants L35 (DD3 Més/L35) et Le bromure de cetyltriméthylammonium (DD3 Més/CTAB) et la zéolithe naturelle. Ensuite plusieurs paramètres tels que la masse du matériau, le temps de contact, la concentration initiale de l'IBUPROFENE® et le pH ont été optimisés pour le matériau d'étude.

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse de réaction qui peut déterminer le temps de contact et les quantités fixées de l'adsorbat (l'IBUPROFENE®) depuis sa mise en contact jusqu'à 3heures d'agitation. Ce temps est nécessaire pour atteindre un équilibre complet de l'interface argile /IBUPROFENE®.

III.2.3.1 Influence du temps de contact

La cinétique d'adsorption de l'IBUPROFENE® sur le kaolin DD3 est présentée dans la figure III.10.

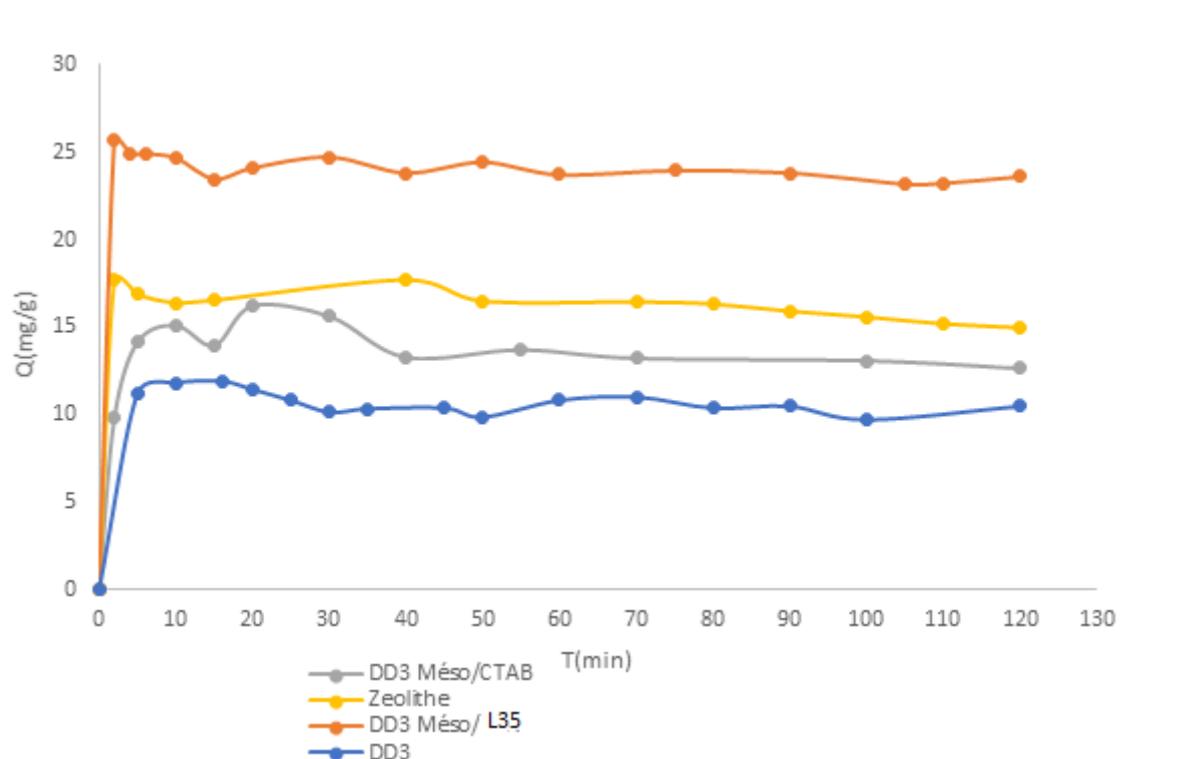


Figure III.10 : Influence du temps du contact sur l'adsorption de l'IBUPROFENE® sur le DD3, la zéolithe et DD3 Més/L35 et DD3 Més/CTAB ($m = 1\text{g/L}$, $\text{pH} = 6,26$, $C_0 = 100\text{ mg/L}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$).

La figure III.10 représente la quantité de l'IBUPROFENE® adsorbée par la zéolithe, le DD3, DD3 Més/L35 et DD3 Més/CTAB en fonction du temps de contact. La courbe montre que la cinétique d'adsorption est très rapide au cours des dix premières minutes, à cause de la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption, puis elles tendent vers un palier de saturation, où tous les sites sont occupés jusqu'à atteindre un temps d'équilibre de 120 min au maximum.

La comparaison des matériaux étudiés, nous permet facilement de conclure que la quantité de l'IBUPROFENE® adsorbée sur DD3 Més/L35 (25,68 mg/g) est plus importante par rapport à celle du DD3, DD3 Més/CTAB. Les résultats des quantités d'adsorption sont regroupés dans le tableau III.4 .

Tableau III .4 : Les quantités d'adsorption maximales de l'IBUPROFENE®

<i>IBUPROFENE</i>	<i>DD3</i>	<i>Zéolithe naturelle</i>	<i>DD3Més/CTAB</i>	<i>DD3Més/L35</i>
	11,93 mg/g	17,7 mg/g	16,21mg/g	25,68 mg/g

L'optimisation des paramètres d'adsorption a été réalisée sur le kaolin DD3 dans le but d'effectuer un plan d'expérience puisque c'est considéré comme une première pour ce type d'argile.

III.2.3.2 Influence de la concentration initiale de l' IBUPROFENE®

La figure III.11 montre que l'augmentation de la concentration initiale (C_0) de l'IBUPROFENE® entraîne une augmentation de la quantité adsorbée en mg/g.

On observe également (Figure III.11) que l'adsorption de l'IBUPROFENE® sur le DD3 est initialement rapide puis elle atteint l'équilibre après 30mn pour la concentration de 300mg/L et 5min pour les autres concentrations.

Les résultats des quantités d'adsorption à différentes concentrations sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : La quantité maximale de l'IBUPROFENE® adsorbé par le DD3

Co mg/l	80	100	200	300
<i>Q (mg/g)</i>	6,68	11,93	122,27	237,004

La quantité de polluant adsorbé est influencée par sa concentration initiale, qui dépend de l'interaction potentielle entre sa concentration et les sites de surface disponibles sur l'adsorbant.

