



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D...../2024

THÈSE

PRESENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

SPÉCIALITÉ : GÉNIE DES PROCÉDÉS

OPTION : GÉNIE CHIMIQUE

PAR

MAAZOUZI Assia

Élimination d'une pollution organique et/ou minérale via un matériau local de la région de Mostaganem

Soutenue le

devant le jury composé de :

Président	AZIZ Abdallah	Pr.	Univ. Mostaganem
Examineur	DJAFAR Abderrahmane	Pr.	Univ. Chlef
Examineur	GHALI Nouredine	Pr.	Univ. Saïda
Examinatrice	BENALIOUA Bahia	MCA	Univ. Mostaganem
Directeur de thèse	MEROUANI Djilali Redha	Pr.	Univ. Mostaganem
Co-directeur de thèse	AGUEDAL Hakim	MCA	ESAS-Adrar

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

En préambule à la présentation de ce projet du doctorat, je remercie Dieu tout-puissant de m'avoir accordé le courage de réaliser ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement tous ceux qui ont collaboré d'une manière ou d'une autre à ce travail, rendu désormais faisable par leur concours, à qui j'adresse mes profonds remerciements.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mes chers directeurs de thèse Monsieur le Pr. MEROUANI Djilali Redha et co-directeur de thèse Monsieur le Dr. AGUEDAL Hakim de leur encadrement avec patience mais aussi pour leurs immenses soutiens et conseils respectifs dont ils n'ont jamais arrêté leurs interventions jusqu'à l'aboutissement du projet. Je leur suis profondément reconnaissant de m'avoir transmis leur grande expertise, leur rigueur intellectuelle, leur dynamisme et leur indéniable productivité. Leurs compétences analytiques ont permis à la version finale de cette thèse de voir le jour et leur enthousiasme me prouve que le monde de la recherche est un univers fascinant. Ils ont également été très sollicités lors des multiples relectures et corrections apportées à cette thèse. Celle-ci leur doit énormément. Un grand merci de votre aide.

Je n'oublie pas l'aide inestimable du le Dr. Kulbir Singh Nain, Professeur assistant au niveau du département de génie civil, MM Engineering College, de l'université Maharishi Markandeshwar (Inde), le Dr. Gaurav Goel, membre de l'école de l'énergie et de l'environnement, Institut Thapar d'ingénierie et de technologie, (Patiala, Inde), aussi de l'école d'aérospatiale, de transport et de fabrication, université de Cranfield, (Royaume-Uni), et également le Pr. Ali ÇORUH département de physique, université de Sakarya (Turquie), merci d'enrichir mon expérience académique dans le secteur de la recherche scientifique et améliorer mes connaissances et mes compétences.

Avec tout le respect que je leur dois, je tiens à gratifier toute l'équipe du centre de recherche et d'analyse physico-chimique CRAPC de Biskra et de Laghouat, les services qu'ils m'ont rendus avec l'attention et la reconnaissance qu'ils m'ont témoigné.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté avec grand honneur pour avoir expertisé et apprécié la qualité de ce travail, pour leur assistance, pour leur lecture attentive de ma thèse ainsi que pour les remarques qu'ils me feront au cours de cette soutenance pour progresser ce travail. Je vous remercie donc vivement Pr. AZIZ Abdallah d'avoir accepté de présider le jury, de même que Dr. BENALIOUA Bahia de l'université de Mostaganem et aussi Pr. DJAFAR Abderrahmane et Pr. GHALI Noureddine qui se sont déplacés de Chlef et de Saïda et d'avoir accepté de participer à la présentation de ce travail.

Je tiens également à souligner l'accueil favorable du laboratoire de valorisation des matériaux (LVM) et la qualité de l'enseignement dispensé dans le cadre du programme de doctorat en 'Génie Chimique', qui m'a aussi inspiré une réflexion et m'a apporté beaucoup de satisfaction sur la formation, donc un gros merci aux enseignants-chercheurs.

À titre personnel, j'aimerais faire parvenir mes remerciements les plus chaleureux à mes parents pour leurs efforts, leur compréhension, leur confiance spontanée et leur appui, lesquels me furent particulièrement utiles dans la conduite de mon projet. Soyez assurés que c'est grâce à vous que je suis devenue ce que je suis aujourd'hui.

À toutes les personnes impliquées, je tiens à exprimer mes remerciements,
mon respect et ma considération.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, avec l'expression de ma gratitude, à ceux

qui, quoi qu'il en soit, ont embrassé les termes :

Aux mémoires de mes grands-parents,

que la miséricorde de Dieu soit sur eux.

À mes chers parents, mon cher frère et mes chères sœurs, qu'ils m'ont

bien conseillé, stimulé et soutenu depuis le début de mes études.

Que Dieu les protège et leur apporte chance et bonheur.

À toute ma famille et à tous mes amis que j'ai connus jusqu'à présent.

Merci pour vos encouragements.

À tous ceux qui sont chers à mon cœur.

Merci infiniment !

