

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

FACULTE DE THECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie chimique

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Etude comparative de l'adsorption du paracétamol sur
écorces de mandarine et le charbon actif commercial dans
un milieu aqueux**

Réalisé par :

MAOUCHE Amina

AHADOUNE Houria

Promotrice :

Mme ASSELAH Amel- MCA

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Amel', with a stylized flourish at the end.

Promotion : 2019-2020

Remerciements

Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'œuvre d'une seule personne, car il met en jeu la participation et l'aide de plusieurs personnes et organismes. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et sincère reconnaissance ainsi que nos

vifs remerciements :

- *A dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour mener ce travail jusqu'au bout.*
- *A notre promotrice Mme A. ASSELAH qui nous a permis de finaliser ce travail dans les meilleures conditions. Nous la remercions aussi pour la confiance qu'elle nous a accordée et surtout pour ses compétences scientifiques et sa rigueur qui nous ont permis de mener à bien cette étude.*
- *Aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*
- *A tous nos enseignants de la faculté de Technologie et les membres du laboratoire de l'université M'Hamed Bougara.*
 - *A nos parents, en particulier pour leurs aides morales et financières tout au long de nos études.*
- *A tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

Dédicace

Pour chaque début il y a une fin, et ce que est beau dans toute fin c'est la réussite et l'atteinte du but.

C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que je dédie le fruit de ce modeste travail comme un geste de gratitude :

À mes très chers parents

À mon père, l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur

À ma mère, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur

Mes chère sœurs Hasna et Nour

Mes chère frères Ishake et Hamza

Mes chères : Chaima, Nesrine, Chahinaz et sa famille et Marwa.

Familles : Macouche, Smati et Amari

Ma binôme : Houria et sa famille

Mes enseignants

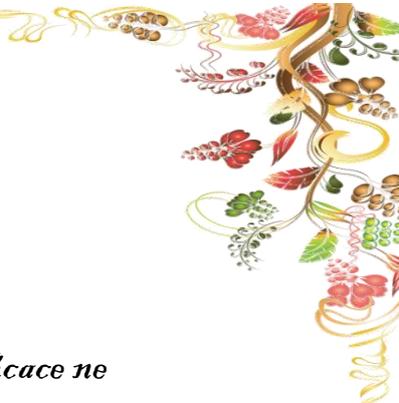
Madame Asselah

À ceux qui m'ont soutenu de loin

Et à tout ce qui m'aiment et que j'aime. . .

Pour le sourire et le bonheur que vous m'avez apporté, je vous dédie ce travail, et vous vous reconnaitrez. . .

Amina



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

À mon père et à ma mère mon trésor dans cette vie Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être

À mon mari Mohamed qui est toujours à mes côtés, qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond, merci d'être là pour moi, d'être fier de moi, de m'avoir soutenu et de partager ta vie avec moi. Me remplit de bonheur. Je t'aime.

Merci aussi pour votre famille, parents et ta sœur pour leur confiance et leur intérêt pour moi.

À Mon frère Mohamed En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

À Mes très chères frères et sœurs : Amina et Khadidja et Abd Rahman et Abd Allah pour notre complicité fraternelle. Je suis fier de vous.

À mes chères tantes Amina et Khadija et mes cousines Asma, Sirine, Bouthaina et djouhiana et mon cousin Mohamed.

À toute la famille Ahadoune et Hamidani et Aoudache.

À Souad Tu seras toujours ma meilleur amie, Je t'ai toujours considéré comme une sœur et je veux être ta meilleur amie jusqu'à ce que je sois très vieille, Vous me donnez envie d'être une meilleure personne, vous seul pouvez mettre un sourire sur mon visage quand je suis triste, peu importe à quelle distance vous êtes, vous êtes toujours dans mon cœur.

*À Marwa merci pour ton amitié sincère et profonde depuis de longues années.
Je t'ai toujours considéré comme une sœur . Tu es toujours dans mon cœur.
Merci pour ta générosité et ton soutien.*

À Meriem mazoni merci pour ton amitié sincère et profonde depuis de longues années. Je t'ai toujours considéré comme une sœur et même si l'on se voit peu.

À mes chères amies Amira et Nadjet Merci pour tous les merveilleux moments que nous avons passés ensemble.

*À ma collègue Amina merci pour votre soutien et pour votre confiance en moi,
et je vous souhaite plus de succès.*

À tous les enseignants qui m'ont suivi tout au long de mon cursus universitaire.

À tous ceux qui m'ont aidé et contribué à ma formation.

À toutes les personnes qui m'ont vraiment soutenu et aidé même si de loin ; vous êtes une source de force pour moi.

À toute la promotion génie chimique (2019-2020).

Fhouria



Table des matières

Remerciements.....	2
Dédicace.....	3
Liste des figures	9
Liste des tableaux	10
Liste des abréviations.....	11
Introduction Générale.....	12

Chapitre I : Les eaux usées

I.1. Les différents types des eaux usées.....	4
I.1.1. Les eaux usées domestiques.....	4
I.1.2. Les eaux pluviales	4
I.1.3. Les eaux usées industrielles.....	5
I.1.4. Les eaux agricoles	5
I.1.5. Les eaux de ruissellement.....	5
I.2. Pollution des eaux	6
I.2.1 Définition de la pollution	6
I.2.2 Principaux types de contamination de l'eau.....	6
I.3. Paramètres de pollution de l'eau	12
I.3.1. Les paramètres physicochimiques.....	12
I.3.2. Les paramètres microbiologiques.....	14

Chapitre II : Les substances médicamenteuses et leurs impacts sur environnement

II.1. Définition d'un médicament.....	16
II.2. Les éléments constitutifs du médicament	16
II.2.1. Principe actif (P.A).....	16
II.2.2. Excipient ou adjuvant	16
II.3. Forme pharmaceutique et voie d'administration.....	16
II.4. Classification des médicaments	17
II.5. Les différentes origines des médicaments	19
II.6. Différentes types de médicaments.....	20
II.6.1. Médicament générique.....	20
II.6.2. Médicament orphelin	20
II.6.3. Médicament biologique ou biomédicament.....	20
II.6.4. Médicament biosimilaire	21
II.6.5. Médicament à base de plantes.....	21

II.6.6. Médicaments essentiels	21
II.7. Le paracétamol (acétaminophène)	21
II.7.1. Historique	21
II.7.2. Définition	22
II.7.3. Propriétés pharmacologiques	22
II.8. La consommation du médicament	23
II.8.1. La consommation mondiale et en France	23
II.8.2. La consommation de médicaments en Algérie	24
II.9. La réglementation sur les médicaments	25
II.10. Risques et impact sur l'environnement.....	26
II.10.1. Les risque pour l'environnement	26
II.10.2. Risque sur la santé humain	27

Chapitre III : les procédés de traitement des eaux usées contaminées par des effluents médicaments

III.1. Les procédés physico-chimique	30
III.2. Les procédés physiques	31
III.2.1. L'adsorption	31
III.2.2. L'incinération	31
III.3. Les procédés membranaires	33
III.4. Les procédés chimiques.....	34
III.4.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique	34
III.5. Les procédés biologiques	35
III.5.1. Le traitement par boues activées	36
III.5.2. Les lits bactériens	36

Chapitre VI : Adsorption

IV.1. Définition	38
IV.2. Les différents types d'adsorption	38
IV.2.1. L'adsorption chimique	38
IV.2.2. Adsorption physique	39
IV.3. Mécanismes d'adsorption	40
IV.4. Facteurs influençant l'adsorption	40
IV.4.1. Surface spécifique	40
IV.4.2. Nature de l'adsorbant	41
IV.4.3. pH	41
IV.4.4. Polarité	41
IV.4.5. Température	41
IV.4.6. Nature de l'adsorbât	41

IV.5. Isothermes d'adsorption	41
IV.5.1. Généralités sur les isothermes	41
IV.5.2 Classification d'isothermes d'adsorption	42
IV.5.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	44
IV.6. Cinétique d'adsorption.....	47
IV.6.1. Modèles cinétiques	48
IV.7. Thermodynamique de l'adsorption	49
Chapitre V : Les méthodes de caractérisation physiques et chimiques	
V.1. Caractéristiques de l'adsorbant.....	52
V.1.1 Chimique	52
V.2. Physique	57
V.2.1. la densité	57
V.2.2. la porosité	57
V.2.3. analyse granulométrique	59
V.2.4. Surface spécifique	59
V.2. Caractéristiques de l'adsorbat.....	59
Chapitre VI : Synthèses des travaux antérieurs et méthodologie	
VI.1. Première synthèse.....	63
VI.1.1. Résultats	63
VI.1.2. Conclusion	67
VI.2.1. Matériel et produits	67
VI.2.2. Méthodologie	68
1. Ecorces de mandarine	68
2. Paracétamol	71
VI.3. Etude paramétrique et cinétique de l'adsorption du paracétamol sur les écorces de mandarine et le charbon actif	72
VI.3.5. Effet de la vitesse d'agitation	73
VI.3.6. Effet de la température	73
VI.4. Modélisations des isothermes d'adsorption pour le CAC et ECM	74
VI.5. Cinétiques d'adsorption	74
Conclusion générale	75
Références bibliographie	78

Liste des figures

Figure 1 : Composition d'une eau usée domestique	4
Figure 2 : Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.	12
Figure 3 : Structure chimique du paracétamol	22
Figure 4 : coagulation –floculation	30
Figure 5 : Principe de l'ultrafiltration	33
Figure 6 : Principe de l'osmose inverse	33
Figure 7 : schéma de traitement par oxydation avancée.	35
Figure 8 : Schéma de l'adsorption physique	39
Figure 9 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	40
Figure 10 : Isotherme d'adsorption en phase liquide	42
Figure 11 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.	46
Figure 12 : Modèle d'adsorption en multicouches.....	46
Figure 13 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.....	47
Figure 14 : Détermination du pH isoélectrique pH_{pzc}	53
Figure 15 : Diffractogramme du MCB, du MCC et du MCCA	54
Figure 16 : Spectre de FTIR de Paracétamol	55
Figure 17 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon	56
Figure 18 : Microscope Electronique à Balayage	56
Figure 19 : Schéma d'un grain poreux.	58
Figure 20 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.	59
Figure 21 : Courbe d'étalonnage du paracétamol	61
Figure 22 : Tamiseuse d'analyse pour tamisage à sec	69
Figure 23 : Tamisage de l'échantillon.....	70
Figure 24 : La courbe cumulative de l'ECM.	71
Figure 25 : Courbe d'étalonnage.....	72

Liste des tableaux

Tableau 1 : Concentrations en médicaments (en $\mu\text{g/l}$) en entrée et sortie dans différentes stations d'épuration .	9
Tableau 2 : Formes galéniques les plus courantes .	17
Tableau3 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments .	18
Tableau 4 : Les principaux marchés pharmaceutiques dans le monde en 2008 et 2018.....	24
Tableau 5 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	39
Tableau 6 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du paracétamol sur CANa_1 et CANa_2	65
Tableau 7 : Paramètres isothermes pour l'absorption de paracétamol à partir d'une solution aqueuse	66
Tableau 8 : Résultats de l'analyse granulométrique de l'ECM	70

Liste des abréviations

CAC : Charbon actif commercial

ECM : écorces de mandarine

MEB : Microscopie électronique à balayage.

BET : Brunauer, Emmett et Telle.

UV-Visible : Ultraviolet-visible.

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

MES : Matières en suspension.

DRX : Diffraction des rayons X.

PH_{pzc} : potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.

EMA: European Agency for Evaluation of Medical.

DCE : Directive européenne.

MNU : Médicaments non utilisés.

STEP : Les stations d'épurations.

POA : Procédés d'oxydation avancée

DCO : Demande chimique en oxygène

MCB : Marc de café brut

MCC : Marc de café carbonise

MCCA : Marc de café carbonise active

Introduction Générale

« CE N'EST PAS DANS LA SCIENCE QU'EST LE BONHEUR, MAIS
DANS L'ACQUISITION DE LA SCIENCE. »

Edgar Allan Poe

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

Les pollutions majeures, liées à l'activité humaine, sont constituées de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse). L'usage excessif de substances médicamenteuses à usage humain ou vétérinaire dans le monde provoque une source de pollution vis-à-vis de l'environnement qui devient de plus en plus inquiétante à la fois pour les scientifiques et les politiques. Depuis les années 80 un certain nombre d'études ont été réalisées sur l'analyse des résidus médicamenteux dans les eaux usées. Ces recherches ont montré la présence de traces de plusieurs composés organiques et inorganiques. Ainsi, la présence de résidus des produits médicamenteux et des métaux lourds dans les eaux usées depuis un certain nombre d'années est parmi les sujets de préoccupation majeurs [1].

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques. Pour atteindre le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes, les médicaments doivent nécessairement être absorbables, hydrosolubles et liposolubles. De plus, ils doivent être assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés. Ces caractéristiques sont comparables à celles de nombreuses substances toxiques et xénobiotiques connus. En raison de l'usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques, ces substances constituent un vrai danger écotoxicologique. Face à ces polluants très nombreux et présents à l'état de traces, il est donc crucial de développer des méthodes de plus en plus fines de purification de l'eau. Les charbons activés, connus pour leurs bonnes caractéristiques physico-chimiques sont d'excellents candidats en tant qu'adsorbants des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère mais aussi comme adsorbants de fin de filière pour la dépollution de l'eau. Ils présentent en effet, un large spectre d'adsorption et en particulier de très bonnes capacités d'adsorption en phase liquide, pour des polluants de taille nanométrique et à l'état de traces [2].

Introduction générale

Les objectifs de cette étude sont :

- La valorisation de déchets alimentaires (écorces de mandarines) en charbons actifs ;
- L'élimination de polluants d'origine pharmaceutiques (traces de paracétamol) à partir de solutions aqueuses par adsorption sur un bioadsorbant.

Ce travail est scindé en deux parties :

La première partie contient quatre chapitres qui présentent une synthèse bibliographique relative aux eaux usées et aux types de ses polluants, ainsi que les produits pharmaceutiques et le risque de leur présence dans les eaux usées, et dans le dernier chapitre de cette partie nous avons traité le phénomène d'adsorption en phase aqueuse, et applications de carbone actif dans le traitement de l'eau, en particulier pour l'absorption du paracétamol.

La deuxième partie est composée de deux chapitres présentant les protocoles expérimentaux, la méthode de préparation des différentes solutions, ainsi que les dispositifs expérimentaux, les différentes méthodes d'analyse et caractérisation du charbon actif en général. De plus, un exemple d'adsorption de paracétamol est fourni pour donner un aperçu de l'étude. Le manuscrit se termine par une conclusion, suivi de quelques perspectives.

Chapitre I :

Les eaux usées

Les eaux usées regroupent les eaux résiduaires domestiques (les eaux vannes et les eaux ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines). Ils constituent donc un effluent pollué et qui sont rejetées dans un émissaire d'égout vers le milieu naturel [3].

I.1. Les différents types des eaux usées

On distingue trois types des eaux usées :

I.1.1. Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales). Ces eaux contiennent des matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et des matières organiques constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses [2].

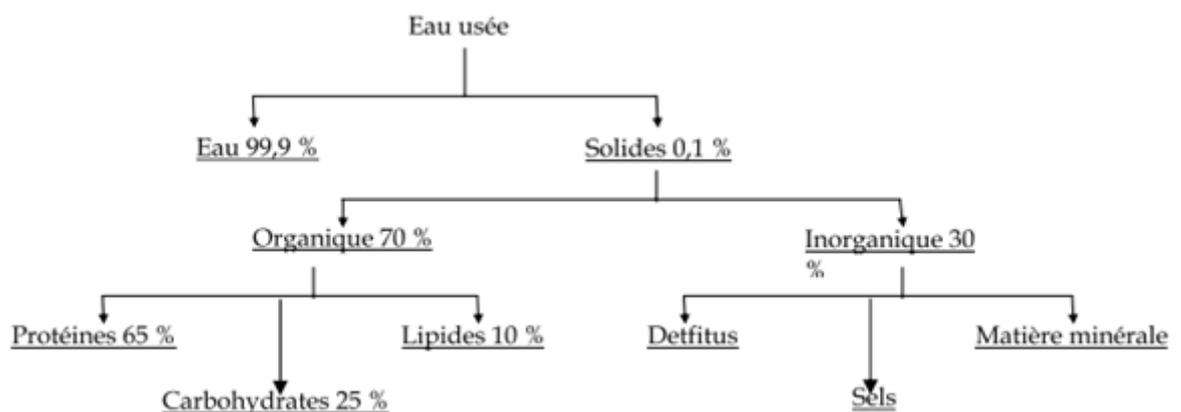


Figure 1 : Composition d'une eau usée domestique [3].

I.1.2. Les eaux pluviales

Ce sont les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours). Les eaux qui ruissent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des déchets végétaux, etc., et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides, détergents...etc [5].