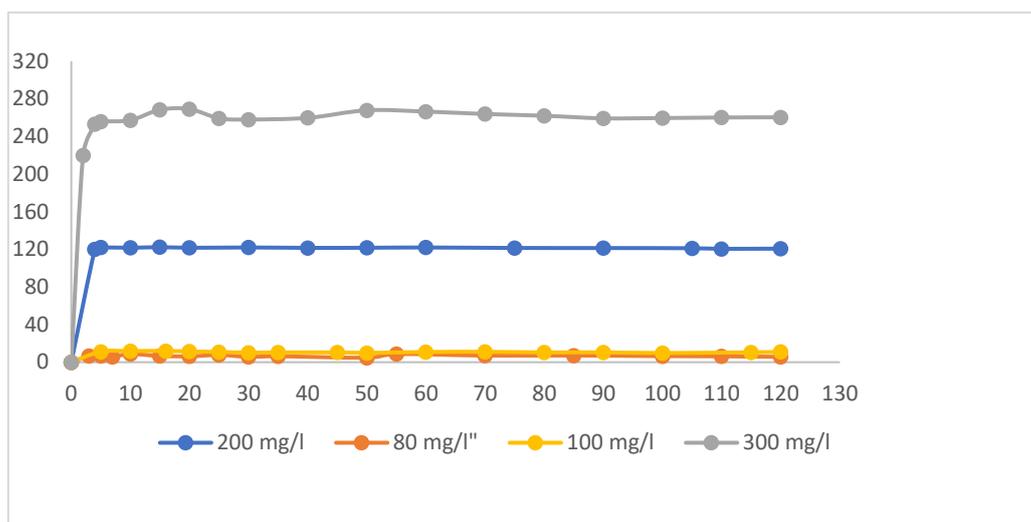


Figure III.11 : Influence de la concentration initiale de l'IBUPROFENE® (m = 1g/l, pH libre, T=22 °C Temps de contact = 120 min).

En augmentant la concentration initiale de l'IBUPROFENE®, la quantité d'adsorption a augmenté du fait qu'une concentration plus élevée de l'IBUPROFENE® fournit une force motrice supérieure pour diffuser à la surface du DD3. En outre, à une concentration plus élevée, les collisions entre les sites actifs et les sites de liaison actifs présents à la surface d'adsorbant augmentent, ce qui se traduit finalement par une quantité d'absorption plus importante.

La concentration plus élevée de l'IBUPROFENE® offre un plus grand nombre de sites de liaison actifs, ce qui a conduit à une meilleure adsorption.

III.2.3.3 Effet de pH

Le pH est un facteur très important lors d'un processus d'adsorption. Il affecte la capacité d'adsorption en prenant en considération l'état chimique de l'adsorbat et l'état d'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbant. Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de l'IBUPROFENE® à des pH =4,6 et 8 en ajustant avec une solution acide HCl (0.1N) et une solution basique de NaOH (0.1M).

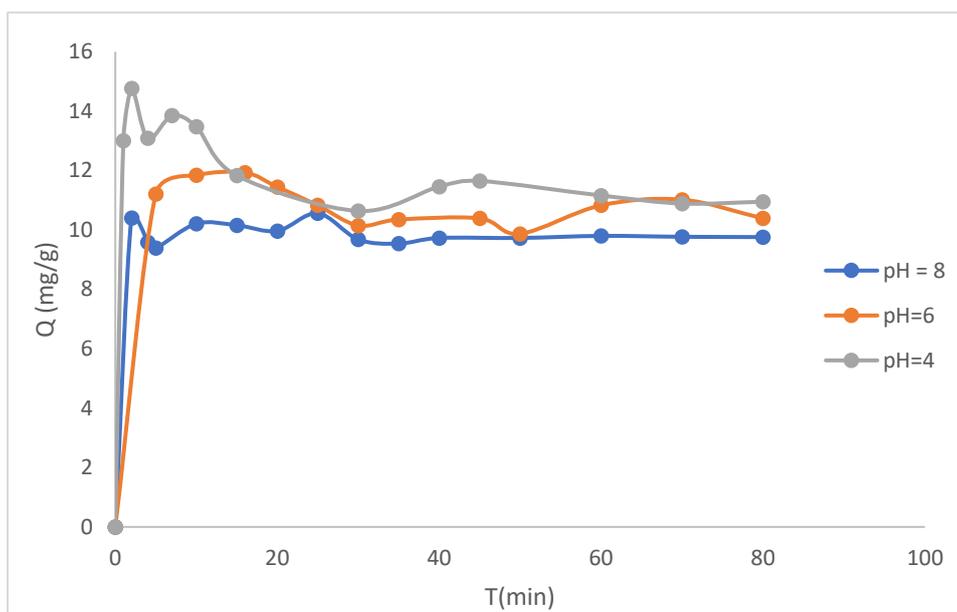


Figure III.12 : Influence du pH sur l'adsorption de l'IBUPROFENE®, $m = 1 \text{ g/l}$,
 $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$)

Il est bien connu que le pH a un effet sur la charge électrique de la surface de l'adsorbant, et en diminuant le pH, l'élimination de l'IBUPROFENE® augmente en raison de l'interaction électrostatique entre la charge de surface de l'adsorbant et la charge ionique des molécules de l'IBUPROFENE®.

D'après la figure III.12, nous remarquons que la quantité maximale d'adsorption est obtenue a pH acide égal à 4 et cette quantité diminue lorsque le pH est basique, alors l'adsorption est favorable en milieu acide.

III.2.3.4 Influence de la masse de l'argile

D'après la figure III.13, une augmentation de la masse du DD3 de 1 à 2 g entraîne une diminution de la quantité adsorbée de l'IBUPROFENE®.

Cependant, la quantité d'adsorption pour une masse de 1g/l est supérieure à celle pour une masse de 2g. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la dose d'adsorbant peut provoquer une agglomération de l'adsorbant et par conséquent, les molécules ne peuvent pas accéder facilement aux sites d'adsorption.

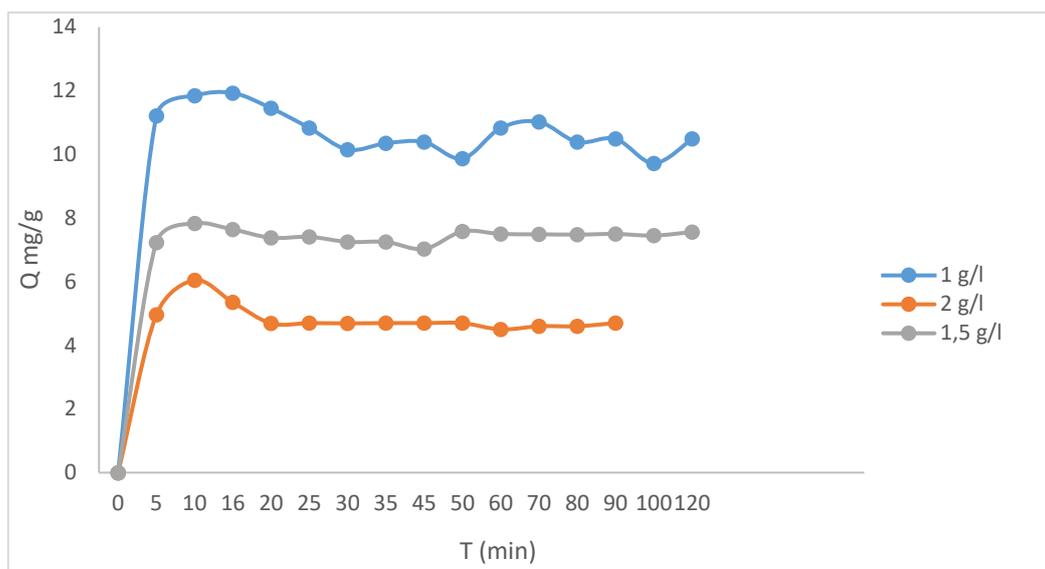


Figure III.13 : Influence de la masse de l'argile activée DD3 sur l'adsorption de l'IBUPROFENE® ($C_0 = 100$ mg/L, pH libre, $T=22$ °C, temps de contact = 120 min)

III.3 Plan d'expérience

III.3.1 Réalisation des expériences

L'adsorption de l'IBUPROFENE® et l'optimisation de meilleures conditions opératoires ont été réalisées à l'aide de Design Expert® (Version d'essai 13.0.1) et de la méthodologie de la surface de réponse. Plus précisément, le plan de Box-Behnken, qui est un plan à trois niveaux et à trois facteurs, a été utilisé. Ce plan a été choisi sur la base de la littérature antérieure et des variables de l'adsorption, car il convient à l'analyse de la surface de réponse quadratique et des modèles polynomiaux du second ordre, et permet d'optimiser le processus avec le nombre minimum d'essais possible (15 essais, y compris 3 points centraux répliqués). Une équation quadratique générée par le logiciel, qui explique la conception à trois facteurs et à trois niveaux, a été utilisée pour modéliser la relation polynomiale non linéaire entre les variables de l'adsorption.