#Assia

Table des matières

Liste des figures.....	IX
Liste des tableaux	XIII
Liste des abréviations et symboles	XV
Résumé	XVI

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	7

Chapitre I : Méthodologies d'adsorption pour l'élimination des produits pharmaceutiques via les matériaux argileux activés : vue d'ensemble des connaissances acquises

Introduction.....	12
Références bibliographiques.....	16

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

I.1. 1. Produits pharmaceutiques	19
I.1.1.1 Antibiotiques	20
I.1.1.2 Œstrogènes et les hormones.....	20
I.1.1.3. Anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS).....	20
I.1.2. Sources des produits pharmaceutiques	20
I.1.2.1 Utilisation de médicaments médicaux.....	20
I.1.2.2 Utilisation des médicaments vétérinaires agricoles.....	20
I.1.3. Classement des produits pharmaceutiques	21
I.1.4. Produits pharmaceutiques rémanents dans le milieu aquatique	22
I.1.5. Effets et conséquences de présence des produits pharmaceutiques dans les eaux	24
I.1.6 Consommation du paracétamol et ses impacts sur l'environnement aquatique.....	26
I.1.7 Assainissement des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques	28
I.1.7.1 Méthodes appliquées pour le traitement des eaux usées	28
I.1.7.1.1 Stratégie physique.....	30
1. A. Adsorption	30
1. B. Filtration sur membrane	31

1. C. Coagulation/floculation	32
1.D. Flottation	33
I.1.7.1.2 Stratégie chimique	33
2. A. Procédés d'oxydation électrochimique avancée (EAOPs).....	33
2. B. Oxydation photocatalytique.....	34
2. C. Oxydation de Fenton	34
2. D. Ozonation	35
I.1.7.1.3 Méthode biologique	36
3. A. Réacteur SBR (Sequencing batch reactor)	37
3. B. Procédé UASB (Upflow anaerobic sludge bed).....	38
3. C. Procédé MBR (membrane bioreactor)	38
I.1.7.2. Méthode d'élimination du paracétamol.....	39
Références bibliographiques	42

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

I.2.1. Définitions, terminologie et concept fondamental de la science d'adsorption.....	51
I.2.2. Domaines d'application et intérêts du processus d'adsorption.....	52
I.2.3. Systèmes de contact	53
I.2.3.1 Système discontinu (batch).....	53
I.2.3.1 Système continu (à lit fixe).....	54
I.2.3.3 Désorption des contaminants	54
I.2.4. Type d'adsorption	55
I.2.5. Mécanismes et facteurs influençant sur l'adsorption	56
I.2.6. Classification des isothermes d'adsorption	57
I.2.6.1. Adsorption à partir d'une solution.....	58
I.2.6.2. Adsorption à partir d'un gaz.....	59
I.2.6.3. Hystérésis d'adsorption.....	61
I.2.6.4. Remplissage des pores de l'aire spécifique	63
I.2.7. Modélisation du processus d'adsorption	65
I.2.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	65
I.2.7.2. Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	66
I.2.7.3. Modélisation de la thermodynamique d'adsorption	66
I.8. Classification des matériaux adsorbants pour le traitement des eaux contaminées.....	67
I.9. Adsorbants pour dépollution des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques comme polluants organiques	69

Références bibliographiques	71
Partie 3 : Matériaux argileux et modes d'activation	
I.3.1. Ressources et composition minérale des minéraux argileux	76
I.3.2. Classification et structure des minéraux argileux.....	78
I.3.2.1. Classification selon arrangement de couche et la charge intercouche	78
I.3.2.2. Classification selon les catégories principales des argiles minérales.....	80
I.3.3. Propriétés physico-chimiques de surface des minéraux argileux	82
I.3.4. Modes d'activation de l'argile	82
I.3.4.1. Mode physique	83
I.3.4.1.1. Activation mécanique	83
I.3.4.1.2. Activation thermique	84
I.3.5.2 Mode chimique.....	85
I.3.5.2.1. Activation alcalin	85
I.3.5.2.2. Activation acide	87
I.3.5.3. Activation organique	90
I.3.5.3.1. Argile modifié par tension actif	90
I.3.5.3.2. Argile modifiée par des polymères	91
I.3.6.4. Combinaison d'activation physico-chimique.....	91
I.3.7. Application des minéraux argileux naturels et modifiés dans la dépollution d'environnement aquatique	94
I.3.8. Utilisation des argiles minérales pour l'adsorption des produits pharmaceutiques.....	95
Références bibliographiques	97
Conclusion	109

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Introduction.....	110
Références bibliographiques	112

Partie 1. Produits chimiques et méthodes d'analyse physico-chimique
--

II.1.1. Réactifs chimiques	113
II.1.2. Techniques d'analyse physico-chimiques	113
II.1.2. 1. Thermogravimétrie et Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG-DSC) ..	113
II.1.2. 2. Détermination du Point de Zéro Charge (PZC).....	113
II.1.2. 3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	113
II.1.2. 4. Spectrométrie à Diffraction des Rayons X (DRX).....	114
II.1.2. 5. Spectrométrie à Fluorescence de Rayons X (FRX).....	114

II.1.2. 6. Microscope Electronique à Balayage associée à Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX)	114
II.1.2. 7. Analyse de la surface spécifique et volume des pores (BET).....	114

Partie 2. Méthodes expérimentales de préparation et d'application des matériaux

II.2.1. Collecte et modification du matériau brut.....	115
II.2.3. Mode opératoire du procédé d'adsorption	117
II.2.3.1. Préparation de la solution de paracétamol (PCTML)	117
II.2.3.2. Procédure d'adsorption	117
II.2.3.3. Evaluation de la régénération d'adsorbant.....	117
II.2.4. Analyse technique des données.....	118
II.2.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	118
II.2.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	118
II.2.4.3. Etude thermodynamique	119
Références bibliographiques.....	121
Conclusion.....	122

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction.....	123
-------------------	-----