I.1.3. Les eaux usées industrielles

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales. Ces eaux ont une grande variété et peuvent être toxiques pour la vie aquatique, ou pour l'homme. Les eaux résiduaires sont celles qui ont été utilisées dans des circuits de réfrigération, qui ont servi à nettoyer ou laver des appareils, des machines, des installations, des matières premières ou des produits d'une usine, elles peuvent contenir des substances chimiques utilisées au cours des fabrications. Les liquides résiduaires sont des liquides résultant des fabrications ; c'est le cas des solutions de produits chimiques, des solutions de sous-produits, ou le cas des liquides acides provenant de la vidange des cuves de décapage des métaux [6].

Les rejets industriels peuvent donc suivre trois voies d'assainissement :

- Ils sont directement rejetés dans le réseau domestique ;
- Ils sont prétraités puis rejetés dans le réseau domestique ;
- Ils sont entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel.

I.1.4. Les eaux agricoles

Il s'agit de rejets liquides agricoles issus du ruissellement d'eau d'irrigation qui entraîne des engrais, des pesticides, des herbicides ou des rejets organiques dus à un élevage important.

I.1.5. Les eaux de ruissellement

Les eaux de pluie qui ruissellent sur les surfaces imperméabilisées, en général en zone urbaine, sont collectées par un réseau qui peut-être le même que celui qui collecte les eaux usées, ou non. On distingue :

- Les réseaux unitaires : un seul collecteur assure le transport des eaux usées et des eaux pluviales. La qualité et le volume des eaux qui arrivent alors à la station d'épuration sont très variables. Pour éviter qu'un débit supérieur à sa capacité n'arrive à la station d'épuration, des ouvrages de déviation (réservoirs et déversoirs d'orage) sont répartis sur le réseau ;
- Les réseaux séparatifs : deux réseaux sont mis en place, l'un pour collecter les eaux usées, l'autre pour les eaux de ruissellement. En principe seules les eaux usées arrivent à la station d'épuration pour traitement, c'est-à-dire que les eaux de pluie ne sont pas traitées et rejetées directement. La station ne doit donc théoriquement recevoir qu'un effluent brut de qualité relativement régulière et de débit relativement bien déterminé [3].

I.2. Pollution des eaux**I.2.1 Définition de la pollution**

La pollution est due à toute substance physique, chimique ou biologique rejetée dans une eau naturelle qui perturbe l'équilibre de cette eau, induit d'importantes nuisances (mauvaise odeur, fermentation, inconforts divers, risques sanitaires, etc.) et qui se répercute, à court ou à long terme, sur notre organisme à travers la chaîne alimentaire de laquelle nous dépendons [7].

I.2.2 Principaux types de contamination de l'eau

L'eau, qu'elle soit douce, salée, de l'eau de pluie, de l'eau souterraine ou de l'eau superficielle, peut être souillée par des matières qui peuvent la rendre nocive. Selon l'origine des déchets (industriels, agricoles, urbains...), qui est majoritairement anthropique, Les polluants peuvent être classés, selon leur nature, en trois grandes catégories : chimique, physique et biologique [1].

I.2.2.1. Les polluants biologiques

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable ; par conséquent l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes.

Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et animale, telles que les streptocoques, *Escherichia coli*, etc. En outre la pollution virale de la biosphère peut aussi avoir des effets dévastateurs et selon les estimations, il y en a dix fois plus de virus sur la terre que l'ensemble des cellules vivantes [8].

I.2.2.2. Les polluants physiques

La pollution physique est due essentiellement aux substances en suspension (matières solides) [8] bien que sa forme commune est la pollution thermique [10]. Elle peut englober également plusieurs autres aspects : couleur, transparence, pH dont on peut citer :

1. Les polluants nucléaires

Ils résultent des accidents divers ou des rejets des centrales nucléaires, ou dans le pire des cas, à partir d'une explosion nucléaire. Ces polluants sont notamment une série d'éléments et des composés radioactifs y compris les éléments dérivés de l'uranium, le plutonium, le césium, et l'iode.

2. Les polluants thermiques

Ils peuvent être naturels, dans le cas des sources chaudes ou des étangs peu profonds pendant l'été ou causés par les humains, par la décharge de l'eau qui a été utilisée pour refroidir les centrales électriques ou autre équipement industriel [11].

3. La pollution comportant des matières en suspension

Cette pollution comporte des matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la trouble [12].

I.2.2.3. Les polluants chimiques

Les industries chimiques continuent à synthétiser des milliers de substances chaque année. Plusieurs de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et persistants [13].

Cependant, les contaminants les plus nuisibles à la santé sont les produits chimiques d'origines naturelles qui se trouvent habituellement dans les eaux souterraines [14].

1. Les éléments minéraux nutritifs

Ces éléments sont des nitrates et phosphates qui proviennent de l'agriculture et des effluents domestiques. Ils sont à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et plancton dans les milieux aquatiques.

2. Les métaux lourds

Ils constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine.

3. L'uranium

Il se trouve dans les eaux souterraines associé aux roches granitiques et aux autres dépôts minéraux [1].

4. Les produits pharmaceutiques

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$ dans diverses matrices environnementales [15], incluant une grande variété de composés tels que les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, les anticancéreux et d'autres cytotoxiques, les antiépileptiques, etc. [16].

a. Les sources des effluents liquides pharmaceutiques

Selon (ANP, 2008) [17]. Il faut en distinguer deux types de sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique (Figure 2).

i. Les sources diffuses

Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers.

ii. Les sources ponctuelles

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs.

b. L'origine des effluents liquides pharmaceutiques**i. Les rejets d'origine domestique**

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés. Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les œstrogènes, notamment l'hormone de la pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration, d'autres molécules, comme le propranolol (un bêta-bloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 %.

ii. Les rejets des établissements de soins

Ce sont les principaux responsables de l'élimination des produits radio pharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradables comme la bléomycine, le méthotrexate, le 5-fluorouracil, la cytarabine, la gencitabine ou l'épirubicine : ils sont peu dégradés par les stations d'épuration et peuvent persister assez longtemps en gardant un potentiel hautement toxique et migrer dans les eaux de surface et les eaux de consommation. L'augmentation de l'incidence des cancers ne fera qu'amplifier leur présence dans l'environnement avec des risques pour le système immunitaire et génétique de la faune et de la flore. Comme le prédisent Castegnaro et Hansel [18], Des médicaments anticancéreux excrétés par des malades sont présents dans les effluents de centres hospitaliers universitaires à des concentrations moyennes de 146 et 109 ng /L avec des pointes de 4 500 et 3 000 ng/L respectivement pour le cyclophosphamide et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 ng /L pour le platine. Des fluoroquinones comme la ciprofloxacine ont été trouvées dans les effluents d'hôpitaux à des concentrations élevées de 5 à 100 µg/L [19].

Tableau 1 : Concentrations en médicaments (en µg/l) en entrée et sortie dans différentes stations d'épuration [20].

Composés	Entrée	Sortie	Elimination maximale (%)
AINS, Analgésiques			
Aspirine	3,2	0,6	81
Naproxèn	44,7	12,5	40 - 100
Diclofénac	0,95	0,27	71 +/- 18
	3,0	2,5	17
Ibuprofène	2,8	1,9	23 +/- 30
	3	-	96
Kétoprofène	38,7	4	> 90
	13,1 +/- 4	0 - 38	78 - 100
Paracétamol	0,25 - 0,43	0,15 - 0,24	8 - 53
	2 +/- 0,6	0 - 1,25	51 - 100

	6,9	0	100
Dextropropoxyphène	0,03	0,06	0
Bêta-bloquants	-	-	-
Propranolol	70	304	0
Hypolipémiants			
Bézafibrate	2,6	0,24	91 +/- 4
	0,42 +/- 0,3	0 - 0,85	15 – 100
Gemfibrozil	0,7	1,3	-
	-	-	-
Acide clofibrrique	0,15 - 0,25	0,15 - 0,25	0
	0,34	0	91
Neurotropes			
Carbamazépine	-	-	7 – 8
	0,7	0,7	< 10
Antinéoplasiques			
Ifosfamide	0,007 - 0,029	0,01 - 0,43	0
Tamoxifène	0,15	0,20	0
Produits de contraste	0,18 - 7,5	0,14 - 8,1	0

iii. Les rejets d'élevages

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de ces médicaments comme promoteurs de croissance (tylosine). Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux...) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacin sur des périodes assez mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules.

iv. Les rejets d'origine industrielle**a. L'industrie chimique fine**

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réactions secondaires.

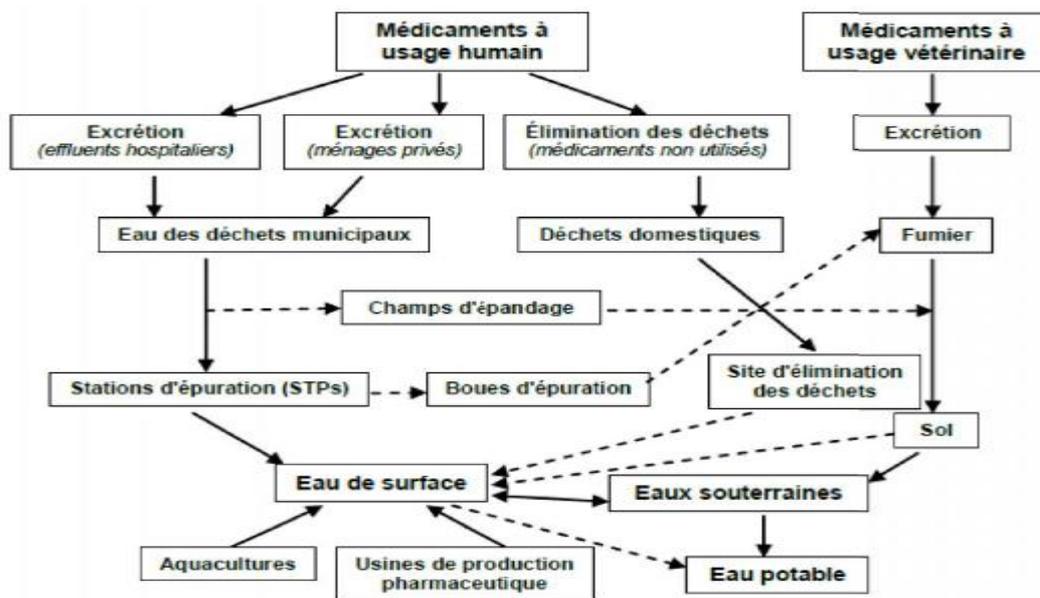


Figure 2 : Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

b. L'industrie pharmaceutique

Ces rejets peuvent entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement. Même si l'industrie pharmaceutique respecte aussi les bonnes pratiques de fabrication, les normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées, il n'est pas impossible que des rejets de substances pharmaceutiques puissent se produire. Une étude allemande rapporte des concentrations élevées de phénazone et de diméthylaminophénazone (jusqu'à 95 µg/L) [19].

I.3. Paramètres de pollution de l'eau

I.3.1. Les paramètres physicochimiques

I.3.1.1. Température

La température est un facteur écologique important du milieu. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique). Certains rejets présentent des écarts de température importants avec le milieu récepteur : ce sont par exemple, les eaux de refroidissement des centrales nucléaires thermiques induisant ainsi une forte perturbation du milieu [21]. Il est important de connaître la température de l'eau avec précision. En effet, celle-

ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels, ..., etc. [22].

I.3.1.2. Odeur

L'eau d'égout fraîche a une odeur fade qui n'est pas désagréable, par contre en état de fermentation, elle dégage une odeur nauséabonde [7].

I.3.1.3. Couleur

La coloration d'une eau peut être soit d'origine naturelle, soit associée à sa pollution. La coloration d'une eau est donc très souvent synonyme de la présence de composés dissous et corrélativement la présence de solutés induit une coloration qui ne se limite pas au seul domaine du visible [15].

I.3.1.4. Matières en suspension (M.E.S)

Il s'agit de matières non solubilisées. Elles comportent des matières organiques et des matières minérales [23].

I.3.1.5. Débit

Le principal intérêt de la mesure du débit est le fait qu'il permet de quantifier la pollution rejetée par l'intermédiaire de (l'équivalent habitant) qui exprime le volume d'eau usée moyen déversé par habitant et par jour [7].

I.3.1.6. Turbidité

La turbidité est liée à la présence plus ou moins importante de matières en suspension d'origine minérale ou organique [24].

I.3.1.7. pH

Le pH d'une eau représente son acidité ou alcalinité. Les eaux usées domestiques sont généralement neutres ou basiques, de (6 à 9), donc elle n'influe pas sur le pH du milieu récepteur mais les affluents industriels constituent un facteur très important dans la modification de la valeur de pH [22].

I.3.1.8. Conductivité

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations [24].

I.3.1.9. Oxygène dissous

L'oxygène est toujours présent dans l'eau. Sa solubilité est fonction de la pression partielle dans l'atmosphère et de la salinité. La teneur de l'oxygène dans l'eau ne dépasse rarement 10 mg/l. Elle est fonction de l'origine de l'eau ; l'eau usée domestique peut contenir de 2 à 8 mg/l [7].

I.3.1.10. Autres éléments**1. Azote**

C'est un élément qui se trouve sous forme ammoniacale ou organique ou inorganique (ammoniaque, nitrate, nitrite) : il constitue la majeure partie de l'azote total. L'azote est l'un des éléments qui favorisent la prolifération d'algues [26].

2. Phosphore

L'apport journalier de phosphore est d'environ 4g par habitant. Il est dû essentiellement au métabolisme de l'individu et l'usage de détergent. Les rejets varient d'ailleurs suivant les jours de la semaine [7].

3. Métaux lourds

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux usées urbaines à l'état de trace. Des concentrations élevées sont en général révélatrices d'un rejet industriel. Leur présence est nuisible pour l'activité des micro-organismes donc elle perturbe le processus d'épuration biologique [27].

I.3.2. Les paramètres microbiologiques

Les eaux usées contiennent tous les micro-organismes (champignons, helminthes, protozoaires, bactéries et virus) dont certains sont pathogènes. La présence de coliformes et de streptocoques témoigne d'une contamination fécale de ces eaux qu'il est impératif d'épurer pour préserver le milieu naturel [28].

Chapitre II :
Les substances
médicamenteuses
et leurs impacts
sur
environnement

L'évaluation et la maîtrise du risque que présentent les médicaments pour ou via le milieu aquatique devraient tenir suffisamment compte des objectifs de l'union en matière d'environnement. L'intérêt de trouver des méthodes non coûteuses, efficaces et d'application facile, comme l'adsorption sur des matériaux considérés comme déchets d'origine naturelle et valorisés, s'avère important dans le contexte environnemental actuel du développement durable [29].

II.1. Définition d'un médicament

Le médicament est défini par l'Organisation Mondiale de la Santé « OMS » comme suit: «On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'homme ou à l'animal, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions organiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique » [30].

II.2. Les éléments constitutifs du médicament

Le médicament est constitué de deux éléments principaux :

II.2.1. Principe actif (P.A)

C'est une substance susceptible de prévenir ou de faire cesser un trouble déterminé dans l'organisme. En d'autres termes, c'est l'élément possédant les propriétés curatives et/ou préventives du médicament.

II.2.2. Excipient ou adjuvant

L'excipient est un mélange de substances dites auxiliaires, inactives par elles-mêmes sur la maladie, qui facilitent la préparation et l'emploi du médicament. Celui-ci comporte en plus le conditionnement qui en facilite la délivrance, l'utilisation et en assure la conservation [31].

II.3. Forme pharmaceutique et voie d'administration

La forme galénique désigne la forme sous laquelle sont mis les principes actifs et les excipients pour constituer un médicament.

Tableau 2 : Formes galéniques les plus courantes [31].

Voie d'administration	Forme pharmaceutique
Orale	Comprimés, gélules, solutions ou suspension aqueuses
Parentérale	Solutions aqueuses
Rectale	Suppositoires
Vaginale	Comprimés, solutions aqueuses
Ophthalmique	Solutions aqueuses
Percutanée	Pommades et solutions
O.R.L	Solutions aqueuses pulvérisées ou non

II.4. Classification des médicaments

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme et classes thérapeutiques selon les pathologies traitées. La plus répandue est la classification ATC (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite [33, 34].

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

Tableau3 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments [33].

Classe	Exemples	Classe	Exemples
Analgésiques et Antalgiques	Aspirine	Anticancéreux	Cyclophosphamide
	Paracétamol		Ifosfamide
	Phénazone	Anticoagulants	Warfarine
	Tramadol	Anticonvulsivants	Carbamazépine
Anti- arythmiques	Amiodarone	Anti-diabétiques	Metformine
Anti- asthmatiques	-Salbutamol	Antifongiques	Amphotéricine B
Antibiotiques	Aminoglycosides	Antigoutteux	Allopurinol
	Apramycine		
	Kanamycine	Antihistaminiques	Cimetidine
	β -Lactamines,	Anti-hypertenseurs	-Propranolol
	Penicillines		
	Amoxicilline	Anti-inflammatoires	Aspirine
	Ampicilline	non stéroïdiens	Acide salicylique
	Céphalosporines		Ibuprofène
	Céfaclor	Antiseptiques	Triclosan
	Céfalexine		
	Sulfonamides	β -bloquants	Aténolol
	Sulfaméthoxazole		Bisoprolol
	Sulfachloropyridazine		Carazolol
	Fluoroquinolones	Bronchodilatateurs	Fénoterol
	Ciprofloxacine		
	Erythromycine	Régulateurs lipidiques	Fénofibrate et acide Fénofibrique
Macrolides			
Erythromycine			
Tylosine	Stéroïdes et hormones	Progestérone Testostérone	
Lincosanides			
Clindamycine	Stimulants cardiaques	Digoxine	
Lincomycine			
Phenicoles	Stimulants du système nerveux central	Caféine	
Chloramphénicol			

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

	Tetracyclines Chlorotétracycline Tétracycline Triméthoprim Bacitracine Néomycine		
--	---	--	--

II.5. Les différentes origines des médicaments

Synthétique : Très nombreux et obtenus par hémisynthèse ou synthèse.