Le tableau III.6 illustre la relation entre les résultats expérimentaux de l'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3 et les facteurs, codés et réels, X_1 qui représente le pH, X_2 la concentration initiale d'ibuprofène et X_3 la dose d'adsorbant.

Tableau III.6 : Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3

	Valeurs codées			Valeurs réelles			
	X_1	X_2	X_3	pH	$C / \text{mg/L}$	$Dose / \text{g/L}$	$q / \text{mg/g}$
1	-1	-1	0	4	150	1,5	71,67
2	1	-1	0	8	150	1,5	40,97
3	-1	1	0	4	250	1,5	131,58
4	1	1	0	8	250	1,5	109,43
5	-1	0	-1	4	200	1	113,37
6	1	0	-1	8	200	1	105,39
7	-1	0	1	4	200	2	69,72
8	1	0	1	8	200	2	64,86
9	0	-1	-1	6	150	1	60,15
10	0	1	-1	6	250	1	166,69
11	0	-1	1	6	150	2	58,27
12	0	1	1	6	250	2	82,75
13	0	0	0	6	200	1,5	75,8
14	0	0	0	6	200	1,5	77,03
15	0	0	0	6	200	1,5	77,6

III.3.2 Analyse de la variance

Le tableau III.7 présente les résultats de l'ANOVA pour le modèle de surface de réponse quadratique réduite. La signification des coefficients de régression dans l'équation du modèle a été déterminée en évaluant la valeur P et la valeur F, qui ont permis de vérifier si les résultats calculés étaient statistiquement significatifs.

Tableau III.7 : Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse quadratique réduit.

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne quadratique	Valeur F	Valeur P	
Modèle	14691,68	9	1632,41	40,21	0,0004	significatif
X_1	539,40	1	539,40	13,29	0,0148	
X_2	8410,40	1	8410,40	207,15	< 0.0001	
X_3	3612,50	1	3612,50	88,97	0,0002	
$X_1 X_2$	18,28	1	18,28	0,4501	0,5320	
$X_1 X_3$	2,43	1	2,43	0,0599	0,8163	
$X_2 X_3$	1683,46	1	1683,46	41,46	0,0013	
X_1^2	58,67	1	58,67	1,45	0,2831	
X_2^2	214,18	1	214,18	5,28	0,0701	
X_3^2	209,84	1	209,84	5,17	0,0721	
Résiduel	203,01	5	40,60			
Manque d'ajustement	201,31	3	67,10	79,29	0,0125	significatif
Erreur pure	1,69	2	0,8463			
Total SS	14894,69	14				

Il est à noter que les termes du modèle dont la valeur P est inférieure à 0,05 sont considérés comme significatifs, tandis que ceux dont la valeur est supérieure à 0,1 ne sont pas significatifs, et la réduction du modèle peut améliorer le modèle s'il existe de nombreux termes non significatifs (à l'exception de ceux qui sont nécessaires pour maintenir la hiérarchie). Pour cette étude, la valeur F du modèle de 40,21 indique que le modèle est significatif, avec une probabilité de seulement 0,04 % qu'une valeur F aussi importante puisse se produire par hasard. Cependant, le manque d'adéquation de la valeur F est significatif, avec une valeur de 79,29, avec seulement 1,25 % de chances qu'une valeur F aussi élevée soit due au bruit. En outre, les coefficients linéaires X_1 (pH), X_2 (concentration initiale de l'IBUPROFENE®) et X_3 (dose d'adsorbant), ainsi que leurs interactions X_2X_3 sont tous des termes significatifs du modèle.

Le poids des facteurs ou la part de variance prise par chaque facteur considéré (calculé à partir de la formule) est représenté par la figure III.14.

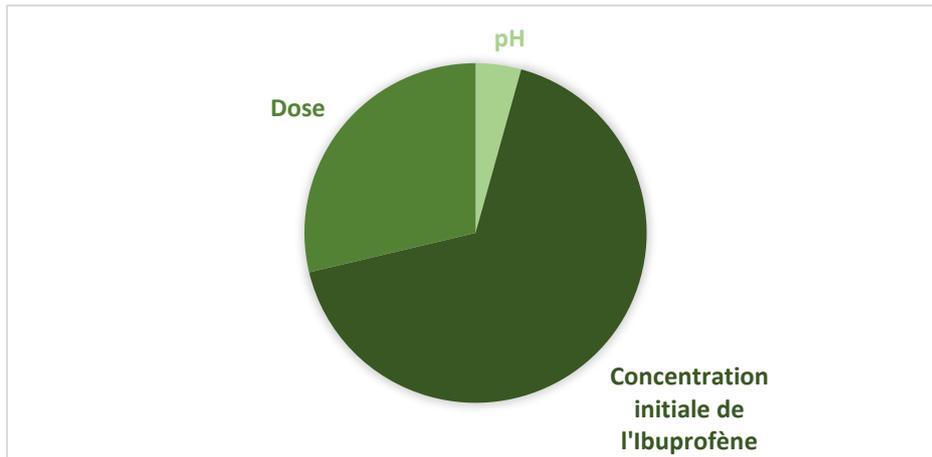


Figure III.14 : Représentation schématique de la contribution des facteurs linéaires

III.3.3 Modèle mathématique

En utilisant l'équation du modèle quadratique exprimée en facteurs codés, il est possible de prédire la réponse pour des niveaux spécifiques de chaque facteur, ce qui permet de mieux comprendre l'impact de chaque facteur sur la réponse et leurs interactions. En outre, l'équation codée peut aider à identifier l'influence relative des facteurs en comparant leurs coefficients. L'équation représente le modèle quadratique pour l'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3 en termes de facteurs codés.

$$q = 76,81 - 8,21 X_1 + 32,42 X_2 - 21,25 X_3 + 2,14 X_1X_2 + 0,78 X_1X_3 - 20,52 X_2X_3 + 3,99 X_1^2 + 7,62 X_2^2 + 7,54 X_3^2$$

Concernant les facteurs linéaires, nous avons l'effet du pH (X_1) et de la dose (X_3) avec leurs coefficients négatif et l'effet de la concentration initiale de l'IBUPROFENE® (X_2) avec leur coefficient positif. Dans l'équation, le signe positif dénote un effet synergique, tandis que le signe négatif dénote un effet antagoniste. Cela veut dire que la quantité d'adsorption de l'IBUPROFENE® diminue lorsque les variables X_1 et X_3 augmentent, et augmente avec l'augmentation de la variable X_2 .