Partie 1. Caractérisation physicochimique des adsorbants argileux traités

III.1.1 Identification des propriétés des matériaux adsorbants argileux	124
III.1.1.1. Analyse de la calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie (ATG-DSC)	124
III.1.1.2. Détermination du pH de charge nulle (PZC)	125
III.1.1.3. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	128
III.1.1.4. Analyse par Diffraction des RayonsX (DRX)	133
III.1.1.5. Analyse par Fluorescence des Rayons X (FRX).....	138
III.1.1.6. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage associée à la Dispersion d'Energie de rayons X (MEB-EDX)	139
III.1.1.7 Analyse adsorptive de l'azote pour la description texturale de la surface.....	146
Références bibliographique	150

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

III.2.1 Optimisation expérimentale traditionnelle des paramètres d'adsorption.....	156
III.2.1.1. Détermination du temps d'équilibre optimal	156
III.2.1.2. Détermination du pH de solution optimal.....	156

III.2.1.3. Détermination de la température d'adsorption optimale.....	160
III.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	163
III.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	167
III.2.4 Etude thermodynamique	171
III.2.5. Comparaison des taux d'adsorption des grès traités dans les conditions optimales ...	173
III.2.6 Etude comparative des capacités d'adsorption des PCTML obtenues par des travaux antérieures.....	174
III.2.7 Mécanisme d'adsorption du paracétamol	175
III.2.8. Evaluation de la régénération de l'adsorbant.....	177
Références bibliographiques	180
Conclusion... ..	184
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES DE FUTURES RECHERCHES	
Conclusion générale... ..	186
Perspectives	187

Liste des figures

Figure I.1.1 : Schématisation de classification des rejets pharmaceutiques dans l'environnement aquatique	19
Figure I.1.2 : Chemins éventuels de la propagation des antibiotiques dans le milieu aquatique.....	23
Figure I.1.3 : Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement, devenir, transport et accumulation dans les plantes et les animaux.....	25
Figure I.1.4 : Voies de passage du paracétamol dans l'eau	28
Figure I.1.5 : Classification des procédés de séparation des polluants.....	29
Figure I.1.6 : Principe de fonctionnement du processus d'adsorption pour la suppression des polluants.....	30
Figure I.1.7 : Concept de base en matière de filtration à membrane visant à retirer les polluants.....	31
Figure I.1.8 : Système global du processus coagulation/floculation permettant la rétention des polluants.....	33
Figure I.1.9 : Élimination des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée...	34
Figure I.1.10 : Schéma de principe du procédé d'ozonation catalytique	36
Figure I.1.11 : Utilisation du biofilm afin de purifier les eaux usées	37
Figure I.1.12 : Méthode de suppression du paracétamol.....	39
Figure I.2.1 : Schéma descriptive des processus d'adsorption et désorption	51
Figure I.2.2 : Relation entre les trois composants du système d'adsorption.....	51
Figure I.2.3 : Représentation schématique du mode discontinu d'adsorption des polluants des eaux usées.....	54
Figure I.2.4 : Représentation schématique du mode continu d'adsorption des polluants des eaux usées.....	54
Figure I.2.5 : Représentation de deux stratégies principales, la régénération et le remplacement, pour traiter les adsorbants usés après leur utilisation	55
Figure I.2.6 : Schéma représentatif des types d'adsorption.....	55
Figure I.2.7 : Représentations schématiques du processus de sorption d'un produit chimique organique dans des solides inorganiques naturels.....	57
Figure I.2.8 : Représentation de classification de Giles et al (1974) des isothermes d'adsorption à partir de solution.....	59
Figure I.2.9 : Types des isothermes de physisorption	60
Figure I.2.10 : Formes des hystérésis d'adsorption.....	62
Figure I.2.11 : Représentation schématique du remplissage des pores de l'aire spécifique.65	
Figure I.2.13 : Adsorbants conventionnels et non conventionnels pour l'élimination des polluants des eaux usées... ..	68

Figure I.3.1 : Schéma représentative de la composition du sol (des matières organiques et inorganiques, d'eau et des gaz).....	77
Figure I.3.2 : Schéma représentative de la composition des argiles.....	78
Figure I.3.3 : Illustration de la structure des intercouches des argiles minérales	79
Figure I.3.4 : Illustration des structures distinctes des argiles minérales	79
Figure I.3.5 : Schéma général de classification des argiles minérales.....	80
Figure I.3.6 : Diagramme représentatif de différentes formes des unités structurales internes des argiles minérales.....	80
Figure I.3.7 : Carte représentative des diverses morphologies des argiles minérales.....	81
Figure I.3.8 : Hiérarchie de stratégie d'activation des minéraux argileux	83
Figure I.3.9 : Représentation de l'effet du température sur la bentonite	85
Figure I.3.10 : Représentation des modèles d'organisation des structures des argiles minérale.	85
Figure I.3.11 : Organigramme représentatif des enchaînements de réactions de la géopolymérisation.....	86
Figure I.3.12 : Schématisation de la structure d'argile modifiée par attaque acide	88
Figure I. 3.13 : Représentation de l'effet de l'activation acide sur la structure de la montmorillonite	89
Figure I.3.14 : Arrangements des tentioactifs dans les couches internes des argiles minérales.	90
Figure I.3.15 : Schéma de synthèse de différents composites organo-argileux basés sur une modification combinée	91
Figure I.3.16 : Schéma du procédé de pillage des argiles minérales.....	93
Figure I.3.17 : Représentation schématique du mécanisme de l'effet du broyage sur la réaction de géopolymérisation... ..	94
Figure II.2.1 : Schéma représentative du protocole d'activation et de procédure d'application du grès de Mostaganem.	116
Figure III.1.1 : Représentation graphique de l'influence de la température sur le grès brut.125	
Figure III.1.2 : Détermination du point de zéro charge du : (a) grès brut et calcinés, (b, c) grès brut modifié et (d, e) grès calciné modifié.....	128
Figure III.1.4 : Représentation spectrale IRTF pour le grès brut et calciné.....	129
Figure III.1.5 : Représentation spectrale ATR pour le grès brut modifié par la soude.....	130
Figure III.1.6 : Représentation spectrale ATR pour le grès brut modifié par l'acide sulfurique	131
Figure III.1.7 : Représentation spectrale ATR pour le grès calciné modifié par la soude...132	
Figure III.1.8 : Représentation spectrale IRTF pour le grès calciné modifié par l'acide sulfurique.	133
Figure III.1.9 : Diagrammes DRX du grès brut et calciné.....	134
Figure III.1.10 : Diagrammes DRX du grès brut et sodé.....	135