Exemple :

Hémisynthèse : pénicillines.

Synthèse : antispasmodiques, bêtabloquants.

Végétale : préparation à base de plantes (plantes entières ou parties de plantes)

Exemple : Morphine, digitaline, quinine, taxol...

Animale : Thérapie ancienne, appelée omothérapie, utilisée pour traiter des insuffisances physiologiques.

Exemple :

- Venins de serpent : action rapide sur le système nerveux et sanguin.
- Venins de batraciens qui contiennent de la dermaseptine antiseptique.
- Les sangsues permettent d'obtenir de l'hirudine, de la lépirudine qui sont toutes deux anticoagulantes, et l'hémentine, qui dissout les caillots.
- Certaines larves de mouches sont utilisées en pansements pour le traitement des escarres.

Microbiologique : Produits élaborés par les micro-organismes cultivés en milieu liquide.

Exemple :

- Levures, bactéries, virus.

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

Minérale : Emploi très ancien et actuellement limité.

Exemple :

- Bicarbonate de sodium : correcteur de pH pour l'acidité gastrique.
- Silicate d'aluminium et de magnésium : pansement gastro-intestinal.
- Sulfates de sodium et de magnésium : purgatifs.
- Oxyde de zinc et sulfate de cuivre : antiseptiques.
- Chlorure de zinc : anti-inflammatoire dans le traitement de l'acné.

Biotechnologique : Les micro-organismes sont cultivés pour la production de molécules identiques à celles produites par l'homme.

Exemple :

- Insuline, interférons, hormone de croissance,...,etc. [35].

II.6. Déférentes types de médicaments

Il existe de nombreux types de médicaments sont :

II.6.1. Médicament générique

Si l'on s'en tient à la définition juridique, qui date de 1981, un médicament générique est "une copie d'un médicament original dont la production et la commercialisation sont rendues possibles par la chute du brevet dans le domaine public, une fois écoulée la période légale de protection" [36]. Il doit avoir la même composition qualitative et quantitative en principes actifs, la même forme pharmaceutique que le princeps et qu'il a la même efficacité thérapeutique (même biodisponibilité) [37].

II.6.2. Médicament orphelin

Les médicaments dits 'orphelins' sont destinés au traitement de maladies qui sont si rares que les promoteurs sont peu disposés à les développer dans les conditions de commercialisation habituelles [38].

II.6.3. Médicament biologique ou biomédicament

Selon l'article L5121-1 du Code de la Santé Publique Française, un médicament biologique concerne « tout médicament dont la substance active est produite à partir d'une source biologique ou en est extraite et dont la caractérisation et la détermination de la qualité nécessitent une

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

combinaison d'essais physiques, chimiques et biologiques ainsi que la connaissance de son procédé de fabrication et de son contrôle » [39] .

II.6.4. Médicament biosimilaire

Le terme biosimilaires dérive de : Bio : issu du vivant (par exemple une protéine) et similaire : cliniquement équivalent, comparable à un médicament biologique.

Un médicament biosimilaire est un médicament qui, comme tout médicament biologique, est produit à partir d'une cellule, d'un organisme vivant ou dérivé de ceux-ci. La mise à disposition des médicaments biosimilaires a un double intérêt :

D'un point de vue santé publique : Augmenter le nombre de médicaments biologiques disponibles permet de limiter les tensions d'approvisionnement et de prévenir les ruptures de stocks et/ou les accidents de production. Ceci permet de garantir aux patients le maintien de l'accès à leurs traitements.

D'un point de vue économique : Stimuler la concurrence et induire une baisse des prix des médicaments biologiques tout en garantissant la sécurité et la qualité des traitements [40].

II.6.5. Médicament à base de plantes

Ce sont des médicaments dont les principes actifs sont exclusivement des drogues végétales et/ou des préparations à base de drogue(s) végétale(s). Les composants à effets thérapeutiques connus sont des substances ou des groupes de substances, définis chimiquement, dont la contribution à l'effet thérapeutique d'une drogue végétale ou d'une préparation est connue [41].

II.6.6. Médicaments essentiels

Ce sont des médicaments qui répondent aux besoins de santé prioritaires d'une population. Ils sont sélectionnés en fonction de la prévalence des maladies, de l'innocuité, de l'efficacité et d'une comparaison des rapports coût-efficacité. Ils devraient être disponibles en permanence dans le cadre de systèmes de santé opérationnels, en quantité suffisante, sous la forme galénique qui convient, avec une qualité assurée et à un prix abordable au niveau individuel comme à celui de la communauté [42].

II.7. Le paracétamol (acétaminophène)

II.7.1. Historique

En 1886, deux médecins alsaciens étudient l'action anti-infectieuse du naphtalène. Un jour, ils se réapprovisionnent auprès d'un pharmacien de la ville mais le produit ne fonctionne pas.

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

Les chercheurs le testent et découvrent de puissantes propriétés antipyrétiques. Puis ils apprennent que ce n'était pas du "naphtalène" mais de l'acétanilide (utilisée dans la fabrication du paracétamol). En 1893, un autre médecin, J. Von Mering, compare alors les propriétés antalgiques et antipyrétiques du paracétamol et de la phénacétine. Cette dernière apparaît (à tort) moins toxique et le paracétamol tombe dans l'oubli.

Cinquante années plus tard, des essais cliniques confirment les propriétés antalgiques et antipyrétiques du paracétamol dont la tolérance se révèle bonne. La molécule apparaîtra sur le marché américain en 1955 puis en France en 1957 [43].

II.7.2. Définition

Le paracétamol (acétaminophène) est l'un des médicaments les plus populaires et largement utilisés. Paracétamol ou l'acétaminophène sont deux noms officiels du même composé chimique dérivé de son nom chimique : N-acétyl-para-aminophénol (le segment "cet" inséré entre "para" et «Amino») [43].

II.7.3. Propriétés pharmacologiques

Il est généralement admis que les deux effets systémiques du paracétamol ayant une importance thérapeutique sont l'analgésie et l'antipyrine, alors que ses activités anti-inflammatoires et antirhumatismales sont négligeables [45]. Le paracétamol est le métabolite actif de l'acétanilide et de la phénacétine, il partage les mêmes propriétés analgésiques et antipyrétiques avec ces deux substances, mais sans leur effet inducteur de la méthémoglobine [46]. C'est un acide extrêmement faible ($pK_a = 9,5$ à 25 °C), donc neutre à des pH physiologiques [47, 48].

- Formule brute : $C_8 H_9 NO_2$
- Masse molaire : $151,2\text{ g.mol}^{-1}$
- Point de fusion : $168-172\text{ °C}$

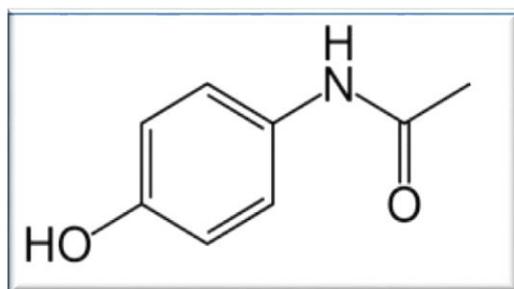


Figure 3 : Structure chimique du paracétamol [49].

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

Le paracétamol est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'éther et le chloroforme, il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, inodore, de saveur amère [49].

II.8. La consommation du médicament

II.8.1. La consommation mondiale et en France

En 2018, le marché mondial du médicament a dépassé 1046 milliards de dollars de chiffre d'affaires (environ 928 milliards d'euros), en croissance de 5 % par rapport à 2017.

Le marché américain (Etats-Unis) reste le plus important, avec 45% du marché mondial, loin devant les principaux marchés européens (Allemagne, France, Italie, Royaume-Uni et Espagne), qui réalisent 15,7 % de parts de marché, le Japon (7,1 %) et les pays émergents (Chine et Brésil), 10,4 %.

La France demeure le deuxième marché européen derrière l'Allemagne. Toutefois, elle voit sa part de marché reculer de 2,2 points en dix ans.

Une étude IQViA, publiée en janvier 2019, confirme cette tendance : la France perdrait deux places à l'horizon 2023, se faisant dépasser par l'Italie et le Brésil (The Global Use of Medicine in 2019 and Outlook to 2023) [50].

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

Tableau 4 : Les principaux marchés pharmaceutiques dans le monde en 2008 et 2018 [50].

	En % du marché mondial en 2018	En % du marché mondial en 2008
Etats-Unis	45,5 %	37,6 %
Chine	8,2 %	Non définis
Japon	7,1 %	9,9 %
Allemagne	4,8 %	5,3 %
France	3,3 %	5,5 %
Italie	3,1 %	3,3 %
Royaume-Uni	2,3 %	2,9 %
Brésil	2,2 %	Non définis
Espagne	2,2 %	2,9 %
Canada	2,1 %	2,4 %

II.8.2. La consommation de médicaments en Algérie

La consommation annuelle des boîtes de médicaments en Algérie est de 420 millions sur un total de 730 millions de boîtes produites en 2019. La consommation annuelle des Algériens de médicaments s'élevait à 2 milliards de dollars de médicaments consommés, alors que la valeur de 1,8 milliard de dollars était consommée [51].

Le marché pharmaceutique en Algérie ces dernières années était passé de 2,1 milliards de dollars en 2012 à 2,4 milliards de dollars en 2013, puis 2,7. Un milliard de dollars en 2014 et 2015, alors qu'il atteignait 2,9 milliards de dollars en 2016, Le taux de croissance du marché

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

pharmaceutique en Algérie, Entre 2012 et 2013, il a atteint 13,8%, avant de baisser de 3% entre 2014 et 2016 en raison de la «correction commerciale» qui a provoqué une baisse des prix, indiquant qu'il devrait connaître un taux de croissance de 7% en 2021 [52]. Et cette année, avec la propagation du virus Corona, la consommation de médicaments en Algérie a considérablement diminué [53].

II.9. La réglementation sur les médicaments

Les principaux textes réglementaires concernant les conditions d'autorisation de mise sur le marché des produits pharmaceutiques à usage humain et à usage vétérinaire sont :

La loi 95-101 du 2 février 1995 instaure plusieurs mesures relatives au renforcement

de la protection de l'environnement, notamment :

- la gestion des déchets et la prévention des pollutions,
- le principe de pollueur-payeur,
- les principes de précaution et de prévention,
- les principes de réduction à la source et de responsabilité

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE, directive européenne (2000/60/CE) fixe des objectifs pour la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles (eaux de surface intérieures, eaux souterraines, eaux estuariennes et eaux côtières) au plus tard en 2027

La réglementation européenne stipule, depuis 2004 pour les médicaments à usage humain et 2001 pour ceux à usage vétérinaire que chaque état membre doit mettre en place un système approprié de collecte des médicaments non utilisés (MNU) et périmés qui seront ainsi éliminés par incinération à haute température de façon limiter les risques de contamination de l'environnement .

Le règlement CE n°726/2004 du Parlement européen et du Conseil du 31 mars 2004 établissant des procédures communautaires pour l'autorisation et la surveillance en ce qui concerne les médicaments à usage humain et à usage vétérinaire et qui institue l'Agence Européenne des Médicaments (EMA),

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

Le règlement CE n°470/2009 (dernier acte modificatif) du Parlement européen et du conseil du 6 mai 2009 établissant des procédures communautaires pour la fixation des limites de résidus des substances pharmacologiquement actives dans les aliments d'origine animale.

Ainsi, afin d'obtenir l'autorisation de mise sur le marché de nouvelles molécules, il est nécessaire de fournir une estimation de l'exposition à des risques. La Directive de l'EMA ou EMEA (European Agency for Evaluation of Medical) distingue deux étapes dans l'évaluation du risque environnemental des médicaments à usage humain

Phase 1 : Estimation de la concentration de la molécule prédictive dans les eaux. Si la molécule reste inférieure à 0,01ug/L, la molécule est considérée comme ne présentant pas de risque environnemental, l'industriel n'est pas tenu de réaliser des études complémentaires.

Phase 2 : Si la concentration est supérieure à 0,01ug/L, ou pour des molécules considérées à risques (par exemple les perturbateurs endocriniens), l'industriel devra réaliser des études complémentaires : devenir du produit et ses effets sur l'environnement, réalisation de tests sur des espèces biologiques spécifiques [54].

II.10. Risques et impact sur l'environnement

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance [20]. Leur présence dans les milieux aquatiques dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules, de leur demi-vie. En ce qui concerne les antibiotiques, plusieurs entre eux ont été détectés dans les effluents industriels, certains de ces antibiotiques étant faiblement dégradés par les stations d'épurations (STEP). La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement.

Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire.

II.10.1. Les risque pour l'environnement

On retrouve dans les milieux aquatiques des concentrations très faibles de résidus provenant de médicaments destinés à la consommation humaine ou animale. L'origine de ces produits est multiple. A l'échelle du territoire, les principales sources sont :

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

Le rejet par les systèmes d'assainissement de molécules non métabolisées ou de leurs produits de dégradation, les métabolites ; ces molécules proviennent essentiellement des excréta (urine et fèces) des personnes soignées mais également du déversement direct dans le réseau d'évacuation de médicaments non utilisés ;

Le rejet, dans les urines ou les excréments des animaux d'élevage, de résidus de médicaments utilisés pour les soigner ou pour faciliter leur croissance ;

Le rejet accidentel ou volontaire, par mise en décharge, de médicaments périmés ou non utilisés.

Localement les rejets industriels (industrie pharmaceutique) ou hospitaliers peuvent également contribuer à la pollution des milieux aquatiques.

Façon certaine à la présence des substances actives dans l'eau. On peut par exemple citer :

Des perturbations de la reproduction des animaux (poissons, batraciens, mammifères marins), pouvant aller jusqu'au changement de sexe et associés à la présence d'œstrogènes ;

Des modifications des populations bactériennes, avec en particulier un développement des bactéries résistantes aux antibiotiques, associées à une pression de sélection due à la présence permanente d'antibiotiques dans l'eau ;

Des modifications du comportement de poissons, par exemple perches rendues plus agressives du fait de la présence d'un antidépresseur (oxazepam) dans l'eau, ..., etc.

De gènes leur permettant d'échapper à l'action des antibiotiques. Parmi les sources de transfert à l'homme de ces bactéries résistantes, l'eau n'est qu'un des vecteurs.

La présence d'antibiotiques peut également affecter la qualité des sols. Ils agiraient de deux manières :

- En perturbant la communauté bactérienne par leurs activités antibiotiques.
- En créant des résistances parmi les bactéries environnementales ou en apportant des

bactéries résistantes transmises par les fumiers et purins, c'est-à-dire créées dans le tube digestif des animaux traités.

II.10.2. Risque sur la santé humain

Les risques pour l'homme sont à la fois directs et indirects. Le principal risque indirect est lié au développement de souches de bactéries résistantes aux antibiotiques. Ce risque est réel et des

Chapitre II : Les substances médicamenteuse et leur impacts sur environnement

mesures ont été prises pour limiter la présence de résidus antibiotiques dans les milieux aquatiques (en particulier réglementation, voire interdiction, de leur utilisation comme complément alimentaire dans l'élevage des animaux). Les risques directs sont liés à l'exposition chronique de l'homme aux résidus de médicaments, par contact avec l'eau ou par consommation d'eau et/ou de poissons. Il a été démontré que les doses susceptibles d'être ingérées dans le « pire cas » restaient éloignées des doses thérapeutiques. Le risque direct semble donc faible. Malgré tout, des effets toxiques restent possibles du fait du caractère chronique de l'exposition, des risques d'accumulation dans la chaîne alimentaire et dans le corps humain et de potentiels effets cocktail. Ce risque est d'autant plus important que l'exposition existe à chaque âge de la vie et que par exemple les bébés et les enfants peuvent être extrêmement sensibles à certaines molécules. La vigilance est donc nécessaire [55].

**Chapitre III : les
procédés de traitement
des eaux usées
contaminées par des
effluents médicaments**

En général, le traitement des eaux usées a pour fonction de les transformer en eau potable. Alors que l'assainissement des eaux usées a pour objectif de collecter puis d'épurer les eaux polluées avant leur rejet. Toutefois, le terme « traitement » est généralement employé pour désigner l'opération d'assainissement.