D'autre part, l'effet des interactions de la concentration initiale de l'IBUPROFENE® avec la dose de le DD3 (X_2X_3), qui possède un coefficient négatif, est synergique. Au contraire, l'effet des interactions entre le pH et la concentration initiale de l'IBUPROFENE® (X_1X_2), le pH et la dose de le DD3 (X_1X_3) ainsi que toutes les effet quadratiques (X_1^2 , X_2^2 et X_3^2) ont un effet antagoniste sur la quantité d'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3.

III.3.4 Validité du modèle de prédiction

Le tableau III.8 représente la comparaison des valeurs expérimentales et prédites de l'adsorption de l'IBUPROFENE® par la DD3.

Tableau III.8: Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le central composite design CDD.

Expériences	Valeurs expérimentales	Valeurs prédites	Différences
1	60,15	60,28	-0,1263
2	109,43	114,76	-5,33
3	40,97	45,64	-4,67
4	113,37	118,58	-5,21
5	131,58	126,91	4,67
6	58,27	58,81	-0,5363
7	75,80	76,81	-1,01
8	105,39	100,59	4,80
9	77,60	76,81	0,7900
10	166,69	166,15	0,5362
11	71,67	66,34	5,33
12	69,72	74,52	-4,80
13	82,75	82,62	0,1262
14	64,86	59,65	5,21
15	77,03	76,81	0,2200

Un modèle est adéquat si la différence est minimale entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle approprié. Dans notre cas, nous avons obtenu des valeurs plus ou moins proches, confirmant la bonne concordance entre les valeurs observées et prédites. Ceci est confirmé par la valeur du coefficient de régression qui égale à 0,986.

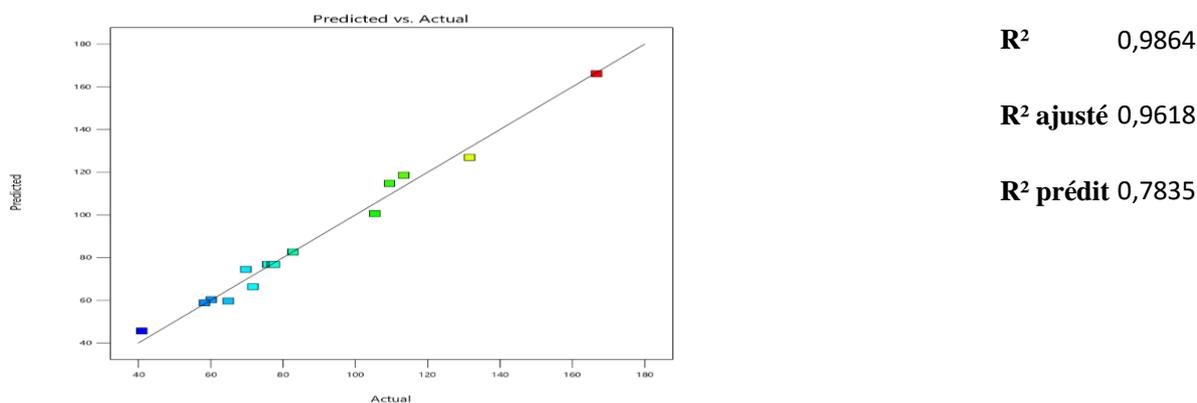
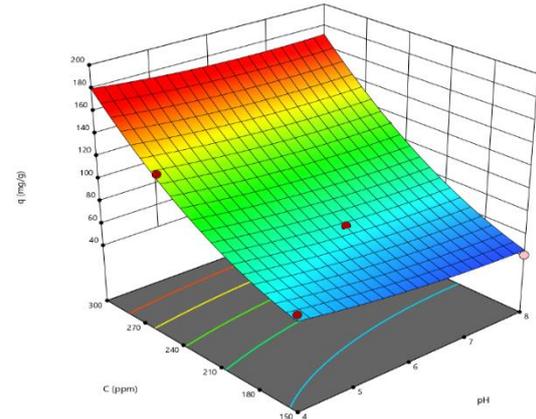
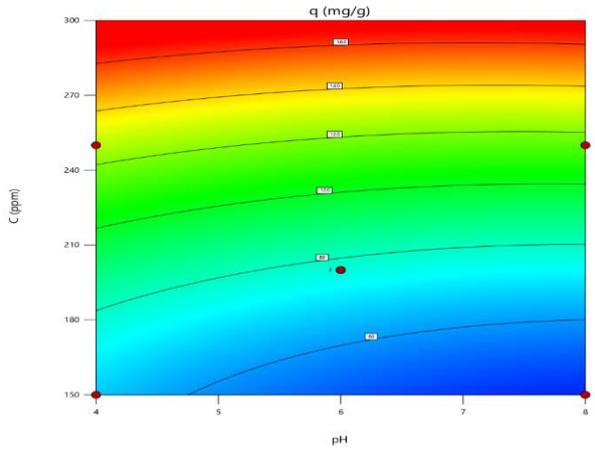


Figure III.15 : Les données expérimentales vs Les données prédites de l'adsorption de l'IBUPROFENE® par Le DD3.

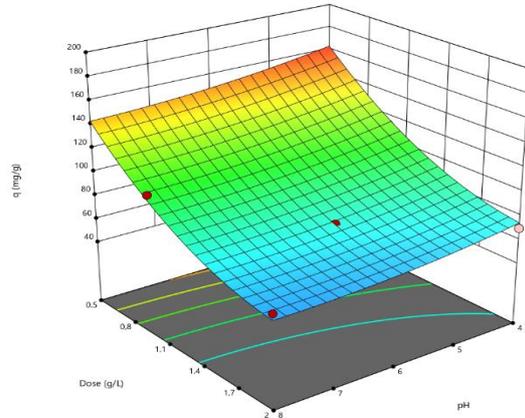
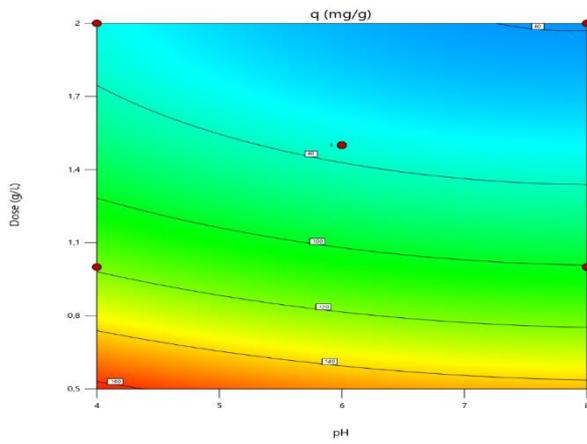
La figure III.15 présente les valeurs expérimentales mesurées (représentées par le nuage de points) et les valeurs théoriques prédites (représentées par la ligne linéaire) à partir du modèle mathématique. En outre, nous avons obtenu un R² prédit de 0,7835 est en accord raisonnable avec le R² ajusté de 0,9618, c'est-à-dire que la différence est inférieure à 0,2, indiquant la validité du modèle de régression.