Figure III.1.11 : Diagrammes DRX du grès brut et lavé à l'acide sulfurique	136
Figure III.1.12 : Diagrammes DRX du grès brut, calciné et traité thermo-chimiquement par la soude.....	137
Figure III.1.13 : Diagrammes DRX du grès brut, calciné et traité thermo-chimiquement par l'acide sulfurique	138
Figure III.1.14 : Images MEB du grès brut (a), du grès calciné à 700°C (b), du grès calciné à 850°C (c), du grès modifié chimiquement par la soude à 5N (d), du grès modifié chimiquement par l'acide sulfurique à 5N (e), du grès calciné à 850°C et modifié chimiquement par la soude à 5N (f) et du grès calciné à 850°C et modifié chimiquement par l'acide sulfurique à 5N (g)	144
Figure III.1.15 : Courbes de distribution de la taille des particules et d'isothermes linéaires d'adsorption/désorption de l'azote (insérées) d'échantillons des grès brut et modifié thermiquement à 850°C et chimiquement par l'acide sulfurique à 5N.	147
Figure III.2.1 : Effet du temps de réaction sur l'adsorption de PCTML sur : (a) AS brut et calciné, (b) AS activé chimiquement et (c) AS activé thermo-chimiquement.....	157
Figure III.2.2 : Effet du pH sur l'élimination par adsorption du PCTML sur : (a) le grès activé thermiquement, (b) le grès activé chimiquement et (c) le grès activé thermo-chimiquement.	159
Figure III.2.3 : Effet de la température au fil du temps sur l'adsorption de PCTML sur :	
(a) l'AS brute et l'AS calcinée : (b) à 700°C et (c) à 850°C.....	162
Figure III.2.4 : Effet de la température sur l'adsorption de PCTML sur les différents types des matériaux traités.	162
Figure III.2.5 : Résultats expérimentaux de la cinétique d'élimination du PCTML selon le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO) : (a) AS activé thermiquement, (b) AS activé chimiquement (c) AS activé thermo-chimiquement.	164
Figure III.2.6 : Modèles expérimentaux de diffusion intra-particulaire de l'élimination du PCTML selon : (a) AS activé thermiquement, (b) AS activé chimiquement (c) AS activé thermo-chimiquement.	166
Figure III.2.7 : Modèles d'isotherme expérimentaux relatifs aux équilibres d'adsorption de PCTML sur (a) AS brut et AS calciné : (b) à 700°C et (c) à 850°C sous l'effet de température de fonctionnement.	168
Figure III.2.8 : Modèles d'isotherme expérimentaux relatifs aux équilibres d'adsorption de PCTML sur : (a) AS brut et AS calciné (b) AS activé chimiquement et (c) AS activé thermo-chimiquement.	170
Figure III.2.9 : Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption de PCTML sur les grès brut et activés.	172
Figure III.10 : Histogramme du taux d'adsorption des différents matériaux adsorbants.....	174
Figure III.2.11 : Mécanisme du processus d'adsorption des molécules du paracétamol sur la surface du grès activé thermo-chimiquement.....	177
Figure III.2.12 : Recyclage de l'AS-850- H ₂ SO ₄ -5N avec divers éluents pour 5 cycles de régénération	178

Liste des tableaux

Tableau I.1.1 : Classification des quelques produits pharmaceutiques.	21
Tableau I.1.2 : Exemple de contamination des eaux par des antibiotiques	24
Tableau I.1.3 : Représentation chimique de la molécule du paracétamol.	27
Tableau I.1.4 : Teneur en sélectionnés des analgésiques et antipyrétiques dans les flux d'eau..	27
Tableau I.1.5 : Représentation des différentes études d'élimination du paracétamol.....	39
Tableau I.2.1 : Différences entre les termes utilisés dans la science d'adsorption.	52
Tableau I.2.2 : Distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	55
Tableau I.2.3 : Classification de Gils et al (1974) d'isothermes d'adsorption à partir de solution.	58
Tableau I.2.4 : Classification par Brunauer (1945) des isothermes d'adsorption à partir du gaz	60
Tableau I.2.5 : Classification d'IUPAC de différents types de d'hystérésis d'adsorption	62
Tableau I.2.6 : Description des différents mécanismes de remplissage des pores de l'aire spécifique.....	63
Tableau I.2.7 : Modèles des isothermes d'adsorption	65
Tableau I.2.8 : Modèles cinétiques décrivant le processus d'adsorption.....	66
Tableau I.2.9 : Calcul des paramètres thermodynamique à l'aide de les relations de Van't Hoff.	67
Tableau I.2.10 : Exemples des adsorbants naturels et industriels.....	67
Tableau I.2.11 : Principaux types d'adsorbants industriels.....	68
Tableau I.2.12 : Principaux matériaux commerciaux, conventionnels pour la décontamination des eaux via processus d'adsorption.....	68
Tableau I.2.13 : Élimination de quelques polluants pharmaceutiques contenus dans l'eau par une diversité d'adsorbants	69
Aucune entrée de table des matières n'a été trouvée.	
Tableau III.1.1 : Phases de température intervenant durant le chauffage du grès brut.	124
Tableau III.1.2 : Composition chimique du grès algérien brut, calciné et modifié.....	140
Table III.1.3 : Composition élémentaire du grès algérien brut, calciné et modifié.....	145
Table III.1.4 : Composition élémentaire du grès algérien brut, calciné et modifié à l'acide sulfurique	145
Tableau III.1.5 : Caractéristiques dimensionnelles des surfaces d'adsorbants étudiés.	149
Table III.2.1 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation pour différents modèles cinétiques d'élimination du PCTML des grès activés.	164
Table III.2.2 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation pour les modèles de diffusion intra-particulaire de l'élimination du PCTML sur les grès activés.	167