III.1. Les procédés physico-chimique

Utilisés en général comme moyens de traitement complémentaires, ces procédés combinent les principes de la chimie et de la physique [56]. Certaines substances comme les colloïdes sont particulièrement stables en suspension et leur durée de décantation peut être trop longue. Afin de favoriser leur décantation, le décanteur est probablement conditionné avec les réactifs chimiques qui facilitent l'agglomération des particules [57]. Deux techniques sont utilisées :

- **La coagulation** annule les charges électriques des particules en suspension par l'ajout de réactifs minéraux.
- **La floculation** provoque l'agglomération des particules déchargées par les coagulants. La fraction des floes peut être améliorée par addition de floculant.

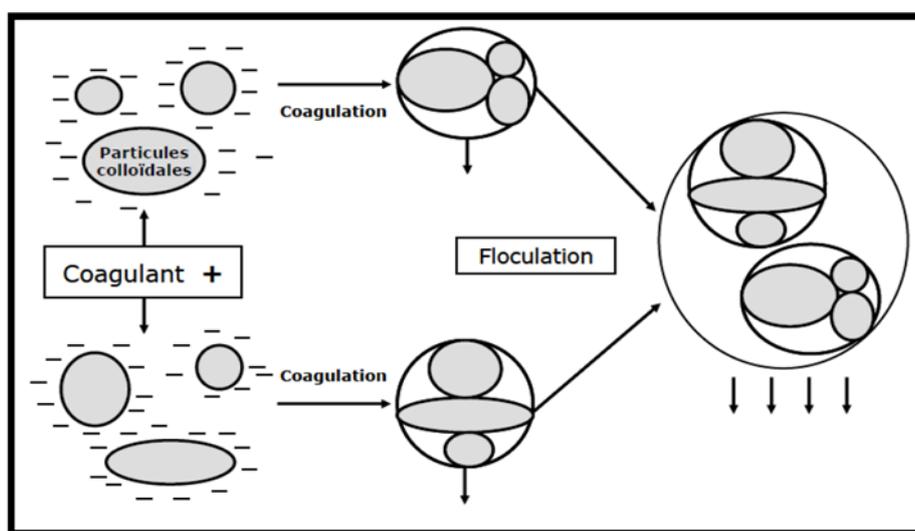


Figure 4 : coagulation –floculation [58].

III.2. Les procédés physiques

III.2.1. L'adsorption

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules organiques extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle elles sont immergées. Le matériau qui adsorbe est l'adsorbant et la molécule adsorbée, l'adsorbat. Le transfert de masse de l'adsorbat de la phase liquide vers la surface de l'adsorbant est le phénomène de base mis en jeu dans l'adsorption. On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique appelée physisorption et l'adsorption chimique dite Chimisorption [59].

III.2.2. L'incinération

L'incinération est un mode de traitement des déchets qui consiste à les brûler à haute température (entre 850°C et 1000°C). Elle est également appelée traitement thermique et se différencie selon qu'il y ait ou non, lors de la combustion, récupération d'énergie. Elle doit être assortie d'un traitement performant des fumées. L'incinération permet une réduction de 70% de la masse des déchets entrants et de 90 % du volume. Elle est utilisée principalement pour les déchets hospitaliers

La technique d'incinération génère en parallèle des sous-produits toxiques et dangereux sous forme de gaz (CO, CO₂, NO₂, SO₂, etc.) et de résidus solides de métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le chrome, le mercure et le nickel. En dehors des métaux lourds, le processus d'incinération est accompagné de rejets d'une grande variété de polluants dans les cendres volantes et les mâchefers et de les rejets gazeux (dioxines, furanes, oxyde d'azote et de soufre, HCl, etc...) qui représentent un risque réel pour la santé publique et l'environnement.

Plusieurs études ont associé de nombreux problèmes de santé au fait de vivre à proximité d'un incinérateur ou de travailler dans une de ces installations. Parmi ces problèmes, on a pu répertorier des cancers (aussi bien chez les enfants que chez les adultes), des impacts nocifs sur le système respiratoire, cardiaques, des perturbations du système immunitaire, des allergies amplifiées et des anomalies congénitales [60].

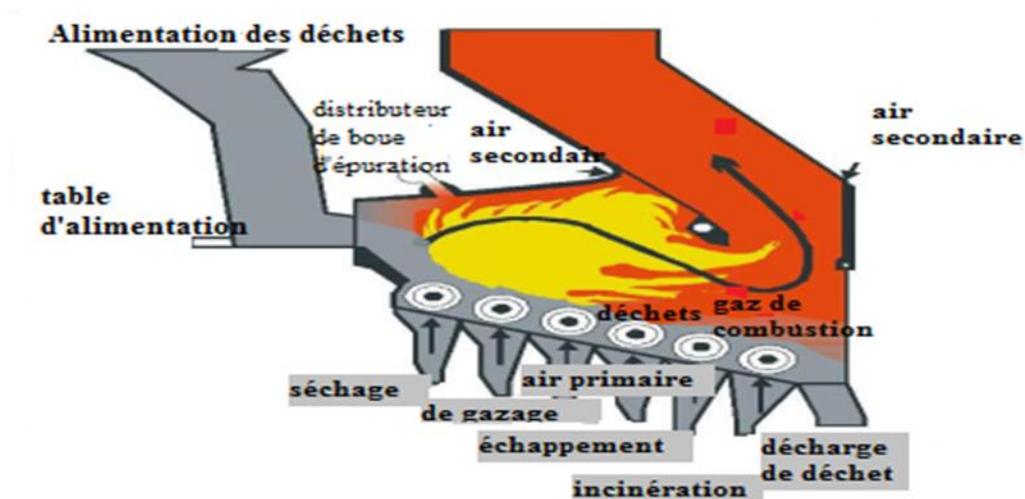


Figure 5 : Exemple de chambre d'incinération Source [61].

III.2.2.1. Types d'incinération

1. Incinération directe

Elle fait en général appel à des fours à lits de sable fluidisé (inertie thermique) et la combustion s'opère en phase gazeuse. Après un préchauffage à 600 °C et admission à l'intérieur ou au-dessus du lit de sable (en un ou plusieurs points selon la taille du four et le constructeur), les boues sont portées à une température d'environ 850 à 900 °C pour un temps de séjour de quelques secondes.

2. Co-incinération

On parle de Co-incinération lorsque les déchets sont incinérés avec des matériaux. C'est notamment le cas des sidérurgistes et surtout des cimenteries qui sont de très gros consommateurs d'énergie [62].

III.3. Les procédés membranaires

Ils permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de micromètres) motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température.

La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration : pores de 0,05 à 10 μm , ultrafiltration : pores de 1 à 100 nm, nano filtration : pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure [63]. Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement [64, 65].

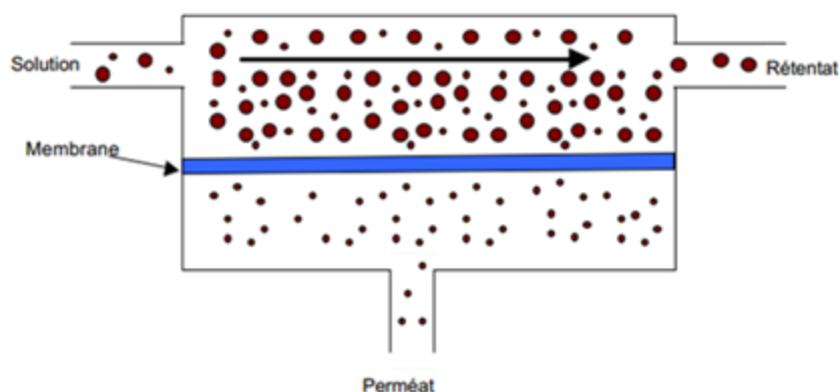


Figure 5 : Principe de l'ultrafiltration [66].

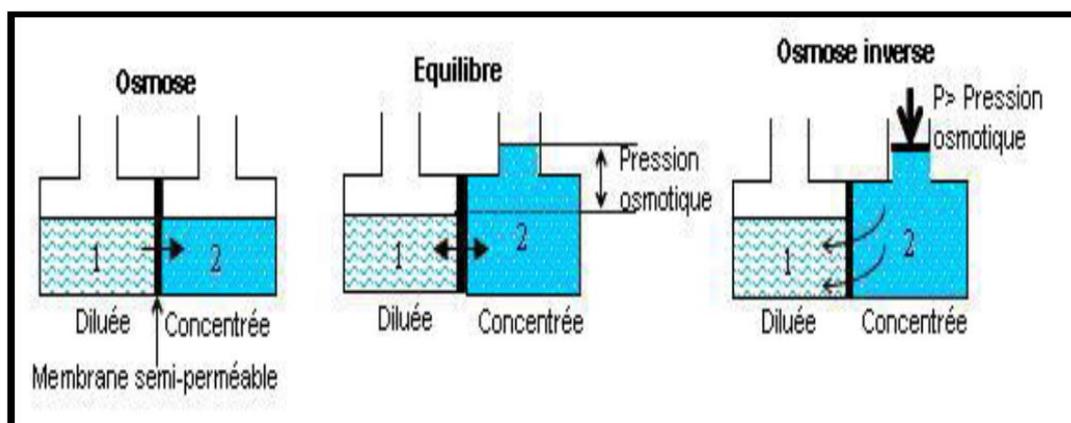


Figure 6 : Principe de l'osmose inverse [67].

III.4. Les procédés chimiques

III.4.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique

Ces procédés sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$). L'hypochlorite de sodium s'attaque à la fonction amine des colorants et provoque la destruction du motif azoïque. L'inconvénient de son utilisation est son instabilité, d'où sa production sur site. Quant au peroxyde d'hydrogène, il a un potentiel d'oxydation de 1,78 V a. 25 °C. Il est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. A l'état pur, ce composé est stable. Cependant, pour qu'il donne un bon rendement, il a besoin d'être activé [68].

III.4.1.1. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des techniques de traitement physicochimiques utilisant des réactions spécifiques en vue de générer des radicaux libres pour la dégradation de polluants organiques. Les radicaux libres $^{\circ}OH$ sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec un grand nombre de composés organiques réfractaires [68]. Ces procédés mettent en jeu des réactions homogènes et sont très respectueux de l'environnement. Ce sont des technologies émergentes avec un grand potentiel pour éliminer les polluants de plusieurs types d'eaux usées, y compris les effluents d'industrie de production de boissons. C'est donc à juste titre qu'ils ont montré des performances prometteuses dans plusieurs projets de traitement des eaux usées [69]. Ont obtenu une bonne élimination de la DCO et du COT au cours de leurs travaux sur le traitement des eaux usées d'une industrie vinicole par des procédés d'oxydation avancée utilisant l'ozone ($O_3/O_3/UV$ et $O_3/UV/H_2O_2$).

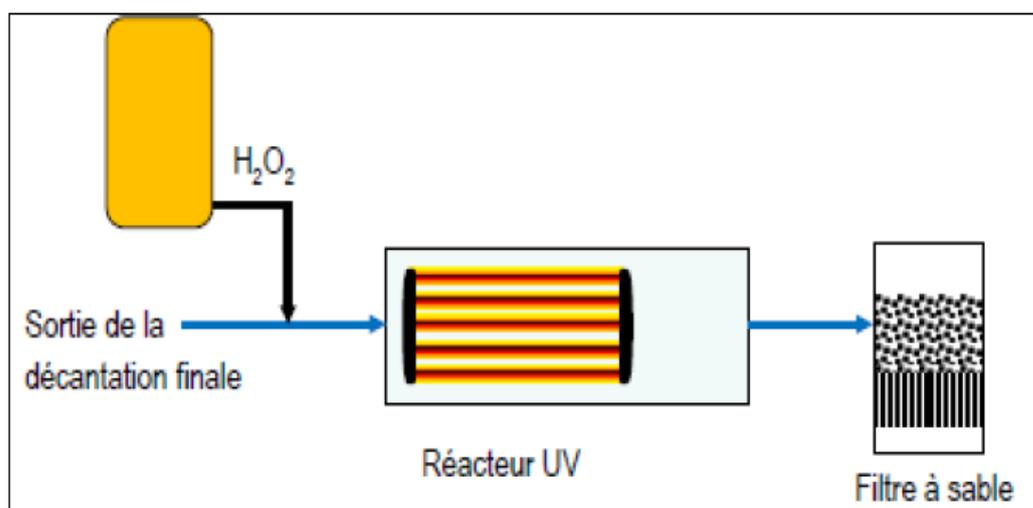


Figure 7 : schéma de traitement par oxydation avancée [71].

Les réactions d'oxydation ne peuvent être exécutées avec succès que dans les milieux homogènes. Par conséquent les groupes substituant (groupements alkyle) qui diminuent la solubilité dans l'eau, défavorisent la dégradation. Au contraire en son chimie le phénomène de cavitation que nous verrons dans la suite de ce travail, constitue un avantage dans la mesure où les composés moins solubles donc plus hydrophobes se dégradent plus rapidement par pyrolyse. Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes :

- Les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV et O_3/UV),
- Les procédés photo catalytiques en phase homogène ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$) et/ou hétérogène (UV/TiO_2),
- Les procédés d'oxydation électrochimique et les procédés d'oxydation sono chimique [72, 73].

III.5. Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques. Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [74]. Le traitement in situ présente de nombreux avantages en matière de

simplicité, de coût et d'efficacité [75]. Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques.

III.5.1. Le traitement par boues activées

C'est un traitement très largement utilisé. Il s'agit d'un réacteur qui contient les eaux à traiter, dans lequel est injectée une boue chargée de bactéries. Les bactéries consomment la matière organique et contribuent à l'élimination de l'azote et du phosphate. A la sortie du réacteur, l'effluent passe dans un clarificateur. La boue décantée est séparée en deux flux : l'un rejoint le réacteur (ensemencement) et l'autre est évacué vers la filière des boues. L'action des bactéries dans le réacteur nécessite de l'oxygène. Un traitement par boues activées élimine 90 % des bactéries entériques, 80 à 99 % des entérovirus et des rota virus, 90 % de Giardia et de Cryptosporidium. L'élimination a lieu grâce à la sédimentation de MES, la compétition avec les micro-organismes non pathogènes et la température. La part la plus importante est due à la sédimentation [76].

III.5.2. Les lits bactériens

C'est le plus ancien procédé biologique utilisé. Des bactéries sont cultivées sur un substrat neutre ; de la pierre concassée, du pouzzolane (sable volcanique), du mâchefer ou du plastique, sur lequel on fait passer l'effluent. La difficulté consiste à trouver la bonne vitesse du flux d'eau, qui ne doit pas être trop rapide (pour permettre la dégradation bactérienne) ni trop lent (pour une bonne évacuation de MES en excès). Une épuration sur lit bactérien est plus efficace qu'un traitement à boues activées car elle élimine non seulement les virus et les bactéries (respectivement 30 à 40 % et 50 à 95 %) mais aussi les œufs d'helminthes (20 à 90 %) et les kystes de protozoaires (83 à 99 % des kystes d'Entamoeba histolytica) [77, 78].

Chapitre VI :

Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [79].

IV.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique résultant des attractions électrostatiques qui s'exercent entre les diverses particules situées dans les deux phases. Ainsi, l'adsorption est l'accumulation de concentration à une surface [80]. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [81]. Du point de vue thermodynamique, c'est la diminution de l'énergie libre qui entraîne le phénomène d'adsorption. Ce phénomène est par ailleurs exothermique [82].

IV.2. Les différents types d'adsorption

Il existe deux types de phénomène d'adsorption : la Chimisorption (ou adsorption chimique) et la physisorption (ou adsorption physique)

IV.2.1. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbât. Il y a alors formation d'un composé chimique à l'adsorbant. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant parfois une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [83]. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée.

A titre d'exemple, nous donnons les enthalpies de transformation accompagnant la condensation d'azote sur du fer divisé [84]:

- Liquéfaction normale $\Delta H = -1361 \text{ Kcal/ Kmole}$,
- Adsorption physique $\Delta H = -2000 \text{ Kcal/ Kmole}$,
- Adsorption chimique $\Delta H = -35000 \text{ Kcal/ Kmole}$.

IV.2.2. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur d'un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals, qui sont des forces attractives. L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite ; c'est-à-dire une augmentation de la température ou diminution de la pression en gendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs superposées [85].

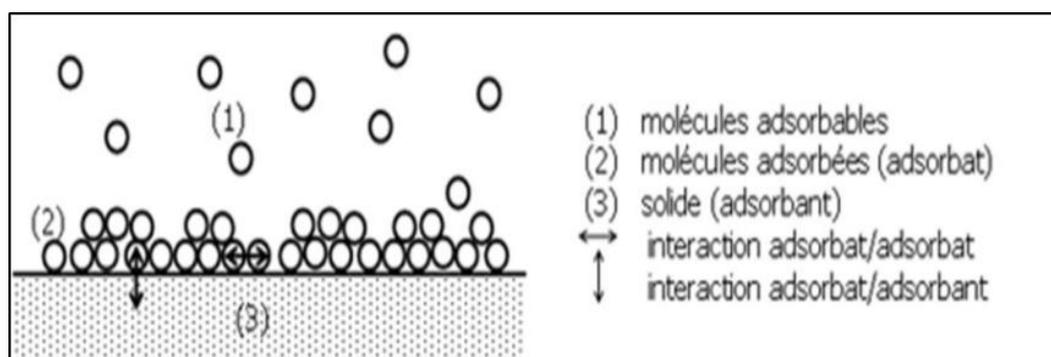


Figure 8 : Schéma de l'adsorption physique [86].