III.3.5 Méthode de surface de réponse

Pour mieux comprendre le processus d'adsorption, l'impact de divers facteurs, notamment le pH initial de la solution, la concentration initiale de polluant et la dose d'adsorbant, ainsi que leur interaction dans l'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3, la méthodologie de surface de réponse a été réalisée en démontrant visuellement à l'aide de courbes de niveau en 2D (contours) et de courbes de niveau en 3D.



3D Surface



3D Surface

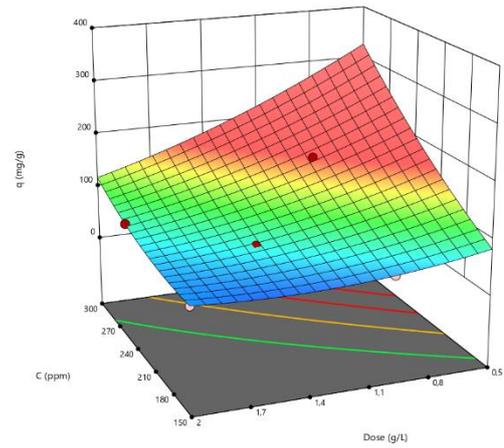
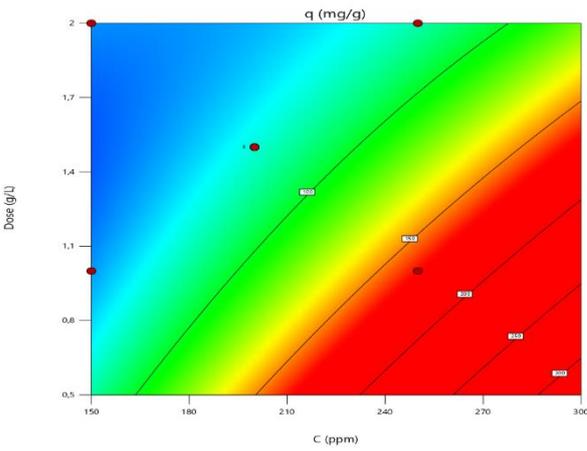
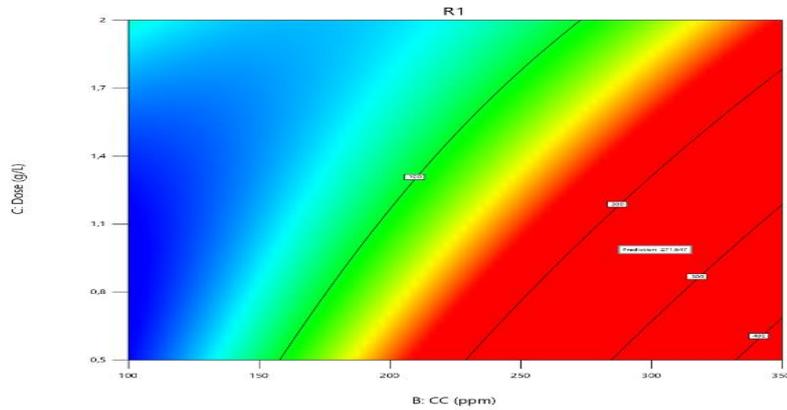


Figure III.16 : Contour d'optimisation de l'adsorption de l'IBUPROFENE @par le DD3

III.3.6 Optimisation

Afin de déterminer les paramètres expérimentaux optimaux pour avoir une quantité d'adsorption élevée de l'IBUPROFENE® par le DD3, nous avons utilisé une stratégie d'optimisation qui repose sur la minimisation de la quantité d'adsorbant et l'augmentation de la concentration de l'adsorbat.



Les résultats de l'analyse d'optimisation sont résumés dans le tableau III.9 , qui présente les conditions optimales d'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3 en utilisant une solution d'adsorbat concentrée et une petite quantité d'adsorbant.

Tableau III.9 : Conditions optimales pour l'adsorption de l'IBUPROFENE® par le DD3.

Variables	Conditions optimales
pH	4
Concentration initiale de l'IBUPROFENE® (mg/L)	300
Dose du DD3 (g/L)	1
Quantité d'adsorption prédite (mg/g)	271,64
Quantité d'adsorption expérimentale (mg/g)	269

La quantité d'adsorption prédite et expérimental de l'IBUPROFENE® par le DD3 étaient presque les mêmes, avec une différence négligeable. Ce résultat valide la précision du modèle de l'équation de régression.

En terme comparatif, le kaolin DD3 est un très bon adsorbant de l'IBUPROFENE® par rapport à la bentonite, Charbon actif, Montmorillonite traitée (Tableau III.19).

Tableau III.10 : la quantité de l'ibuprofène adsorbé par DD3 et par d'autres adsorbants.

Adsorbant	$Q_{max}(mg/g)$	Référence
Montmorillonite traitée	24	[4]
Charbon active (déchet de liège)	85.5	[5]
Bentonite	13	[6]
DD3	271,64	Notre travail

III.4 Traitement des effluents industriels pharmaceutiques

Les analyses physico-chimiques de l'effluent pharmaceutique ont été effectuées avant et après traitement par adsorption sur la zéolithe et l'attapulgite de structure mésoporeuse et le DD3 mésoporeux

III.4.1 Traitement des effluents par le kaolin DD3

Tableau III.11 : Résultats des caractéristiques physicochimiques des effluents avant et après adsorption

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	NOUROVIT®	DIAPHAG®	NOUROVIT®		DIAPHAG®	
			DD3	DD3 mésoporeux	DD3	DD3 mésoporeux
La couleur	Trouble		Limpide			
pH	4,93	6,10	4,98	5,04	6,36	6,46
PO ₄ ³⁻	1,18	2,93	0,58	0,45	0,81	0,61
NO ₂ ⁻	0,60	0,08	0,02	0,01	0,03	0,01
NH ₄ ⁺	1,08	0,07	0,37	0,24	0,12	0,06
DCO	881	960	278	231	430	381
DBO	26	37	6	4	4	2

D'après le **tableau III.11**, les effluents NEUROVIT® et DIAPHAG® sont troubles ainsi que l'odeur est intense due à l'odeur du médicament. Nous constatons également que cet effluent sont chargés en sulfates, phosphates et nitrite. La qualité physico-chimique l'effluent varie d'un médicament à l'autre. D'autre part et d'après la DCO et la DBO des effluents, nous constatons que le DIAPHAG® est plus chargé de polluants que le NEUROVIT®.

III.4.2 Traitement des effluents par la zéolithe naturelle

Tableau III.12 : Résultats des caractéristiques physicochimiques des effluents avant et après adsorption

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	NOUROVIT®	DIAPHAG®	NOUROVIT®		DIAPHAG®	
			Zéolithe	Zéolithe mésoporeuse	Zéolithe	Zéolithe mésoporeuse
La couleur	Trouble		Limpide			
pH	4,93	6,10	4,96	5,01	6,23	6,34
PO ₄ ³⁻	1,18	2,93	0,39	0,35	0,88	1,2
NO ₂ ⁻	0,60	0,08	0,02	0,02	0,03	0,11
NH ₄ ⁺	1,08	0,07	0,20	0,23	0,08	0,10
DBO	26	37	2	1,2	3	2

III.4.3 Traitement des effluents par l'attapulгите

Tableau III.13 : Résultats des caractéristiques physicochimiques des effluents avant et après adsorption.