Table III.2.3 : Différents paramètres issus de la modélisation de l'adsorption de PCTML. . 171

Table III.2.4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de PCTML sur du grès algérien brut, calciné et modifiés..... 173

Tableau III.2.5 : Comparaison des capacités d'adsorption atteintes par le grès algérien brut et modifié avec celles atteintes par d'autres adsorbants.....175

Listes des abréviations et symboles

Abréviation/ Symbole	Désignation
AS	Grès Algérien (Algerien Sandstone)
PCTML	Paracétamol
AINS	Anti-inflammatoires non stéroïdiens
WHO	World Health Organization
AC	Acétate de cellulose
POA	procédés d'oxydation avancée
EPS	Espèce polysaccharide
POEA	Procédés d'oxydation électrochimique avancée
SBR	Procédé Sequencing Batch Reactor
UASB	Procédé Upflow Anaerobic Sludge Bed
MBR	Membrane Bio-Reactor
JNC	Comités de nomenclature conjoints
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
CMS	Clay Minerals Society
PILCM	pillared interlayered clay mineral

ملخص

في مواجهة الزيادة في استهلاك الأدوية المسكنة للألم، وال سيما الباراسيتامول، المصحوب بتلوثها لمياه الصرف الصحي، لذلك يستحق التركيز بشكل خاص على اكتشاف وتثمين مواد مدمصة مبتكرة وفعالة قادرة على سحب هذه المواد الصيدلانية.

الغرض من هذا البحث هو محاولة إثبات قدرة الحجر الرملي الجزائري الطبيعي والمنشط كيميائياً فيزيائياً على سحب جزيئات الباراسيتامول من المحاليل المائية، كونها ذات خصائص ادمصاص وتبادل أيوني جيدة لهذه المواد الرخيصة. لفصل جزيئات الباراسيتامول عن المحاليل المائية، الحجر الرملي الجزائري في شكله غير المعدل والذي تم تعديله بواسطة التسخين البسيط

الى 077 و 057 درجة مئوية والرشح باستخدام الصود/حمض الكبريت بتركيزات متفاوتة بمثابة مواد مدمصة ذات أداء قوي. تم تحليل هذه المدمصات من قبل قياس الجاذبية الحرارية والتحليل الحراري التفاضلي في وقت واحد، تحليل الأشعة تحت الحمراء، تحليل حيود الأشعة السينية، تحليل مضان الأشعة السينية، مسح المجهر الإلكتروني والأشعة السينية المشتتة للطاقة من أجل تحديد نجاح التفعيل في بنيات الحجر الرملي. تتضمن عملية ادمصاص المتقطع معايير التشغيل مختلفة مثل درجة الحموضة والحرارة والتركيزات الأولية لمحاليل الباراسيتامول بالإضافة إلى مدة العملية. قدرة ادمصاص الدواء في محلول مائي التي تم الحصول عليها من عينات الحجر الرملي المنشطة، بالأخص في صورته المعدلة حرارياً مع حمض الكبريتيك عالي التركيز، مرضية تماماً مقارنة بتلك التي تم الحصول عليها في عينة الحجر الرملي الخام.

الكلمات المفتاحية: باراسيتامول، مياه مستعملة، ادمصاص، الحجر الرملي الجزائري، تفعيل.

Summary

In view of the rising consumption of analgesics, particularly paracetamol, and their contamination of wastewater, special emphasis needs to be devoted to the discovery and enhancement of innovative and effective absorbent materials capable of taking off these pharmaceutical substances. This research is intended to demonstrate the ability of natural, physico-chemically activated Algerian sandstone to remove paracetamol molecules from aqueous solutions, given the good adsorption and ion exchange properties of these inexpensive materials. For the separation of paracetamol molecules from aqueous solutions, Algerian sandstone in its unmodified form and modified by simple milling, calcination at 700 and 850°C and leaching with NaOH/H₂SO₄ in varying concentrations acts as a potential adsorbent. These were analysed using simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA), Fourier transform infrared (FTIR), powder X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray (SEM-EDX) to assess the success of activation in the sandstone structures. The batch adsorption process involves various parameters such as pH, temperature, the initial concentrations of the paracetamol solutions and the duration of the operation. The sorption capacity of the drug in aqueous solution obtained on samples of activated sandstone, preferably in a form thermochemically modified with sulphuric acid at high concentration, was quite satisfactory compared with that obtained on the crude sandstone sample.

Keywords: paracetamol, wastewater, adsorption, Algerian sandstone, activation.