Tableau 5 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [87].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
T° du processus	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole.	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Types de formation	Formation en multicouche en monocouche	Formation en monocouche

IV.3. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains de l'adsorbant).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile

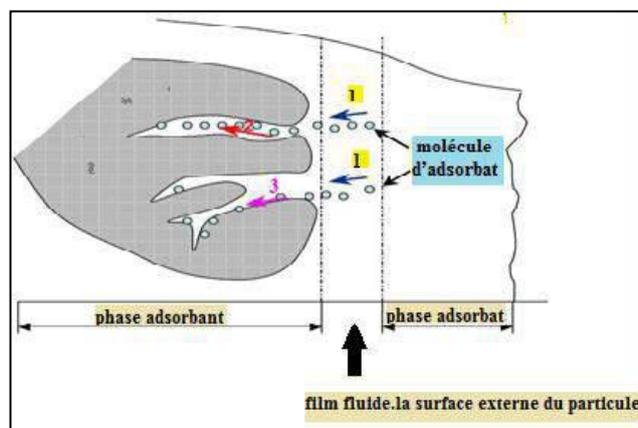


Figure 9 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [88].

IV.4. Facteurs influençant l'adsorption

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau [89].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont cités ci-après :

IV.4.1. Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}$), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [90].

IV.4.2. Nature de l'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

IV.4.3. pH

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

IV.4.4. Polarité

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

IV.4.5. Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents [91].

IV.4.6. Nature de l'adsorbât

D'après la règle de Lundeluis [92]: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

IV.5. Isothermes d'adsorption

IV.5.1. Généralités sur les isothermes

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{IV-1})$$

Avec :

$$X = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (\text{IV-2})$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg.L^{-1}),

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg.g^{-1}),

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg),

m : masse d'adsorbant (g),

V : volume de la solution (L).

IV.5.2 Classification d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles [92] ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. La revue de Limousine [93] qui date de 2007 présente une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure 10) :

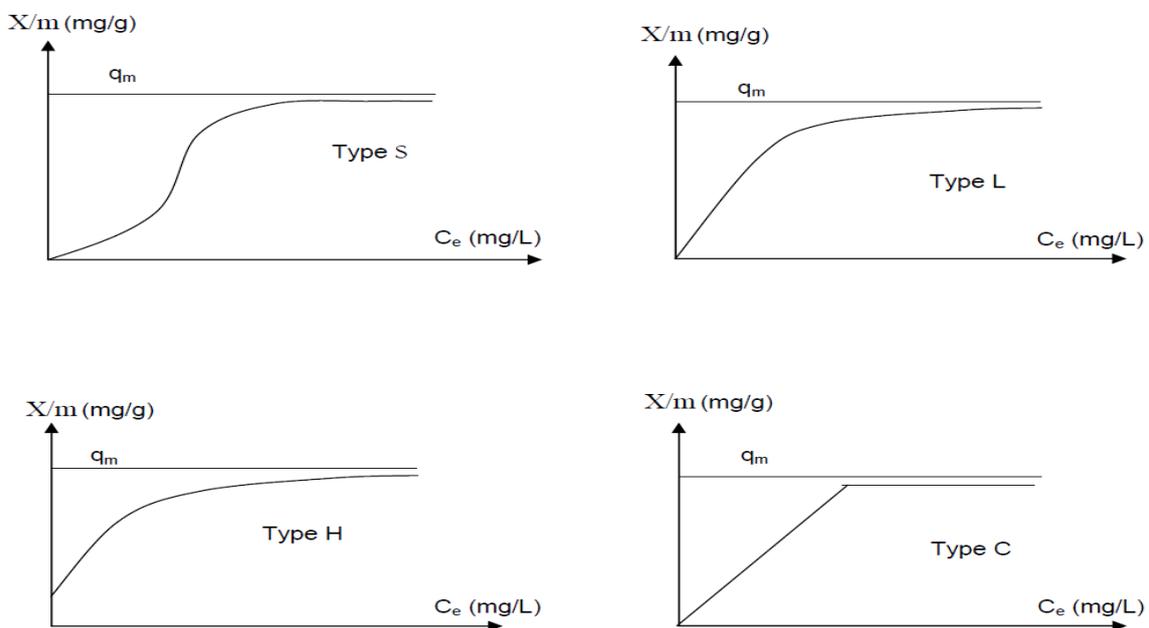


Figure 10: Isotherme d'adsorption en phase liquide [5].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [94]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a. Classe L

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

b. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

c. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

d. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. Une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution défini par : $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ en fonction de q_e . Le tracé de K_d en fonction de q_e exige :

Une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de q_e) pour les isothermes de type L;

Une pente négative décroissante pour le type H;

Une horizontale pour le type C.

Une pente positive pour le type S à faible concentration.

IV.5.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu [95].

IV.5.3.1. Modèle de Langmuir

Le modèle le plus connu est celui de Langmuir [96]. La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [97]:

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

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [98, 99]:

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{ab C_e}{1 + bC_e} \quad (\text{IV-3})$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g^{-1}) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b : coefficient d'adsorption (L.mg^{-1}), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant - adsorbat.

$a \cdot b = KL$: constante d'équilibre de Langmuir (L.g^{-1}) ; La linéarisation de l'équation (IV-3) conduit à l'équation suivante [100, 101]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{ab C_e} + \frac{1}{a b} \quad (\text{IV-4})$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure 8). Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculées par la méthode des moindres carrées ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure. La valeur de a peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$, qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

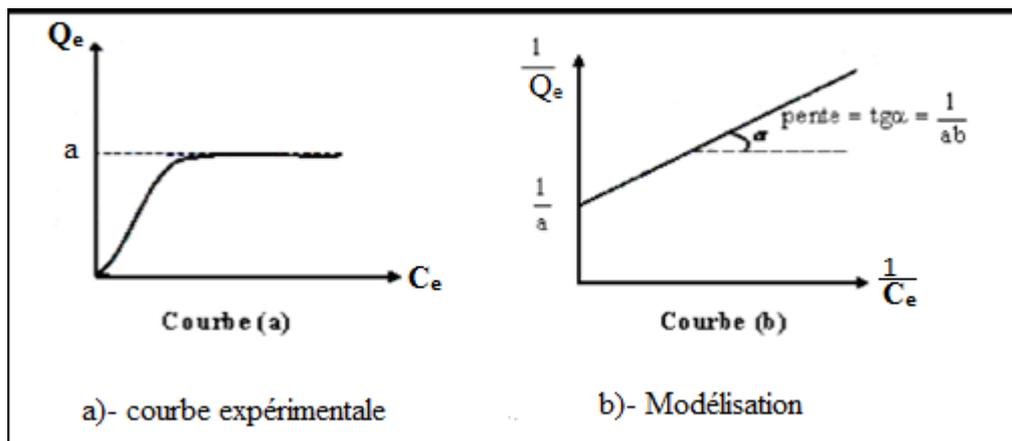


Figure 11 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.

IV.5.3.2. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (Figure 12) [102]:

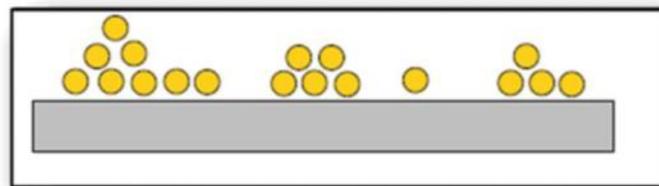


Figure 12: Modèle d'adsorption en multicouches [102].

IV.5.3.3. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich [103] est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [93]. L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante :

$$Q_{\text{ads}} = K \times C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (\text{IV-5})$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\text{Log } Q_{\text{ads}} = \text{log}K + n \times \text{log}C_{\text{eq}} \quad (\text{IV-6})$$

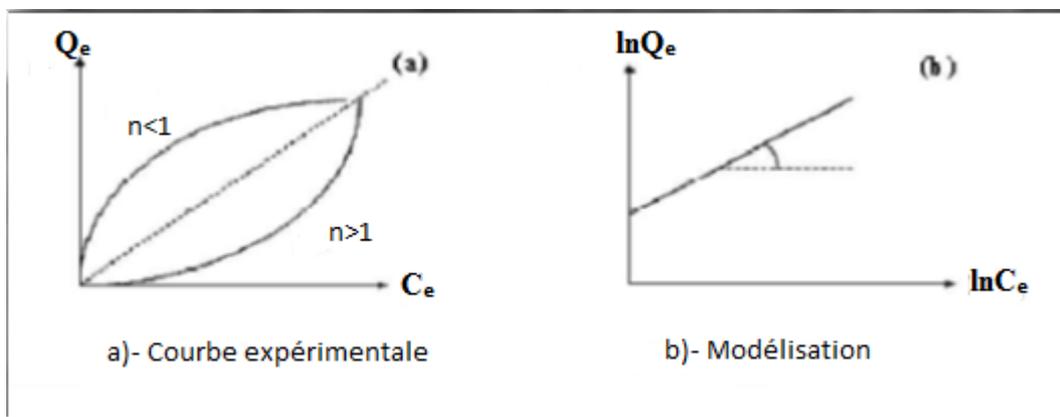


Figure 13: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich [104].

IV.6. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat exprime la cinétique d'adsorption, alors l'étude cinétique du processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable.

La cinétique d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant).

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

a- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

b- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

c- La diffusion du polluant dans le volume poreux [105].

IV.6.1. Modèles cinétiques

Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

IV.6.1.1. Modèle de pseudo premier ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant.

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{IV-7})$$

Ou :

q_e : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg.g^{-1}),

q_t : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t (mg.g^{-1}),

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

L'intégration de l'équation (IV-7) pour les conditions aux limites $t=0$ à t et de 0 à q_t donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{IV-8})$$

IV.6.1.2. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre (IV-9) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est également très souvent utilisée

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV-9})$$

Ou K_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). L'intégration de l'équation (IV-9) conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - qt)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{IV -10})$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes [105]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 (q_e)^2} \quad (\text{IV-11})$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 (q_e)^2} * \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{IV-12})$$

$$\frac{1}{t} = \frac{k_2 \cdot (q_e)}{qt} - (k_2 \cdot q_e) \quad (\text{IV-13})$$

IV.7. Thermodynamique de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermodynamique [106]. D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre, est la mesure essentielle de spontanéité [108] qui en résulte peut s'écrire selon l'équation [108, 109] :

$$\Delta G^0_{\text{Ads}} = \Delta H^0_{\text{Ads}} - T \Delta S^0_{\text{Ads}} \quad (\text{IV-14})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation thermodynamique (IV.14) associée à la relation de Vant'Hoff [110]:

$$\Delta G^0_{\text{Ads}} = - R T \ln K \quad (\text{IV-15})$$

Qui nous a permis d'aboutir à l'équation [111]:

$$\ln K = \frac{\Delta S_0^{\text{Ads}}}{R} - \frac{\Delta H_0^{\text{Ads}}}{RT} \quad (\text{IV-16})$$

Où $R = 8.314 \text{ J / mol K}$ est la constante de gaz parfaits, $T \text{ (K)}$ est la température absolue, et $K \text{ (L /g)}$ est la constante d'équilibre thermodynamique standard. Les valeurs de ΔH_0 et ΔS_0 sont obtenus à partir de la courbe de Van't Hoff : $\ln(K)$ en fonction $(1/T)$, estimées à partir des pentes et des intersections [112]. La gamme de la variation de l'énergie libre d'une physisorption est de -20 à 0 kJ /mol alors que celle d'une chimisorption est comprise entre -80 et -398 kJ/mol [113].

Chapitre V : Les méthodes de caractérisation physiques et chimiques

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques des adsorbants et adsorbats

V.1. Caractéristiques de l'adsorbant

V.1.1 Chimique

1. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenue dans le charbon actif, au poids du même matériau sec

Mode opératoire : On pèse 5g de charbon actif qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit (m_1) la masse du charbon actif mis dans le creuset. On place ensuite l'échantillon dans une étuve (ou four) à 120°C pendant environ 04 heures. On pèse de nouveau l'échantillon, soit (m_2) la masse du charbon actif sans le creuset (creuset préalablement pesé). Le taux d'humidité (% H) est donné par la relation :

$$\%H = m_1 - \frac{m_2}{m_1} * 100 \quad (V- 1)$$

m_1 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g)

m_2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g)

2. Taux de cendre

Il permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la composition du charbon actif et doit être le plus bas possible.

Mode opératoire : on pèse un gramme de charbon sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit p_1 le poids du charbon actif mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600°C pendant 45 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit p_2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation [114]:

$$\%C = \frac{p_1}{p_2} * 100 \quad (V- 2)$$

Avec :

P_1 : masse du creuset en g ;

p_2 : masse du creuset et du charbon en g ;

p_3 : masse du creuset et des cendres en g ;

3. Le pH de point de nulle

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acide-basicité [115], il est défini comme étant le pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire où la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une méthode simple et rapide est utilisée pour déterminer le pH_{pzc} [116, 117] elle consiste à placer 50 ml de solution de NaCl 0,1 M dans des flacons fermés et ajuster le pH de chacun (à des valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou de HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,1 g d'échantillon de la poudre d'apatite à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où le courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$ [115].

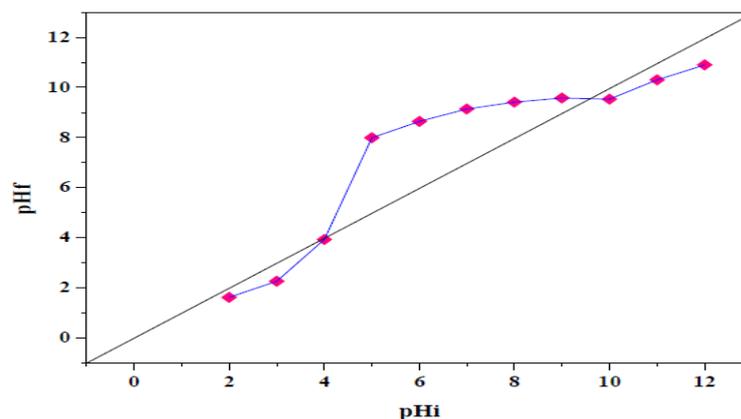


Figure 14 : Détermination du pH isoélectrique pH_{pzc} [118].

4. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux. Elle permet de mettre en évidence et d'étudier les cristaux contenus par les nouvelles molécules, et de vérifier si les molécules ont la forme désirée [119]. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ .

$$n\lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (\text{V- 3})$$

Avec :

n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée ;

λ : longueur d'onde du rayon X

d : distance entre plans réticulaires

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur

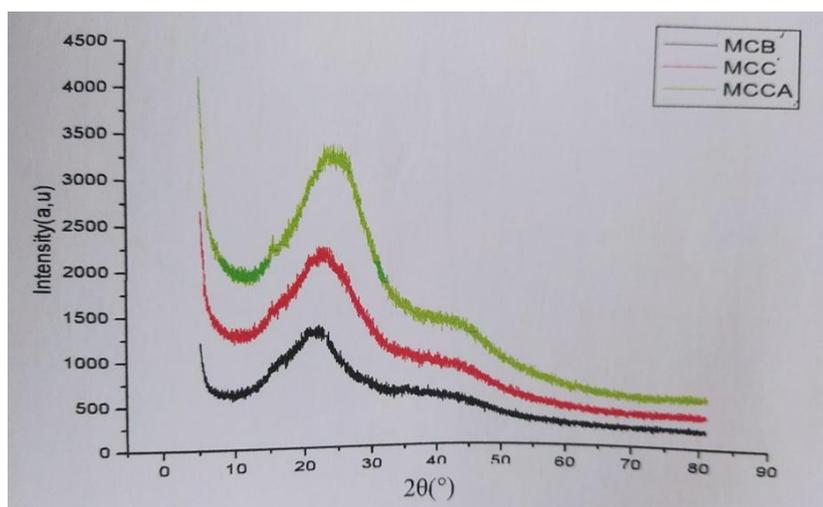


Figure 15 : Diffractogramme du MCB, du MCC et du MCCA [54].

5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes [120].

Les radiations infrarouges (IRTF) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes [121]. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé [122].

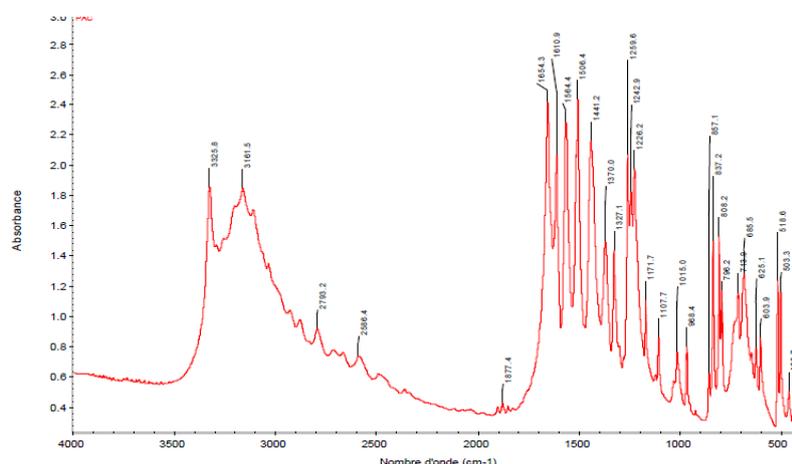


Figure 16 : Spectre de FTIR de Paracétamol [122].