Paramètres (mg/l)	Effluent brut		Effluent après traitement			
	NOUROVIT®	DIAPHAG®	NOUROVIT®		DIAPHAG®	
			Attapulгите	Attapulгите mésoporeuse	Attapulгите	Attapulгите mésoporeuse
La couleur	Trouble		Limpide			
pH	4,93	6,10	5,02	-	6,27	6,46
PO ₄ ³⁻	1,18	2,93	0,84	0,4	0,4	0,88
NO ₂ ⁻	0,60	0,08	0,06	0,03	0,01	0,02
NH ₄ ⁺	1,08	0,07	0,45	0,54	0,26	0,09
DBO	26	37	10	8	6	4

Les résultats des tableaux III.11, III.12, III.13 montrent que :

La DBO et la DCO sont des outils précieux pour garantir la protection de l'environnement et de la santé publique. En effet, Ces indicateurs permettent de quantifier la charge polluante de l'effluent et de mettre en place des mesures de traitement appropriées pour réduire cette charge.

La DBO de l'effluent brut de DIAPHAG® et NEUROVIT® est 37 et 26 mg/l respectivement et elle diminue d'une manière significative après traitement avec DD3 mésoporeux et zéolithe mésoporeuse.

La DCO de l'effluent brut de NEUROVIT® et DIAPHAG® est 960, 881mg/l respectivement, et elle diminue après traitement avec DD3 mésoporeux, donc plus la DCO est faible, plus les polluants organiques sont éliminés considérablement. Cela peut se traduire par une amélioration de la qualité de l'effluent traité et une réduction des risques pour l'environnement.

Les analyses effectuées par dosage des nitrites, des phosphates, de l'ammonium indiquent une diminution après traitement par la zéolithe, l'attapulгите mésoporeuse et le DD3 mésoporeux.

III.5 Caractérisation des matériaux mésoporeux après traitement d'effluent

Nous avons étudié la modification morphologique du kaolin DD3, l'attapulgite et la zéolithe mésoporeux après adsorption des produits pharmaceutique de l'effluent NEUROVIT®. Les images sont présentées dans les figures III.17, III.18, III.19.

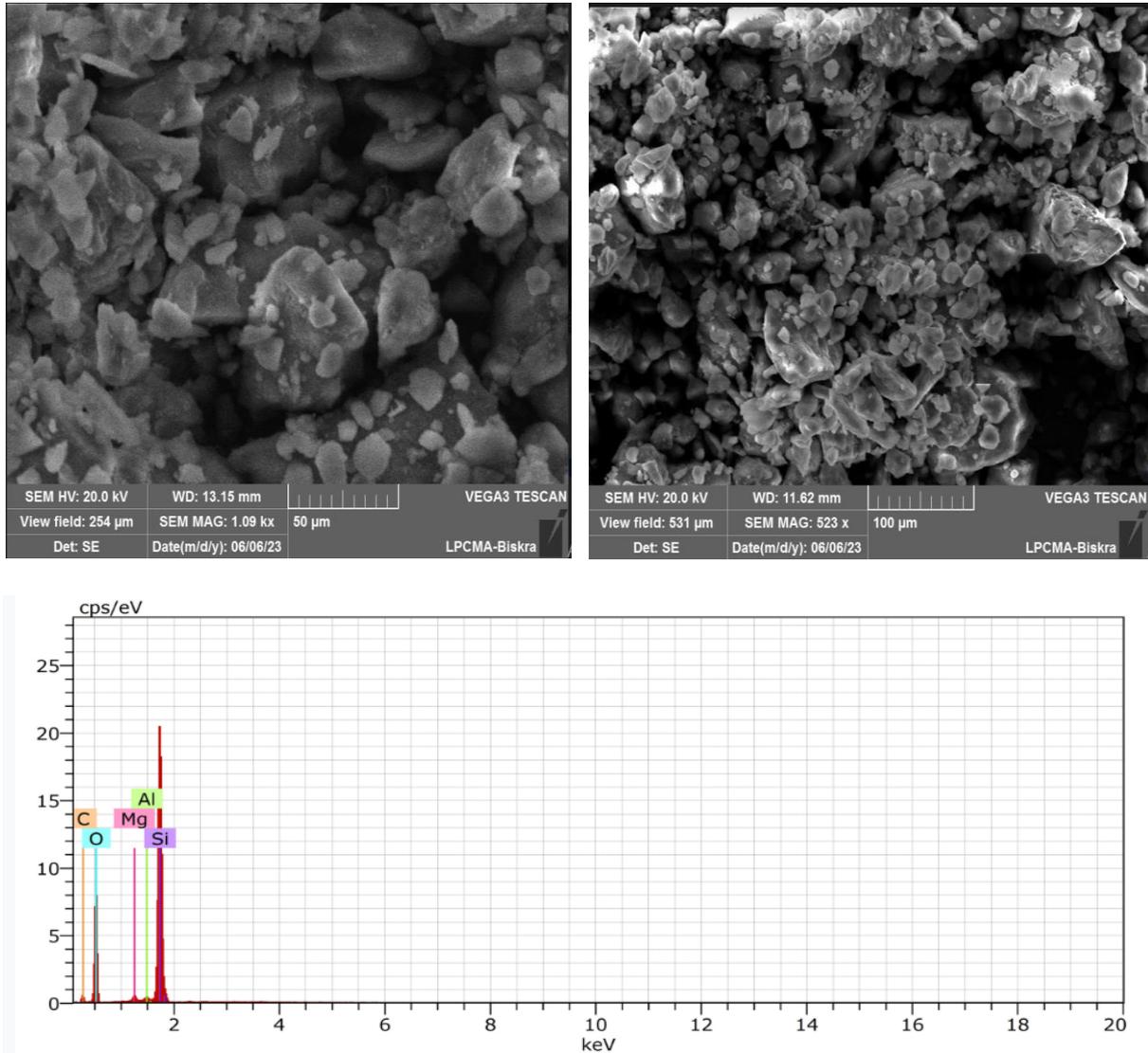


Figure III.17 : Image de MEB du DD3 mésoporeux et l'analyse EDX du DD3 mésoporeux .