Résumé

Devant la montée de la consommation de médicaments analgésiques, en particulier le paracétamol, accompagnée de leur contamination des eaux usées, un accent spécial mérite alors de se porter vers la découverte et la mise en valeur de matériaux absorbants novateurs et efficaces aptes ainsi à retirer ces substances pharmaceutiques. La finalité de la présente recherche est de tenter de prouver le pouvoir du grès algérien naturel et activé physico-chimiquement à éliminer les molécules de paracétamol des solutions aqueuses, étant de bonnes propriétés d'adsorption et d'échange d'ions de ces matériaux peu onéreux. Pour la séparation des molécules de paracétamol des solutions aqueuses, le grès algérien sous sa forme non modifiée et modifiée par simple broyage, calcination à 700 et 850°C et lixiviation avec NaOH/H₂SO₄ en concentrations variées fait office de sorbants potentiels. Ceux-ci ont été analysés par thermogravimétrie simultanée et analyse thermique différentielle (TG/ATD), infrarouge à transformée de Fourier (TFIR), diffraction à rayon X des poudres (DRX), fluorescence à rayon X (FRX) et microscopie électronique à balayage et rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) afin de se prononcer sur le succès de l'activation dans les structures grès. Le procédé d'adsorption en discontinu fait intervenir différents paramètres tels que le pH, la température, les concentrations initiales des solutions de paracétamol ainsi que la durée de l'opération. La capacité de sorption du médicament en solution aqueuse obtenue sur des échantillons de grès activé, de préférence sous forme modifiée thermo-chimiquement à l'acide sulfurique à forte concentration, a été assez satisfaisante par rapport à celle obtenue sur l'échantillon de grès brut.

Mots clés : paracétamol, eaux usées, adsorption, grès algérien, activation.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

À l'échelle mondiale, un besoin croissant d'eau de qualité se fait sentir, à des fins de consommation, d'assainissement, d'irrigation ou d'utilisation industrielle. Dans ce souci, des normes rigoureuses ont été imposées au traitement et à la réutilisation de l'eau qui a reçu une attention particulière au cours de ces dernières années (Larsson et al., 2007).

Actuellement, les autorités mondiales affrontent un immense préjudice écologique causé par une multitude de déchets industriels, agricoles et domestiques qui contaminent l'eau. Ces sources de déchets sont responsables de la forte pollution des nappes phréatiques et des eaux de surface via les systèmes d'égouts, dégradant ainsi leur qualité en tant que source d'approvisionnement en eau destinée à la consommation humaine (Mohmood et al., 2013).

En effet, la présence de ces polluants nuisibles affecte gravement le comportement naturel de l'eau et pose également de sérieux problèmes aux écosystèmes vivants et à la santé humaine (Santhosh et al., 2016). Cette situation découle en outre de la persistance ou de l'émergence de contaminants environnementaux, dont la dégradation s'avère délicate car dans leur majorité, ceux-ci se caractérisent par leur toxicité, leur micro-contamination et leur bio-enrichissement (Sarkar et al., 2019). En mai 2001, à Stockholm (Suède), 151 pays ont signé la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP) et 83 l'ont ratifiée. Cette convention témoigne de la préoccupation du public pour la lutte contre les substances chimiques dommageables présentes dans l'environnement, ainsi que du succès des efforts consentis en vue d'améliorer l'état de l'environnement. À la différence des produits organiques persistants (POP), les populations subissent quotidiennement une exposition majeure liée à la présence, à la migration et au traitement de produits chimiques pharmaceutiques et de soins personnels (PPCP), susceptibles ayant entraîné un impact néfaste, pourtant ignoré jusqu'à présent (Sarkar et al., 2019). De nombreux produits issus de l'industrie pharmaceutique ont été décelés dans l'environnement hydrique : antibiotiques (tétracycline), anti-inflammatoires (ibuprofène), hormones (estradiol), antidépresseurs (carbamazépine), anticonvulsivants (phénytoïne), régulateurs de lipides (acide fénofibrique), bêta-bloquants (propranolol) (Rasheed et al., 2020) et en particulier les analgésiques (paracétamol), comptent parmi les médicaments à usage le plus commun, largement administrés comme moyen de soulagement de la douleur dans un large éventail d'affections, entre autres, symptômes de maux de tête, de fièvre ainsi que de légères courbatures (Bosch et al., 2006; Rodriguez-Narvaez et al., 2017).

Le rejet de substances pharmaceutiques en milieu aquatique contribue à perturber le système endocrinien, à provoquer des maladies chroniques, des allergies, des tumeurs, à favoriser la

INTRODUCTION GÉNÉRALE

résistance aux antibiotiques, à déséquilibrer la microflore et à induire des dérèglements du métabolisme, sans oublier plusieurs effets indésirables sur la santé (Cincinelli et al., 2015; Rasheed et al., 2020). Les organismes aquatiques sont aussi touchés par le bouleversement de plusieurs processus physiologiques, y compris les dommages causés au frai des poissons, la baisse de la fertilité, le cumul à long terme sur les tissus corporels ainsi que l'eutrophisation (Rasheed et al., 2020; Yaqoob et al., 2020). Quasiment la moitié de ces écosystèmes marins mondiaux sont lourdement affectés dans leur intégrité par les agents de stress anthropogéniques impliquant de considérables pertes économiques (Martínez et al., 2007; Alexander, 2000). Sans gestion, les impacts anthropogéniques répétés qui pèsent ces écosystèmes marins risquent de nuire aux activités de pêche et d'aquaculture sur les côtes. Ainsi, certains troubles médicaux inhérents à l'aquaculture se traduisent parfois tout par une exposition à des médicaments lors de la consommation de fruits de mer, ou encore par l'apparition et la diffusion d'une résistance aux antibiotiques (Love et al., 2011 ; Le TX et al., 2005). Alors, pour prévenir ou limiter le plus possible ces conséquences négatives et les atteintes environnementales, le recensement, la quantification, le contrôle tout comme la suppression des contaminants sont des éléments fondamentaux (Saharan et al., 2014).