6. Analyse morphologique par électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, et de distinguer les détails de l'ordre du centième du nanomètre des matériaux, grâce à la profondeur de champ [124]. Le principe du microscope à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau incident très fin qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon et révèle des informations sur la morphologie de la surface de l'échantillon observé [125].

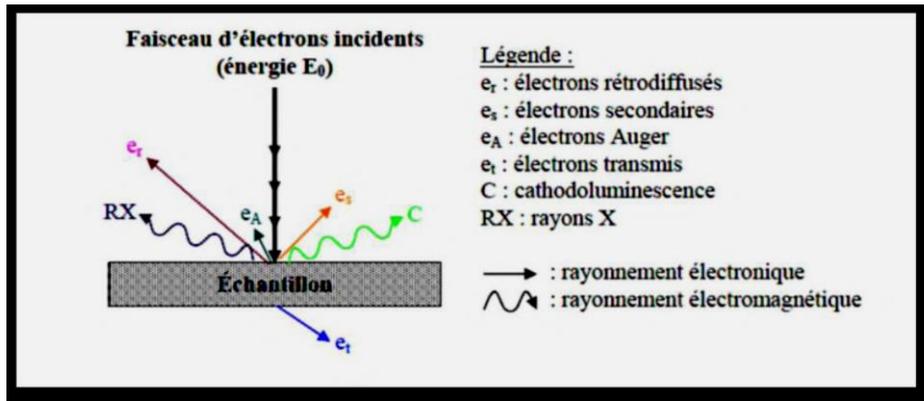


Figure 17 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon [125].

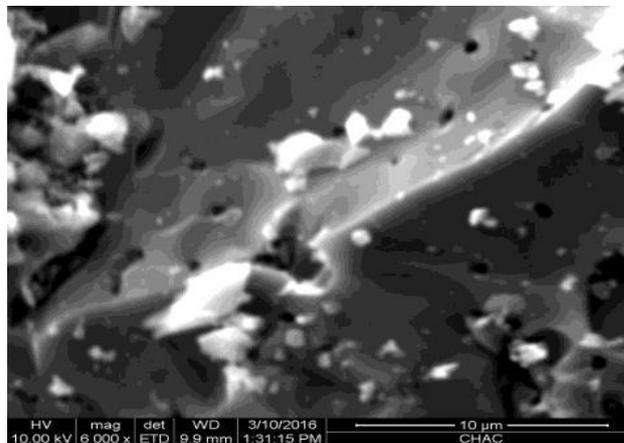


Figure 18 : Microscope Electronique à Balayage [123].

7. Analyse élémentaire C% N% S% O%

L'analyse élémentaire est une méthode d'analyse simple qui a pour but de déterminer la composition chimique d'un matériau en termes de pourcentages de certains éléments comme le carbone, l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène contenus dans l'échantillon.

Le principe de l'analyse élémentaire repose sur le maintien du matériau à analyser dans un four à 1100 °C chargé d'oxygène afin de générer une combustion très rapide et complète. Différents oxydes comme le CO_2 , H_2O , N_xO_y , SO_x etc...se forment. Ces oxydes peuvent être déterminés par plusieurs méthodes, on cite : la colorimétrie, la chromatographie... de manière à calculer la composition élémentaire du minéral [126].

8. Teneur en eau

La teneur en eau d'un matériau est le rapport du poids d'eau contenu dans ce matériau au poids du même matériau sec. On peut aussi définir la teneur en eau comme le poids d'eau W contenu par unité de poids de matériau sec [127].

$$W = \frac{E}{P_s} = \frac{p_h - p_s}{P_s} \quad (\text{V- 4})$$

$$w\% = 100 * \frac{p_h - p_s}{P_s} \quad (\text{V- 5})$$

E : poids d'eau dans le matériau ;

P_s : poids du matériau sec ;

P_h : poids du matériau humide.

V.2. Physique

V.2.1. la densité

1. Densité apparente g/cm^3

C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons actifs en grains, c'est le poids de charbon par unité de volume exprimé en Kg/m^3 ou d'un certain cas en g/cm^3 [128]. Cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'adsorbant m en (g) jusqu'à occuper un volume V_T (cm^3). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante [129]:

$$\rho_a = m/V_T \quad (\text{V- 6})$$

2. Densité réel g/cm^3

La densité théorique notée ρ_{th} , représente le rapport de la masse m de la poudre au volume occupé par la phase solide de la poudre et s'exprime en g/cm^3 [130]:

$$\rho_{th} = m/V_s \quad (\text{V- 7})$$

V.2.2. la porosité

La porosité est l'ensemble des vides du charbon (solide), qui sont remplis par le fluide, c'est une grandeur physique qui joue un rôle très important pour la détermination de la

capacité d'écoulement et la rétention du substrat. La taille et la distribution des pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau.

D'après L'IUPAC (l'union internationale de chimie pure et appliquée) les pores peuvent être classés en trois catégories :

- Macro pores : largeur supérieure à 50 nm.
- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Méso pores : largeur comprise entre 2nm et 50nm [131].

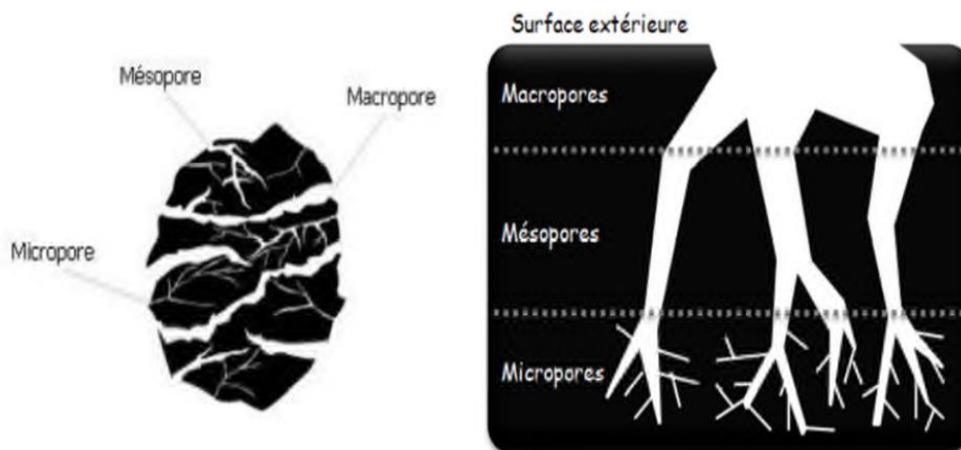


Figure 19: Schéma d'un grain poreux.

La porosité d'adsorbant est calculée à partir des masses volumiques apparente et réel comme suit :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réel}} \quad (V- 8)$$

Avec :

ε : la porosité

ρ_{app} : masse volumique apparent (g/cm^3)

$\rho_{réel}$: masse volumique réel (g/cm^3)

V.2.3. analyse granulométrique

La granulométrie est l'étude de la distribution statistique des tailles d'une collection d'éléments fins de matière naturelle ou fractionnée. L'analyse granulométrique est l'ensemble des opérations permettant de déterminer la distribution des tailles des éléments composant la collection. La distribution granulométrique est la représentation sous forme de tables, de nombres ou de graphiques, des résultats expérimentaux de l'analyse granulométrique. On associe parfois à l'analyse granulométrique l'analyse de la distribution statistique de la forme des grains [132].

V.2.4. Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface total par unité de masse, exprimée souvent par m^2/g . Plus la surface spécifique d'un corps est grande, plus sa capacité d'adsorption augmente, cette surface comprend la surface interne et la surface externe d'un adsorbant :

- La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois internes des micropores.
- La surface externe est la surface non microporeuse, comprise entre les parois des méso pores et macro pores. Ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon [131].

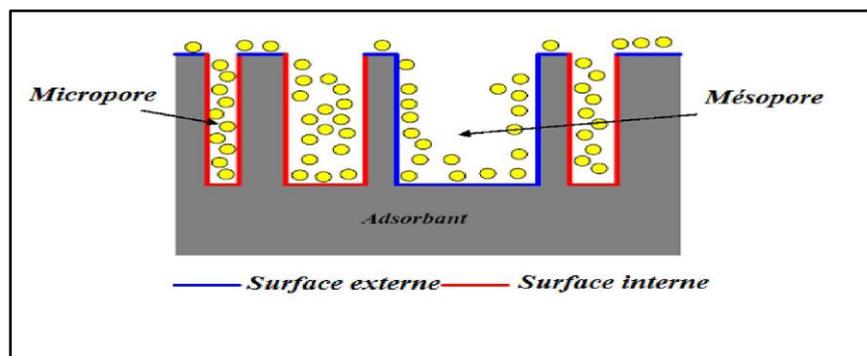


Figure 20 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

V.2. Caractéristiques de l'adsorbant

V.2.1. Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes. Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse

quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert. C'est une loi additive qui s'applique à différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule à la différente forme qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour des solutions diluées.

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [133].

1. Loi de Beer-Lambert

$$A(\lambda) = \log(I_0/I) = \varepsilon(\lambda) C_i L \quad (\text{V-9})$$

Où

A : l'absorbance ;

I_0 : l'intensité du rayon incident ;

I : l'intensité du rayon transmis ;

L : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : la concentration molaire du composé i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ;

$\varepsilon(\lambda)$: le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) ;

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance.

Le coefficient $\varepsilon(\lambda)$ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

2. Mesure de l'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- ✓ La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- ✓ Les concentrations doivent être faibles ;
- ✓ La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- ✓ Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

3. Courbes d'étalonnages des composés étudiés

La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage

$A = f(C)$ [134].

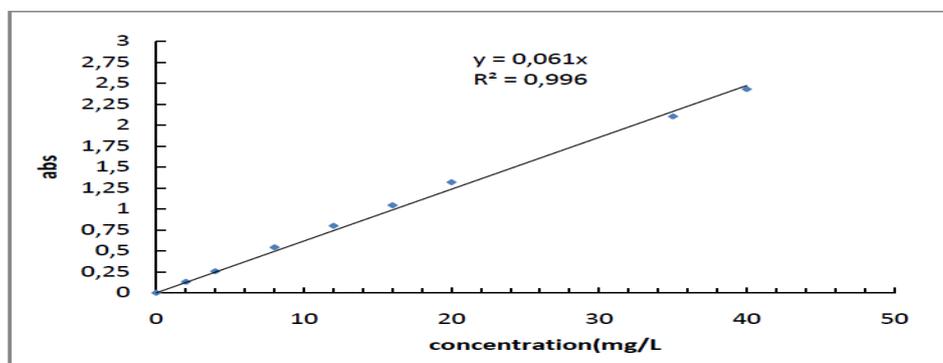


Figure 21: Courbe d'étalonnage du paracétamol [135].

Chapitre VI :
Synthèses des
travaux antérieurs et
méthodologie

Au début de ce chapitre, nous donnons une synthèse des travaux antérieurs de Ndifor-Angwafor George Nche et al. Portant sur l'étude de l'adsorption de paracétamol utilisant deux types différents de charbon actif [136].

VI.1. Première synthèse

L'élimination du paracétamol d'une solution aqueuse sur deux charbons actifs CANa₁ et CANa₂ obtenus par l'activation chimique du riz avec de l'hydroxyde de sodium a été étudiée Ndifor-Angwafor George Nche et al [136]. L'objectif de cette étude est d'étudier l'élimination de paracétamol contenu dans les eaux usées par adsorption sur un bio adsorbent. La caractérisation des carbones a montré que le pH à charge nulle était de 6,80 pour CANa₁ et 6,54 pour CANa₂, tandis que le pH de CANa₁ était de 7,10 et celui de CANa₂ était de 7,13. À partir de l'adsorption d'acide acétique, les surfaces spécifiques ont été déterminées et sont égales à 178,13 m²/g pour CANa₁ et 104,82 m²/g pour CANa₂. La détermination de l'indice d'iode a donné des valeurs de 528,39 mg /g et 494,67 mg / pour CANa₁ et CANa₂ respectivement. La cinétique de l'adsorption était convenablement décrite par les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion intra particulaire. Concernant les études d'équilibre, le modèle de Langmuir décrit le mieux l'adsorption sur CANa₁ tandis que le modèle de Freundlich décrit le mieux l'adsorption sur CANa₂. D'après les résultats obtenus, CANa₁ et CANa₂ constituent des adsorbants efficaces pour l'élimination du paracétamol des eaux usées industrielles, l'équilibre est en accord avec le modèle de Langmuir, tandis que les quantités adsorbées étaient respectivement de 20,964 mg / g et 14,881 mg / g.

VI.1.1. Résultats

VI.1.1.1. Effet du temps de contact

Selon les résultats obtenus, l'absorption se produit à une vitesse très rapide pendant les 20 premières minutes. Ceci est suivi par un taux d'absorption plus lent, jusqu'à 100 minutes, avant que l'équilibre ne soit atteint. De plus, une grande partie de l'apport total en paracétamol a été éliminée en très peu de temps. Les molécules de sorbate sont adsorbées sur une surface où aucune autre molécule de ce type n'est réellement fixée et ainsi les molécules de paracétamol atteignent facilement les sites d'adsorption.

VI.1.1.2.Effet de la dose d'adsorbant

Dans cette partie de l'expérience, différents blocs d'adsorption ont été agités avec une solution de paracétamol à une concentration initiale constante de 100 mg / L pendant 100 minutes. Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation de la masse d'un adsorbant conduit à une augmentation du nombre de sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Le pourcentage de disposition est de 53,01 et 48,55 pour CANa₁ et CANa₂, respectivement. Cela signifie que le taux d'absorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique et dépend également du nombre de pores.

VI.1.1.3.Etude cinétique

Les modèles cinématiques utilisés pour étudier et décrire l'adsorption du paracétamol sont des modèles de diffusion pseudo-classe I, pseudo-seconde classe et intra-particulier. La validité de l'ordre des processus d'adsorption dépend des coefficients de régression, R^2 et des valeurs attendues de Q_e . Les paramètres des modèles cinématiques sont indiqués dans le tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du paracétamol sur CANa₁ et CANa₂

Model	Paramètres	CANa ₁	CANa ₂
Pseudo premier ordre	R ₂	0.917	0.926
	Q _e (mg/g)	7.775	3.407
	K ₁ (1/min)	0.021	0.015
pseudo-second ordre	R ₂	0.976	0.987
	Q _e (mg/g)	12.345	8.13
	K ₂ (g/min.mg)	0.0036	0.01
	h (mg/min.g)	0.549	0.661
	R ₂	0.976	0.965
Diffusion intraparticulaire	K _{id} (min ⁻¹)	5.72	10.601
	a (mg/g)	0.314	0.196

Les résultats ont montré que le coefficient de corrélation R² du premier et du second degré pour ces études était supérieur à 0,92. Par conséquent, on peut supposer que ces données d'adsorption suivent des mécanismes de premier et de second ordre dans les premières étapes du processus d'adsorption. Dans le processus d'adsorption multi-cinétique de premier ordre, la première étape est définie pour lier ou stabiliser les molécules de paracétamol avec les points actifs sur la surface solide en supprimant et en réalignant la surface liée à l'origine absorbante. La deuxième étape est attribuée à la dénaturation et à la réorganisation du charbon actif à l'interface, ce qui conduit à la formation de films diffus.

VI.1.1.4. Isothermes d'adsorption

Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin ont été utilisés dans cette étude. Les paramètres isothermes d'adsorption sont indiqués dans le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres isothermes pour l'absorption de paracétamol à partir d'une solution aqueuse

Modelés	Paramètres	CANa1	CANa2
Langmuir	$Q_{max}(mg/g)$	20.964	14.881
	$K_L (L/mg)$	0.0143	0.0085
	R_L	0.0328	0.0732
	R_2	0.9951	0.9826
Freundlich	$1/n$	0.5035	0.5656
	$KF (L/g)$	1.2299	0.5042
Temkin	R_2	0.9947	0.9928
	$\Delta Q (kJ/mol)$	10.0049	10.1399
	K_T	0.1081	0.2979
	R_2	0.9949	0.9875
Dubinin-Radushkevich	$Q_{max} (mg/g)$	15.9028	9.9721
	$E (kJ/mol)$	3.1403	3.7164
	R_2	0.9932	0.9822

Selon le coefficient de corrélation (R^2), l'adsorption du paracétamol par CANa₁ est mieux décrite par le modèle de Langmuir tandis que celle de CANa₂ est mieux décrite par le modèle de Freundlich. En utilisant les capacités maximales d'adsorption de charbon actif obtenues et à partir du modèle de Langmuir, il est possible de les classer en fonction de leurs performances : CANa₁ ($Q_{max} = 20.964 \text{ mg / g}$) sont plus efficaces que CANa₂ ($Q_{max} = 14.881 \text{ mg / g}$). La gamme, ($0 < R_L < 1$) montre que le processus d'adsorption est favorable pour les deux adsorbants et les valeurs de $1/n$ du modèle de Freundlich sont inférieures à 1 suggérant que le processus de fixation du paracétamol sur l'adsorbant est la chimisorption. Selon le modèle de Temkin, les énergies d'adsorption obtenues sont respectivement de 10,005 et 10,140 kJ / mol pour CANa₁ et CANa₂ ; valeurs inférieures à 40 kJ / mol. D'après le modèle de Dubinin-Radushkevich, les énergies d'adsorption sont respectivement de 3.140 et 3.716 kJ

/ mol sur CANa₁ et CANa₂, également inférieures à 8 kJ / mol. Ces observations (valeurs des énergies) suggèrent que l'adsorption physique domine le processus d'adsorption.