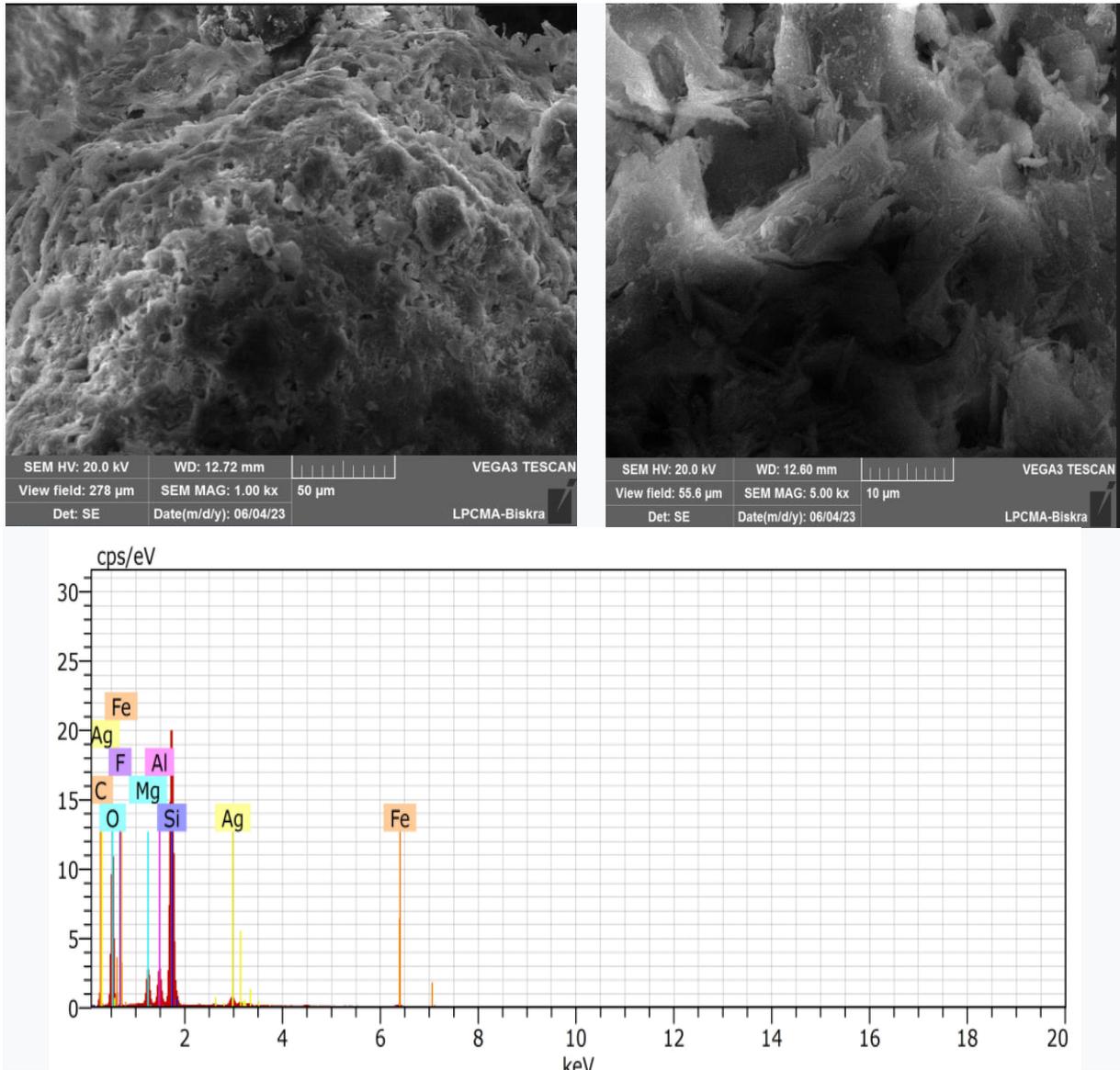


Figure III.18 : Image de MEB de l'attapulgite mésoporeuse et l'analyse EDX

de l'attapulgite mésoporeuse.

Une étude a été menée sur la zéolithe 13X synthétisée à partir de l'attapulgite a montré une adsorption plus faible des polluants dans le traitement d'effluents de DIAPHAG® et NEUROVIT® [7].

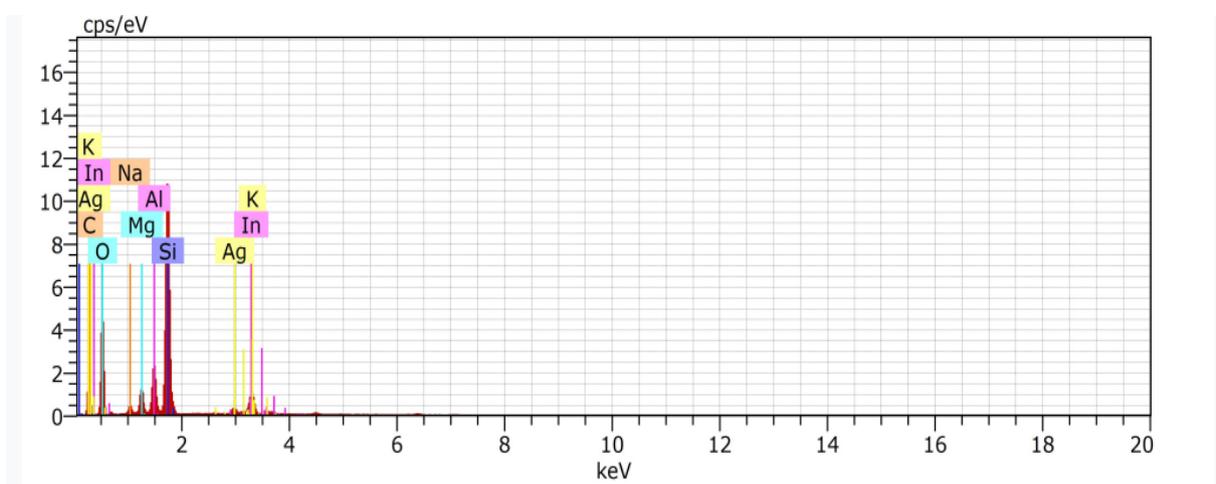
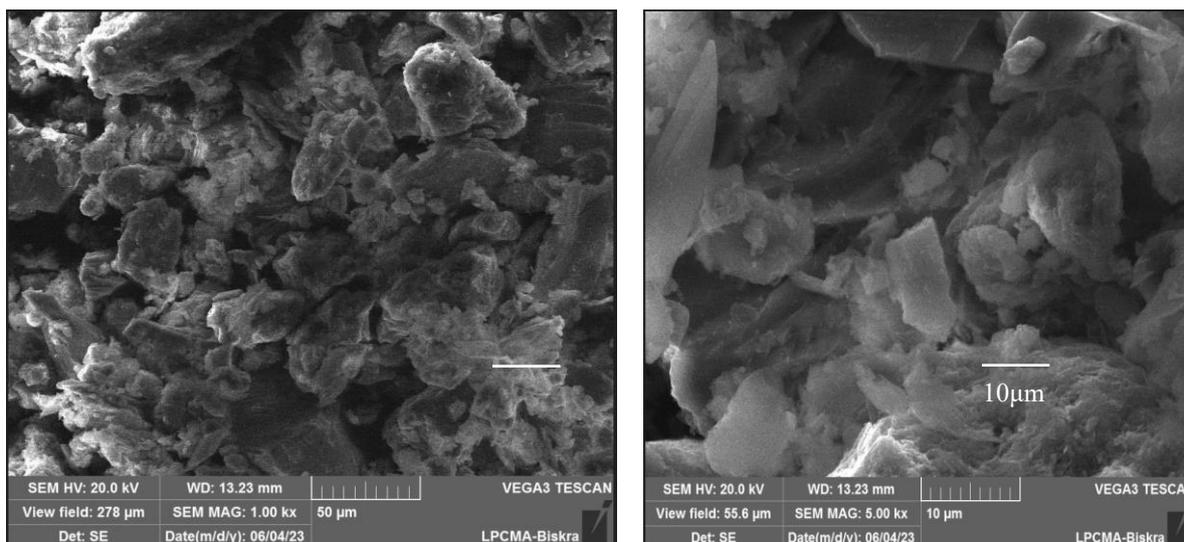


Figure III.19 : Image de MEB de la zéolithe mésoporeuse et l'analyse EDX de la zéolithe mésoporeuse

La microscopie électronique par balayage MEB, donne la morphologie du DD3, de l'attapulгите et de la zéolithe naturelle après adsorption des produits pharmaceutiques de l'effluent NEROVIT®. Les images obtenues sont présentées dans les figures III.17, III.18, III.19.