Récemment, la protection de l'environnement et les mesures préventives antipollution ont suscité beaucoup d'intérêt grâce à l'émergence de nouvelles technologies afin d'atténuer les impacts désastreux des contaminants (Fjordbøge et al., 2012; Yang et al., 2020). Par ailleurs, des améliorations doivent être apportées aux procédures de traitement des eaux usées en vue de pallier la hausse des concentrations en substances biologiques et chimiques dangereuses émanant du secteur pharmaceutique, dont la détection, le traitement et la destruction peuvent être complexes (Cincinelli et al., 2015). En raison de leur faible volatilité, les concentrations détectées de ces substances atteignent habituellement des seuils minimales ($\mu\text{g/L}$ ou ng/L), ce qui signifie que leur traitement est rarement appliqué et que leur accumulation dans l'environnement commence à se faire sentir (Rasheed et al., 2019). Par ailleurs, quelques procédés traditionnels utilisés en traitement des eaux, à savoir la chloration ou l'ozonation, induisent la formation de sous-produits hautement délétères (Lee et al., 2018). Pour cette raison, le secteur industriel au service de la qualité de l'eau s'efforce de développer de nouvelles alternatives viables en investissant davantage en matériels épuratoires plus performants, aptes dans une seule opération à supprimer les divers types de contaminants pour satisfaire aux normes imposées par la législation en vigueur (Morsi et al., 2017). Tout simplement à cause du fait que ces méthodes traditionnelles, comme les traitements mécaniques, biologiques,

INTRODUCTION GÉNÉRALE

chimiques et physiques, ou encore leur conjonction, manquent quelquefois d'efficacité au regard des enjeux, mais qu'elles sont aussi très souvent inappropriées lorsqu'il s'agit de détériorer ou de détruire un ensemble complexe de composés ou de métabolites (Cincinelli et al., 2015). Voilà donc à quoi s'attachent prioritairement la recherche et la mise au point de technologies robustes, fiables et économiques propres à assurer un approvisionnement en eau potable pour les besoins de l'humanité (Ali et al., 2019).

Les nanotechnologies constituent une alternative récurrente visant la réduction de la pollution pharmaceutique aquatique, elles sont axées sur la conception et la production de nouveaux équipements, matériaux et structures dotés de dimensions nanométriques entre 1 et 100 nm (Mohmood et al., 2013; Rienzie et al., 2019; Thines et al., 2017). Ces matériaux disposent donc de caractéristiques physico-chimiques spécifiques : nanométries, superficie importante, haute mobilité en solution, forte réactivité, nombreux sites actifs, dynamisme catalytique, porosité élevée, bonne adsorption, dispersibilité, meilleures qualités redox et photocatalytiques (Bosch et al., 2006; Mohmood et al., 2013; Yaqoob et al., 2020).

Dans le cadre de la purification de l'eau, les phénomènes d'adsorption sont primordiaux au traitement de toute une gamme de polluants chimiques (Cincinelli et al., 2015) par le biais de nanosorbants, autrement dit de nanostructures caractérisées des affinités élevées pour des substances organiques ou inorganiques bien définies. Ces matériaux peuvent être des zéolithes, des matériaux biologique et des matériaux à base de carbone ou d'oxyde métallique (Santhosh et al., 2016), ce qui correspond tout à fait à un procédé pertinent, simple, facile à mettre en œuvre, flexible et performant capable de débarrasser l'eau de ses contaminants poisons, sans pour autant engendrer la production de contaminants secondaires (Rasheed et al., 2019 ; El Ouardi et al., 2019; Foroutan et al., 2019; Singh et al., 2018). Dans une perspective économique et environnementale, l'adsorption est devenue plus attrayante que les procédés conventionnels répertoriés de type membranaire (Tijing et al., 2020), filtration, précipitation chimique ainsi que l'échange d'ions (Das and Jana, 2006; Rao and Kashifuddin, 2012). Le principe général de l'adsorption consiste à retirer de la phase aqueuse toute espèce anionique, cationique ou organique de contaminants (Sharma et al., 2019), en la fixant sur la surface extérieure selon un mécanisme de complexation ou d'échange d'ions (Slejko, 1985).

Les faibles frais d'investissement et d'exploitation, le confort d'utilisation, une application éventuelle de différents supports solides connus pour leur capacité d'adsorption et leur aptitude marquée vis-à-vis du traitement ultérieur des polluants toxiques, fût-ce à de faibles teneurs, sont

INTRODUCTION GÉNÉRALE

autant d'avantages offerts par cette technique d'adsorption (Uddin, 2017). A cet effet, le recours à des nanomatériaux adsorbants doués d'une activité antibactérienne, notamment ceux à base de graphène, les composites métalliques ou même les matériaux bioactifs, se révèle très utile en terme la désinfection de l'eau (Mohmood et al., 2013; Ma et al., 2017). Pour ce faire, un certain nombre de matériaux naturels ont également été exploités, y compris le charbon actif, les minéraux argileux et les déchets agricoles et industriels (Rashed, 2013). Les minéraux argileux phyllosilicatés typiques, appartient à la catégorie des dépôts géologiques façonnés par la transformation de minéraux silicatés existants amplement dans la nature tel que le grès algérien (Maazouzi et al., 2023).