VI.1.2. Conclusion

Cette étude a révélé que la quantité du paracétamol adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de paracétamol et du temps de contact entre l'adsorbant et la solution de paracétamol. L'adsorption maximale a eu lieu à pH = 2 pour les deux adsorbants. En utilisant la même masse d'adsorbant de 450 mg, les pourcentages d'élimination ont été enregistrés à 52,87 et 48,56 respectivement pour CANa₁ et CANa₂. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit mieux l'adsorption du paracétamol par les deux matériaux. Quant à l'équilibre, l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du paracétamol sur CANa₁ alors que celle sur le CANa₂ a été mieux décrite par le Freundlich. Ces résultats suggèrent la compétition entre physisorption et la chimisorption lors de l'adsorption du paracétamol sur ceux-ci activés.

VI.2. Méthodologie

VI.2.1. Matériel et produits

Les produits chimiques et le matériel nécessaires pour réaliser notre travail expérimental sont représentés sur le tableau ci-dessous :

Produits	Matériel et équipement
eau distillée	Four
Hydroxyde de sodium NaOH (0.1 M)	balance analytique
Acide chlorhydrique Hcl (0.1 M)	Plaques agitatrices
Ecorces de mandarine	pH mètre
Paracétamol	Thermomètre
Charbon actif commercial	Béchers
	Micropipette
	Fiole
	Erlenmeyer

	Pipette
	Barreaux magnétiques
	Spectrophotomètre UV/Visible
	Etuve de séchage
	Diffractomètre
	Spectroscopie infrarouge
	Microscopie électronique à balayage
	Bain thermostatique

VI.2.2. Méthodologie de travail

1. Ecorces de mandarine

Nous avons utilisé les écorces de mandarine de type clémentine qui ont été prélevé au niveau de la région de Boufarik, wilaya de Blida durant la période d'hiver 2019.

La préparation des écorces de mandarine comporte quatre étapes qui sont résumées ci –après :

VI.2.2.1. Lavage

Lavage des écorces de mandarine avant de les broyer avec de l'eau distillée pour éliminer la poussière qui est sur la surface

VI.2.2.2. Séchage

Energie solaire ou bien dans un four (40-50°C)

VI.2.2.3. Broyage

Broyage des écorces de mandarine en grains dont le diamètre est généralement inférieur à 2 mm.

VI.2.2.4. Tamisage

On utilise des tamis avec une perforation de 2mm de diamètre.

L'essai de tamisage d'un échantillon se fait à l'aide d'une série de tamis normalisés empilés les uns sur les autres. La dimension des ouvertures est décroissante du haut en bas. Chaque tamis donne deux produits : un produit passant à travers le tamis appelé le passant et

un produit restant sur la surface du tamis appelé le refus. L'ensemble des poids des fractions restantes sur chaque tamis constitue l'analyse granulométrique.

L'efficacité du tamisage dépend de plusieurs facteurs tels que :

- La masse de l'échantillon.
- La qualité de mouvement (amplitude de vibrations) ou brassage.
- Le temps de tamisage.

➤ Mode opératoire

Les différentes tailles des grains d'écorces de mandarine (ECM) d'un échantillon se déterminent en faisant passer un poids de ECM (la masse = 209g) à travers des tamis gradués à mailles de plus en plus petites, et en pesant ensuite les fractions de l'échantillon qui sont passées à travers chacun des tamis. On utilise à cet effet des séries de tamis spéciaux dont la forme permet de les poser les uns au-dessus des autres, de façon à constituer un unique récipient clos.

L'échantillon d'ECM est placé dans le compartiment supérieur sur le tamis qui a les plus grandes mailles, ensuite le tout est secoué mécaniquement (amplitude de vibrations = 0.40mm/g) jusqu'à ce que les grains de sable aient traversés tous les tamis de maille supérieure à leur taille (le temps de tamisage = 20 min). Le poids de chaque fraction de l'échantillon traversant un tamis donné est calculé en pourcentage du poids total de l'échantillon utilisé.



Figure 22 : Tamiseuse d'analyse pour tamisage à sec



Figure 23 : Tamisage de l'échantillon

➤ **Résultats de l'analyse granulométrique**

Les résultats expérimentaux de l'analyse granulométrique obtenus pour l'échantillon d'ECM sont représentés dans le tableau et la figure 15.

Tableau 8 : Résultats de l'analyse granulométrique de l'ECM

N°	D (µm)	D tamis (mm)	Refus (g) (masse)	Refus cumulés (g)	Refus cumulés %	Tamis %
1	2000	2	351	351	14.31	85.69
2	1000	1	357	708	28.87	71.13
3	500	0.5	393	1047	42.69	57.31
4	250	0.25	303	1350	55.05	44.95
5	125	0.125	274	1624	66.23	33.77
6	63	0.063	260	1884	76.83	23.17
7	45	0.045	243	2127	86.74	13.26
8	Récipient	Récipient	325	2452	100	0

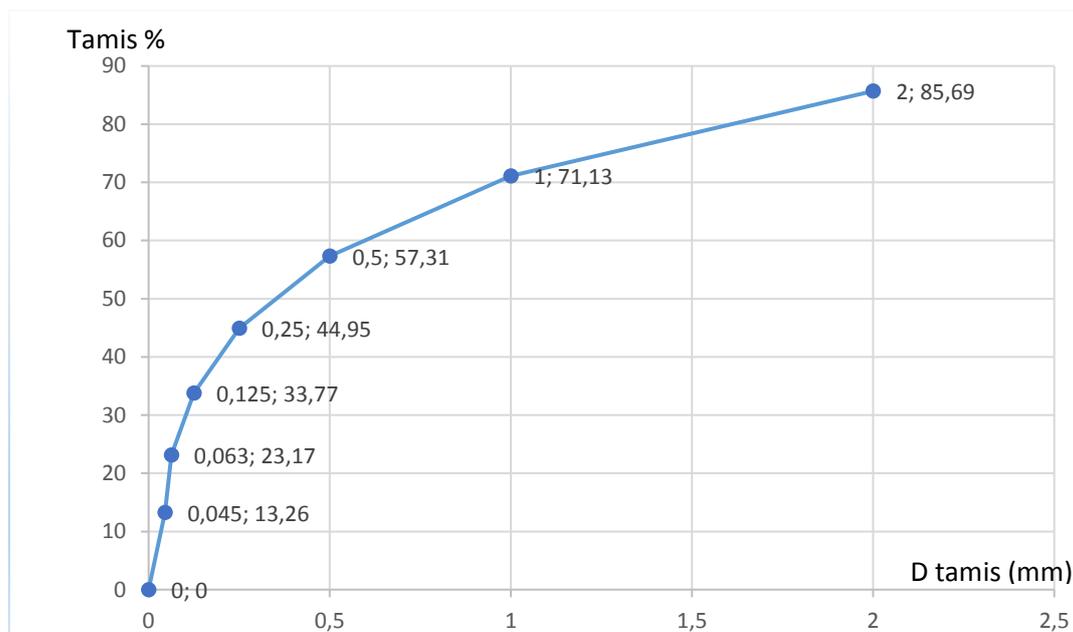


Figure 24 : La courbe cumulative de l'ECM.

Après projection sur l'axe des abscisses, on obtient le diamètre moyen ou bien par l'application de la loi du Talis.

$$\frac{50}{57,31} = \frac{D_{50}}{0,5}$$

$$D_{50} = \frac{50 \cdot 0,5}{57,31} = 0,436 \text{ mm}$$

2. Paracétamol

a. Préparation des solutions du paracétamol

Les solutions du paracétamol ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère à une concentration de 100 mg/l. Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir de cette solution.

b. Dosage des solutions du paracétamol

➤ Balayage spectrophotométrique du paracétamol

Le spectre d'absorption UV-visible est obtenu par balayage spectral entre 200-400 nm d'une solution de paracétamol à 20mg/l pour déterminer la longueur d'onde λ d'après le spectre d'absorbance de paracétamol.

➤ La courbe d'étalonnage

D'autres solutions de 20-80 mg/L préparées à partir de la solution mère à une concentration 100 mg/l pour obtenir une courbe d'étalonnage (absorbance = f(C)) à un pH (mesure par pH mètre) avec le spectrophotomètre UV-Visible à λ (déterminée par balayage). La linéarité de la courbe d'étalonnage a été évaluée à partir de quatre concentrations (20, 40, 60, 80 mg/l) avec trois répétitions. La droite de régression linéaire est sous la forme $y = a x + b$ où a représente la pente et b représente l'ordonnée à l'origine et y représente l'absorbance et x représente la concentration. Le coefficient de corrélation R^2 montre la possibilité d'analyser le paracétamol et la bonne linéarité.

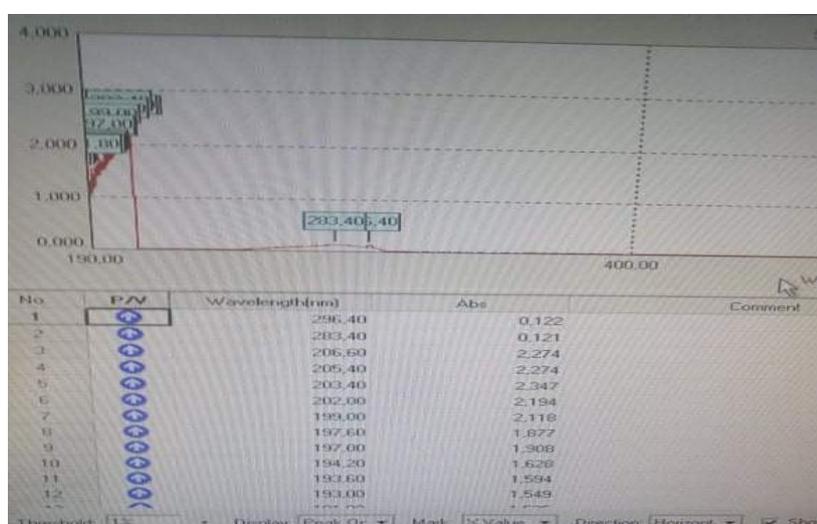


Figure 25 : Courbe d'étalonnage

VI.3. Etude paramétrique et cinétique de l'adsorption du paracétamol sur les écorces de mandarine et le charbon actif

VI.3.1. Effet de masse

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbants (ECM et CAC), on prend un volume de 100ml de paracétamol à une concentration (20mg/l) et on fait varier la masse d'adsorbant (ECM et CAC) de 50 à 250mg à pH mesuré, à une vitesse d'agitation de 200tr/min pendant 260min.

VI.3.2. Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en mélangeant un volume de 100mL de solution de paracétamol à des concentrations variables (10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 80 ;

90 ; 100 mg/L) avec une masse déterminée (m_{optimale}) d'adsorbant (ECM, CAC) à température ambiante avec une agitation constante de 200tr/min pendant 260 min à pH de solution neutre.

VI.3.3. Effet de temps de contact (Cinétique d'adsorption)

L'adsorption est étudiée en fonction du temps pour déterminer le temps d'équilibre. Pour étudier la cinétique en fonction de la concentration en paracétamol à température ambiante, un volume de 100ml de solution du paracétamol, une masse optimale m_{optimale} de (ECM et CA) à pH de solution neutre et de concentration allant de 10 à 100mg/l, mises en contact au temps $t=0$ min jusqu'à 260 min à une vitesse 200 tr/min. Pour déterminer la concentration instantanée du paracétamol en fonction de temps, l'échantillon est analysé par spectrophotomètre UV- visible.

VI.3.4. Effet du pH

L'effet du pH est étudié en utilisant un pH-mètre. Un mélange d'une masse optimale m_{optimale} d'adsorbants (ECM, CAC) avec des volumes de 100 ml de solutions de paracétamol à une concentration optimale C_{optimale} (mg/l) est effectué dans des béchers. L'analyse de ce facteur est effectué sur une gamme de pH allant de 2 à 12 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou de NaOH 0,1 M. Ensuite une agitation des mélanges est suivie pendant un temps optimal t_{optimal} à 200 tr/min et à T_{ambiant} . Par la suite, les concentrations résiduelles du paracétamol sont déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde λ .

VI.3.5. Effet de la vitesse d'agitation

Pour l'étude de l'influence de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de l'adsorption du soluté en fonction des vitesses d'agitation (100 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500 tr/min) avec un temps de contact optimal t_{optimale} et une masse optimale d'adsorbants (ECM et CAC) m_{optimale} à température ambiante dans une solution de paracétamol à une concentration optimale C_{optimale} à pH optimal puis l'analyse des échantillons est réalisée par spectrophotométrie UV-Visible.

VI.3.6. Effet de la température

Pour l'étude de l'effet de la température du procédé d'adsorption du paracétamol, des solutions de 100 ml de paracétamol à la concentration initiale C_{optimale} en mélangeant une masse optimale m_{optimale} adsorbant (ECM, CAC) à $\text{pH}_{\text{optimale}}$ et le fait de changer les

températures du système ont été maintenues à 20, 30, 40 et 50 ° C à l'aide d'un bain thermostatique pour t_{optimale} à une vitesse d'agitation optimale.

VI.4. Modélisations des isothermes d'adsorption pour le CAC et ECM

La modélisation permet de déterminer le type d'isotherme d'adsorption du paracétamol sur le charbon actif et les écorces de mandarine. Les données expérimentales devraient être représentées par les modèles de Langmuir et Freundlich (Voir chapitre IV). Les courbes permettent d'obtenir par régression linéaire et les valeurs de q_{max} (capacité maximale d'adsorption nécessaire à la saturation en mg/g).

VI.5. Cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour clarifier le mécanisme d'une sorption du soluté de la solution aqueuse sur un adsorbant. Les principaux modèles cinétiques sont définis dans la partie bibliographie (voir chapitre IV).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Bien que la quantité de ces produits rejetés dans l'environnement soit faible, leur accumulation présente un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme. La présence d'antibiotiques à usage et de médecine vétérinaire dans l'écosystème aquatique est devenue un grave problème environnemental, et ce dernier, source de vie, ressource précieuse mais difficile d'accès, qui peut également être source de mort si elle n'est pas bien gérée. Et pour cela, il est devenu nécessaire de réduire voire d'éliminer ces antibiotiques par un traitement biologique ou physico-chimique. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption sur l'écorce de mandarine.

L'objectif de ce travail était l'utilisation de l'écorces de mandarines pour l'élimination de traces d'antibiotiques (le paracétamol), par adsorption prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires (le temps de contact, la concentration initiale de l'antibiotiques en solution, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH et la température) sur la capacité d'adsorption.

Au cours de cette étude, nous avons dans une première étape pu rassembler un certain nombre de données bibliographiques qui constituent une base documentaire pour des études ultérieures. De plus, nous n'avons pas pu réaliser le travail expérimental en raison du Coronavirus (Covid-19)

Enfin, nous espérons que cette étudiés sera complétée dans le futur afin de développer une chimie verte durable.