En outre, les images MEB des matériaux mésoporeux après adsorption montrent clairement qu'elles ont adsorbé les produits et sont masquées par une fine couche sur la surface dans des conditions de pH naturel. Contrairement l'attapulгите mésoporeuse qui montre un film épais qui couvre totalement la surface et qui s'explique par la faible adsorption des produits pharmaceutiques par rapport au DD3 mésoporeux et la zéolithe mésoporeuse.

- [1]. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Frederickson, G., Chmelka, B., & Stucky, G. (1998). *Science*, 279, 548.
- [2]. Landau, M., Varkey, S., Herskowitz, M., Regev, O., Pevzner, S., Sen, T., & Luz, Z. (1999). *Micropor. Mesopor. Mater.*, 33, 149.
- [3]. Bagshaw, S., Prouzet, E., & Pinnavaia, T. (1995). *Science*, 269, 1242.
- [4]. Kryuchkova, M., & al. (2021). Pharmaceuticals Removal by Adsorption with montmorillonite Nanoclay. *Moleculaire Sciences*, 22(18).
- [5]. Mester, A., & al. (2007). "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen." *Carbone* 45.10, 1979-1988.
- [6]. Majeed, B., & al. (2018). Adsorption of diclofenac sodium and ibuprofen by bentonite polyureaformaldehyde thermodynamics and kinetics study. *Chemical and Petroleum Engineering* 19.1, 29-43.
- [7]. Ayaichia N, Maatallah. O, (2022), Modification et élaboration de la Palygorskite et son application dans le traitement des effluents textile et pharmaceutique ; Université 8 Mai 1945. Guelma.

Conclusion

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet *PRIMA-TRUST 2024* “**Management of industrial Treated waste water Use as mitigation measures to water Scarcity in climate change context in two Mediterranean regions**”, un projet de coopération entre les pays européens et méditerranéens.

L’objectif principal du travail de ce mémoire rentre dans le cadre de la préservation de l’environnement et le recyclage des eaux usées industriels en contribuant à la valorisation des argiles et des zéolithes locales dans le traitement des effluents pharmaceutiques qui sont : le kaolin de djebel Debagh DD3 de la région de Guelma, l’attapulgite des balcons de Ghoufi de la région de Batna et la zéolithe de Tinbdar de la région de Bejaïa.

Tout d’abord, l’argile ou la zéolithe a été traité thermiquement et chimiquement pour une préalable purification par une solution acide puis la modifier en matériau mésoporeux à l’aide d’un copolymère tribloc P123 utilisé comme agent structurant dans la synthèse. Pour suivre l’évolution structurale, texturale et minéralogique des argiles et zéolithe, des méthodes de caractérisation ont été réalisées : la DRX à petits et grands angles, analyse minéralogique, MEB et EDX. Ces analyses ont confirmé l’obtention de la structure mésoporeuse hexagonale ordonnée du DD3 en premier puis la zéolithe et l’attapulgite qui a indiqué la présence d’un seul pic dans son diffractogramme. La composition minéralogique a montré les différentes phases présentes dans chaque matériau comme l’halloysite dans le DD3, la palygorskite dans l’attapulgite et d’autres phases minéralogiques caractérisant la phase zéolithique comme la mordénite dans la zéolithe naturelle.

Les images MEB indiquent une structure plus poreuse avec des espaces interstitiels plus grands dans le DD3, l’attapulgite et la zéolithe mésoporeux.

La performance de ces matériaux synthétisés en mésoporeux a été testé en premier dans l’adsorption de l’IBUPROFENE® et par la suite dans le traitement des effluents pharmaceutiques de NEUROVIT® et de DIAPHAG®.

L’étude cinétique de l’adsorption de l’IBUPROFENE® en solution aqueuse par le kaolin DD3 mésoporeux synthétisé à partir des surfactants L35 (DD3 Més/L35) et Le bromure de cétyltriméthylammonium (DD3 Més/CTAB) et la zéolithe naturelle, nous a permis d’optimiser les conditions d’adsorption tels que le pH, la concentration initiale de l’IBUPROFENE®, la masse du mésoporeux et le temps de contact à l’aide d’un plan d’expérience.

Conclusion

Cette étude a montré que l'adsorption de l'IBUPROFENE® est favorable dans un milieu acide à pH=4 et une concentration initiale de l'IBUPROFENE® $C_0 = 300$ mg/L, et la masse d'adsorbant $m=1$ g/L.

La cinétique d'adsorption de l'IBUPROFENE® est très rapide au cours des dix premières minutes pour l'ensemble des échantillon et elle atteint l'équilibre après un temps de contact de 120 minutes .

Le plan d'expérience a été établi selon le modèle Design Expert® et de la méthodologie de la surface de réponse afin d'optimiser les conditions opératoires de l'adsorption de l'IBURPOFENE® par le kaolin DD3.

Ensuite nous avons procédé au traitement des effluents pharmaceutiques par adsorption sur les matériaux avant et après synthèse en mésoporeux avec une agitation maximale de 3 heures à pH libre. L'analyse des paramètres physico-chimiques : la demande chimique et biologique en oxygène ainsi la mesure des concentrations de NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_2^- des effluents de NEUROVIT® et de DIAPHAG® avant et après le processus de l'adsorption par les argiles et la zéolithe naturelles et mésoporeux montre une réduction de tous les paramètres avec une efficacité plus importante du DD3 mésoporeux.

Les résultats obtenus sont prometteurs et intéressants avec les matériaux mésoporeux synthétisés avec succès à partir des argiles et zéolithe locales et montrent l'efficacité du processus utilisé pour le traitement des effluents pharmaceutiques.

Une étude par HPLC couplée à la spectroscopie de masse est envisagée pour détecter les produits pharmaceutiques présents dans l'effluent après traitement pour un recyclage des eaux usées. Cette méthode pointue consiste à valider le processus de traitement dans le cadre de développement durable.

Ce travail a fait l'objet de deux participations internationales dont l'une est acceptée.

1-EUROCLAY 2023 International Conference of European Clay Groups Association, BARI , Italy. « Synthesis, characterization and application of Algerian local clays-modified mesoporous materials for the treatment of reel pharmaceutical effluent » (Acceptée)

Fatima Zohra EL BERRICHI, Mahieddine Dhikra, Djebiha Sara, Ibtissem SLATNI, Hamdi MEKHLOUF, Joelle DUPLAY, Nor.El.Houda.FARDJAOUI, Brahim.GASMI, Ammar Maoui

2- EMCEI 2023, The 5th Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration , Rende (Cosenza) Italy. « Ibuprofen adsorption on ordered mesoporous materials synthesised from local kaolin and zeolite : Optimisation of adsorption parameters using experimental design » (soumise)

Fatima Zohra EL Berrichi, Majid Belkhodja, Djebiha Sara, Mahieddine Dhikra, , Ibtissem Slatni, Hamdi Mekhlouf, Joelle Duplay, Brahim Gasmi, Nor.El.Houda.Fardjaoui , Esma SID Lakhdar