Références bibliographie

Références bibliographie

- [1] H. Djedda, «Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'os bovin,» Bouira, Algerie, 2019
- [2] M. Arezoug, I. Ait-Ouali, «Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrigue, la tétracycline et le paracétamol,» Bejaia, 2015
- [3] A. Lefranc, S. Baumont, J.-P. Camard, A. Lefranc , «Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France,» France, 2004
- [4] J. R. Vaillant , «Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires: Eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles, » Paris, France: Eyrolles, 1974
- [5] C. Desjardins , « Le traitement des eaux, 2ème éd., Paris: Ecole polytechnique,» 1997
- [6] F. Edline, «L'épuration biologique des eaux résiduaires, » Paris, France: CEBEDOC, 1979
- [7] F. Ladjel, S. Bouchefer, «Exploitation d'une station d'épuration à boues activées,» CFMA (Centre aux métiers de l'assainissement), Boumerdes, 2004
- [8] S. Gaamoune, «Le role des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux,» Sétif, Algerie, 2010
- [9] C. E. Boyd, «vascular aquatic plants for mineral nutrient removal from polluted waters,» Econ.Bot, 1970
- [10] G. Philander, «Encyclopedia of global warming and climate change: A-E, » California: SAGE, 2008
- [11] K. Balouki , «Etude de la Qualité Physico-chimique et Biologique de trois Sources dans la Région de Midelt (Haut Moulouya),» Midelt, Maroc, 2012
- [12] E. Koller , «Traitement des pollutions industrielles (Eau. Air. Déchets. Sols. Boues), » 2ème éd., Paris, France: Dunod, 2009
- [13] J. M. Last, «Oxford reference,» Oxford University Press, 2007. [En ligne]. Available: www.oxfordreference.com
- [14] S. M. Roberts, J. W. Munson, Y. W. Lowne, «Relative oral bioavailability of arsenic from contaminated soils measured in the cynomolgus monkey,» 95: 281-8, 2006
- [15] O. Thomas, «Météorologie des eaux résiduaires,» 1: 135-192, 1955
- [16] M. Gros, M. Petro, T. M. Pizzolato, «Trace level determination of beta-blockers in waste waters by highly selective molecularly imprinted polymers extraction followed by liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry,» J Chromatogr A, 1: 374-84, 2007
- [17] «Concursos ANP,» 27 10 2016. [En ligne]. Available: <http://www.anp.gov.br>
- [18] M. Castegnaro, S. Hansel , «Les médicaments anticancéreux dans les effluents hospitaliers et domestiques, » 5:266-270. 2006
- [19] Z. Bouguebina, «Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents,» Constantine, 2015

- [20] H. Fenet, E. Gomez, M. Leclerc, C. Casellas, «Environnement, Risques & Santé, » 5:243-247, 2006
- [21] . D. Gaujous , «La pollution des milieux aquatique : aide-mémoire, » Paris: technique et Documentation Lavoisier, 1995
- [22] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, «L'analyse de l'eau, » 10e éd., Technique et ingénierie, Dunod, 2016
- [23] A. Gaid, «Epuración biologique des eaux usées urbaines, » Alger, Algérie : OPU, 1984
- [24] R. Slimani, A. Guendouz, «Etude Du Potentiel De Contamination Des Eaux De La Nappe Phreatique De La Region De Ouargla (sahara Septentrional Est Algerien),» Algerian Journal of Arid Environnement (AJAE), 5: 106-114, 2003
- [25] F. Rejsek, «Analyse des eaux - Aspects réglementaires et techniques, » Bordeaux: Scréren CRDPA quitaine, 2002
- [26] J. Bechac , P. Boutin , B. Mercier, P. Nuer , «Traitement des eaux usées,» Eyrolles, Paris , 1983
- [27] M. Tchimogo, «Epuración des eaux usées de l'E.N.S.H par lagunage naturel,» Blida, 2001
- [28] S. Attab, «Amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues activées de la station d'épuración Haoud berkaoui par l'utilisation d'un filtre a sable local,» Ouargla, 2011
- [29] M. Bocaly , « Impacts des substances pharmaceutiques sur les milieux aquatiques,» AgroParisTechENGREF, Montpellier, 2010
- [30] N. Clère, S. Faure et . M. Guerriaud, «Bases fondamentales en pharmacologie, » 1st éd., Bourgogne, France: Elsevier Masson, 2014
- [31] Z. Orphee, «Contrôle analytique des médicaments à base d'albendazole et de Mébendazole vendus en République de Guinée - cas de la ville de Conakry,» Ghinia, 2008
- [32] R. Denine, «Cours de pharmacie galénique, » Alger : OPU, 2008
- [33] J. Dangoumau, «Pharmacologie générale, » France , 2006
- [34] A. Diray, «Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de la,» France, 2010
- [35] lternativeformation, J. P. Chaubet, «Pharmacologie : Les médicaments,» France, 2014
- [36] A. Pelletier, «Doctissimo,» 2016. [En ligne]. Available: <https://www.doctissimo.fr/>
- [37] «Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé,» 2017. [En ligne]. Available: <https://www.ansm.sante.fr>
- [38] «Orphanet,» 2020. [En ligne]. Available: <https://www.orpha.net>
- [39] «Juriforum,» 2020. [En ligne]. Available: <https://www.juritravail.com>
- [40] «HAS,» 2017. [En ligne]. Available: <https://www.has-sante.fr>
- [41] F. Merad, T. Mahiout, «Dans le cadre de l'étude d'un aspect de conformité et de qualité concernant l'un des produits à base de plante,» Tizi Ouzou, Algérie, 2019

- [42] «Organisation mondiale de la santé,» 2019. [En ligne]. Available: http://www.who.int/topics/essential_medicines/fr/
- [43] «sciences et avenir,» 2014. [En ligne]. Available: <https://www.sciencesetavenir.fr>
- [44] J. Z. Nowak, M. J. Bebenista, «Paracetamol phenomenon: unprecedented worldwide,» *Military Pharmacy and Medicine*, 4:1-16, 2013
- [45] A. Bertolini, A. Ferrari, A. Ottani, S. Guerzoni, R. Tacchi, S. Leone, «Paracetamol: New Vistas of an Old Drug,» *CNS Drug Reviews*, 12: 250-275, 2006
- [46] B. Bannwarth, «Bases pharmacologiques de l'emploi du paracétamol : aspects pharmacocinétiques et pharmacodynamiques,» 63: 5-13, 2003
- [47] L. F. Prescott, «Hepatotoxicity of mild analgesics,» *British pharmacological society journals*, 10: 2915-2985, 1980
- [48] S. P. Clissold, «Paracetamol and phenacetin,» *Drugs*, 2:46-59, 1986
- [49] S. Le Grrec, P. Burnat, P. Gentes, «Le paracétamol,» Elsevier , 45:227-242, 1994
- [50] «Leem,» 2019. [En ligne]. Available: <https://www.leem.org>
- [51] A. Benali, «Algerie-eco,» 2019. [En ligne]. Available: <https://www.algerie-eco.com>
- [52] A. Zgbah, «El Khabar,» 2017. [En ligne]. Available: <https://www.elkhabar.com>
- [53] Boudrich, «Ech-chaab,» 2020. [En ligne]. Available: <http://www.ech-chaab.com>
- [54] F. Mendas et R. Daoud, «Application de l'adsorption sur marc de café activé et sur charbon actif commercial dans l'élimination du paracétamol,» Boumerdes, 2018
- [55] B. Chocat, «Graie,» 2014. [En ligne]. Available: <https://www.graie.org>
- [56] Z. M. Hadj-Sadok , «Modélisation et estimation dans les bioréacteurs; prise en compte des incertitudes : application au traitement de l'eau,» Sophia Antipolis, France, 1999
- [57] J. M. Berland, C. Boutin, P. Molle, P. Cooper, «Procédés extensifs d'épuration des eaux usées. -Office des publications des communautés européennes,» Luxembourg, 2001
- [58] H. R. León , «Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable,» Toulouse, 2006
- [59] I. Bamouni, «Etude diagnostique des technologies de cultures fourragères au sein des exploitations agropastorales dans la province du Houet,» Burkina Faso, 2016
- [60] S. E. Chitour, «Chimie des surfaces introduction à la catalyse, » 2^{ème} éd., Alger: O.p.u, 1981
- [61] O. Européenne, «Référence sur les meilleures techniques disponibles Incinération des déchets,» la Commission européenne, 2006
- [62] W. Dekhil, «Traitement des eaux usées urbaines par boues activées au niveau de la ville de Bordj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA,» Bordj Bou Arreridj, 2012
- [63] D. W. Bogan , V. Trbovic, J. R. Paterek , «(2003) « Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils,» *Chemosphere*, 50:15-25, 2003

- [64] S. Boonchan ,M. L. Britz, G. A. Stanley , «Surfactant-enhanced biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by stenotrophomonas,» *Bioeng*, 59:482-494, 1998
- [65] W. G. Bray et M. Gorin , «Ferryl ion, a compound of tetravalent iron,» *J. Am.chem*, 54:2134, 1932
- [66] J. M. Berland,C. Juery, «Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau nouvelle version rédigée,» Office International de l'Eau, 2002
- [67] T. Chatkaew, «Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse,» Toulouse, 2009
- [68] N. Bouziane, «Elimination du 2-mercaptobenthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,» Constantine, 2007
- [69] A. T. Jaiyeola, J. K. Bwapwa , «Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country : A review,» *South Afr. J. Sci*, 112: 1-8, 2016
- [70] M. S. Lucas, J. A. Peres, G. L. Puma, «Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics,» *Sep. Purif. Technol*, 72:235-241, 2010
- [71] C. Abegglen, H. Siegrist , «Rapport de l'office national de l'environnement suisse, Micropolluants dans les eaux usées urbaines : Etape de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration,» Office fédéral de l'environnement (OFEV), 2012
- [72] S. Baup, «Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries,» France, 2014
- [73] S. Dalhatou , «Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries,» France, 2006
- [74] E. Brillas, E. Mur, J. Casado, «The Electrochemical Society, find out more,» *Journal of The Electrochemical Society*, 143: 49-53, 1996
- [75] E. R. Brouwer, U. T. Brinkman, «Determination of phenolic compounds in surface water using on-line liquid chromatographic precolumn-based column-switching techniques,» *Journal of Chromatography A*, 678:223-231, 1994
- [76] T. Asano, «Wastewater reclamation and reuse, » USA: Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), 1998
- [77] K. Kimura, S. Toshima, G. Amy , Y. Watanabe, «Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs),» *Desalination*, 178:135-140, 2005
- [78] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fautta, C. Della Rocca, G. Lofranon, A. Nikolanou, V. Naddeo et S. Merie, «Desalination,» 215:166-176, 2007
- [79] N. Sedira , «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes,» Souk-Aras, 2013
- [80] B. Crittenden,W. J. Thomas , «Adsorption Technology and Design, » 1ère éd., Angleterre: Butterworth-Heinemann, 1998

- [81] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, « Adsorption technology and design, » France: Butterworth-Heinemann, 1998
- [82] V. M. Ghazel, «Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide - Gaz par l'étude du phénomène de polarisationThèse: chimie théorique-physique analytique,» France, 1994
- [83] S. E. Chitour, «Physico-chimie des Surfaces, Les Interfaces gaz-solide et liquide-solide, » 2^{ème} éd., Algérie: Office Des Publications Universitaires (O.P.U), 2004
- [84] S. Arris, «Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales,» Constantine, 2008
- [85] J. F. Lepage, «Catalyse de contact, » Paris: Technip, 1978
- [86] E. Koller, «Aide-Mémoire Génie Chimique, » Paris: DUNOD, 2005
- [87] I. Y. Adamson, D. H. Bowden , «The type 2 cell as progenitor of alveolar epithelial regeneration. A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen,» Journal of Technical Methods and Pathology, 30: 35-42, 1974
- [88] C. S. Diana, J. C. S. Araújo, A. E. B. Torres, «Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride,» Microporous and Mesoporous Materials, 100: 361-364, 2007
- [89] C. Claude, «Les traitements de l'eau pour l'ingénieur - Procédés physico-chimiques et biologiques - Cours et problèmes résolus - Génie de l'environnement - Niveau B, » 2^{ème} éd., France: Ellipses, 2010
- [90] J. M. Wilson, R. J. Newcombe, A. R. Denaro, «Manipulations de chimie physique, » Paris: Gauthier-Villars, 1964
- [91] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero et J. J. Rodríguez, «Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin,» 31:87-95, 1993
- [92] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,» Journal of Colloid and Interface Science, 47: 755-765, 1947
- [93] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, «Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement,» Applied Geochemistry, 22:249-275, 2007
- [94] R. Calvet , Les pesticides dans le sol, France: Environnement Agricole, 2005.
- [95] L. G. Obeid, «Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux,» France, 2014
- [96] I. Langmuir, «The adsorption of gases on plane surface of glass,» Journal of the American Chemical Society, 40:1361-1403, 1918
- [97] J. Weber, J. Walter, M. Paul, E. Katz, M. GinleyLynn , «Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport,» Water Research, 25: 499-528, 1991
- [98] G. Dipa, G. B. Krishna , «Adsorption of methylene blue on kaolinite,» Applied Clay Science, 20: 295-300, 2000

- [99] J. Avom, J. K. Mbadcam, M. R. L. Matip, P. Germ, « Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale,» *African Journal of Science and Technology (AJST)*, 2:1-7, 2001
- [100] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, «Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,» *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993, 1960
- [101] A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak, «Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite,» *Journal of Hazardous Materials*, 26: 226-231, 2006
- [102] J. Chem Braz, «Modeling and experimental study of hydrodynamic and drying characteristics of an industrial rotary dryer,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26:1678-4383
- [103] H. M. F. Freundlich, «Uber Die Adsorption in Losungen,» *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 157: 385-470, 1906
- [104] M. Destriau, G. Dorthe, R. I. Ben-Aïm, «Cinétique et Dynamique Chimique, » Paris: Technip, 1981
- [105] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kadirvelu, P. Le Cloirec, «Effects of Surface heterogeneity in adsorption and catalysis on Solids,» *Applied Surface Science*, 196:356-365, 2001
- [106] G. Mecheri, «Préparation et caractérisation des charbons actifs à partir d'un bitume d'origine pétrolière. Activation par les hydroxydes.,» *Oum El Bouaghi*, 2011
- [107] D. G. Myszka, «Kinetic, equilibrium, and thermodynamic analysis of macromolecular interactions with BIACORE,» *Methods in Enzymology*, 323:333-340, 2000
- [108] M. Abdel Salam, «Coating carbon nanotubes with crystalline manganese dioxide nanoparticles and their application for lead ions removal from model and real water,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 419:69-79, 2013
- [109] A. Kara, E. Demirbel, N. Tekin, B. Osman, N. Beşirli, «Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr (VI) adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies,» *Journal of Hazardous Materials*, 286: 612-623, 2015
- [110] A. Chakir, J. Bessiere, K. E. Kacemi, «A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite,» *Journal of Hazardous Materials*, 95:29-46, 2002
- [111] J. E. B. Cayllahua, «Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel(II) ions onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*,» *Minerals Engineering*, 22: 1318-1325, 2009
- [112] Z. Zainuddin, L. Chuah Abdullah, T. S. Y. Choon, «Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: adsorption of Remazol Black 5 on the palm kernel shell activated carbon (PKS-AC),» *Euro Journals Publishing*, 1: 67-76
- [113] I. I. Fasfous, S. E. Radwan, J. N. Dawoud, «Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the sorption of tetrabromobisphenol A on multiwalled carbon nanotubes,» *Applied Surface Science*, 256: 7246-7252, 2010

- [114] Z. Belkebir , «Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives,» Boumerdes , 2007
- [115] L. C. Bell, A. M. Posner, J. P. Quirk, «The point Zero Charge of Hydroxyapatite and Fluorapatite in Aqueous Solutions,» J. Colloid. Interface. Sci, 42: 250-261, 1973
- [116] M. V. Lopez- Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla , «On the of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques,» Carbon, 37: 1215-1221, 1999
- [117] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, «Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption,» J.Chem, Technol, Biotechnol, 76:1209-1215, 2001
- [118] N. Belhiche, I. Beledjalale, «Contribution a la préparation des matériaux adsorbant à partir des sous produits du palmier dattier,» El-oued, 2016
- [119] F. A. Velichkova , «Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques,» Toulouse, 2014
- [120] T. W. Graham Solomons, B. Craig , «Chimie organique, » Québec: Modulo, 2000
- [121] B. M. Silverstein , «Identification spectrométrique de composés organiques, » Bruxelles: Boeck et Larcier, 1998
- [122] A. Peschard , «Aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-PSA dans les enduits : Effet des polysaccharides sur l'hydratation du ciment, » Saint Etienne, 2003
- [123] F. Medjdoub, «Adsorption du paracétamol par utilisation de différents types d'adsorbants naturels,» Boumerdes, 2018
- [124] L. Chetibi, «Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti,» Constantine, 2014
- [125] R. M. Blondi, «Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers, Rapport technique dans le cadre du cours Séminaire des Géomatériaux,» Montréal, 2003
- [126] . M. M. G. Nguemtchouin, «Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées,» Ngaoundere, 2012
- [127] M. F. Ghomari, A. Bendi-ouis, «Travaux pratiques science des matériaux de construction,» Mostaganem, 2008
- [128] M. Degremont , « Technique de l'eau, » 10e éd., Copyright, 2005
- [129] N. Chaouch , «Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées,» Batna, 2014
- [130] A. Bounoua, «La métallurgie des poudres,» France, 1995
- [131] S. Akkouche, K. Amouchas, «Étude comparative de la cinétique d'adsorption de BM,» Béjaia, 2017
- [132] R. M. Condotta, «Coulabilité des poudres cohésives : mesures aux faibles contraintes, granulaires humides et application à une poudre industrielle,» Toulouse, 2005
- [133] F. Roussac, A. Roussac, Analyses chimique, « méthodes et technique instrumentales modernes, » Masson, 1981

- [134] E. R. Perez, «Chimie multiphasique des pesticides dans l'air, distribution et photo réactivité,»Strasbourg, 2009
- [135] M. Arezoug, I. Ait-Ouali, «Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vu de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol,» Béjaia, 2015
- [136] N. George Nche, A. Bopda, D. R. Tchuifon, C. S. Ngakou, I. Tiotsop Kuete, A. S. Gabche, «Removal of Paracetamol from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Rice Husk,» Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 9:56-68, 2017