Les chercheurs spécialisés dans les argiles se sont intéressés depuis peu aux vertus de ces minéraux sous forme de particules naturelles à l'échelle nanométrique servant à l'adsorption, à la catalyse et à la biologie, dans le droit fil de la progression des nanotechnologies vers les matériaux synthétiques (Zhou and Keeling, 2013). Étant donné la complexité, le réglage et la reconstruction exclusive de leur structure, les minéraux argileux se distinguent par leurs excellentes qualités en matière d'adsorption et d'échange d'ions. De plus, les réserves naturelles sont gigantesques, elles sont gratuites et écologiques, garantissant ainsi un vaste champ de valorisation et une haute rentabilité économique (Sarkar et al., 2019) à titre d'adsorbants à forte capacité de fixation envers des éléments de pollution figurant dans les eaux usées, comme les métaux lourds, les pesticides et les composés organiques aromatiques tel que les colorants et les médicaments (Ismadji et al., 2015).

Afin de renforcer ces propriétés adsorptives, une modification des minéraux argileux s'avère nécessaire, parmi lesquelles l'activation acide (Komadel, 2003) et le traitement thermique (Wang et al., 2007), ainsi que l'imprégnation de minéraux argileux (Barakan and Aghazadeh, 2019; Mana et al. 2008), les composites argiles acide-polymère (Kumararaja et al., 2018), et les composites argileux hybrides modifiés par des silicates (Shabanzade et al., 2019; Tian et al., 2016). La question est encore peu évoquée en ce qui concerne la possibilité de se servir des minéraux argileux modifié comme dépolluant des eaux usées médicales, de sorte qu'il est opportun de se pencher plus en détail au sujet de leurs potentialités respectives dans ce domaine (Sarkar et al., 2019).

Considérant la somme totale que représentent les molécules retenues comme principes actifs en médecine humaine, le paracétamol connaît seulement un retrait partiel en eaux chargées par les stations d'épuration, puisque celles-ci répondent à une logique d'assainissement des polluants en émergence. Dans ces conditions, pour les eaux potables, les molécules bioactives induisent

INTRODUCTION GÉNÉRALE

une toxicité durable, sachant que le médicament se loge à des concentrations suffisamment élevées dans le tissu adipeux pour y exercer une activité biologique (Bernal et al., 2017). Un grand nombre en recherche s'est concentré autour de la problématique spécifique liée à l'adsorption du paracétamol par le charbon actif. Quelques études publiées font état de l'adsorption du paracétamol par des matériaux non conventionnels citant par exemple le sable aquifère (Lorphensri et al., 2007) de même la silice, l'alumine et le Porapak (Lorphensri et al., 2006) et les résidus agricoles (Villaescusa et al., 2011).

La finalité objective du présent travail est de promouvoir la chimie verte et le développement durable, ainsi que la réduction des déchets, en considérant d'une part la possibilité d'adsorption sur biomatériau minéral, le grès algérien, en tant qu'un adsorbant poreux naturel et modifié par diverses méthodes physico-chimiques, qui le rend très prometteur pour la suppression des contaminants pharmaceutiques des milieux aqueux en particulier le paracétamol.

Cette thèse comprend deux études, l'une bibliographique et l'autre pratique, et comporte les chapitres suivants :

- Le premier chapitre compile exhaustivement la littérature actuelle relative aux études d'adsorption sur les rejets pharmaceutiques à l'aide d'argiles naturelles et modifiées, organisée selon trois volets, a couvert le bilan des catégories, les sources et les incidences sur la santé des résidus pharmaceutiques des environnements aquatiques, spécialement le paracétamol, ainsi que leurs méthodes de rétention, plus particulièrement à travers le processus d'adsorption en fonction de différents supports solides d'adsorbants, incluant les minéraux argileux, leurs caractéristiques structurales et leurs modes d'activation.
- Le deuxième chapitre se focalise pour sa part sur les matériels et les méthodes adoptés en laboratoire pour la réalisation de ce travail expérimental. La préparation des adsorbants argileux et leur caractérisation physico-chimique et morphologique sont détaillées, tout comme la description des diverses manipulations opérées tout au long des phases d'activation et d'adsorption.
- Le troisième chapitre expose une discussion des résultats répartis sur deux niveaux, de la procédure d'activation du grès algérien, ainsi qu'un examen des différents facteurs affectant la capacité d'adsorption du paracétamol sur ces matériaux élaborés aboutissant à la définition du mécanisme précis du processus en exploitant les données de la cinétique et d'équilibre thermodynamique.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Finale­ment, une conclusion sommaire des principaux résultats de ce travail, qui suggère une stratégie de récupération massive des effluents riche en paracétamol, ainsi que les principales perspectives des recherches ultérieures.

Références bibliographiques

- Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4259–4265.
- Ali, S., Rehman, S. A. U., Luan, H.-Y., Farid, M. U., Huang, H., 2019. Challenges and opportunities in functional carbon nanotubes for membrane-based water treatment and desalination. *Sci. Total Environ.*, vol. 646, pp. 1126–1139.
- Barakan, S., Aghazadeh, V., 2019. Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe -pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques. *Microporous Mesoporous Mater.* 278, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.031>
- Bernal, V., Erto, A., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J., 2017. Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules* 22, 1032. <https://doi.org/10.3390/molecules22071032>
- Bosch, M.E., Sánchez, A.J.R., Rojas, F.S., Ojeda, C.B., 2006. Determination of paracetamol: Historical evolution. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 42, 291–321. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.04.007>
- Cincinelli, A., Martellini, T., Coppini, E., Fibbi, D., Katsoyiannis, A., 2015. Nanotechnologies for Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water and Wastewater. A Review. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15, 3333–3347. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10036>
- Das, N., Jana, R.K., 2006. Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodules leached residues. *J. Colloid Interface Sci.* 293, 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.064>
- El Ouardi, M., Laabd, M., Abou Oualid, H., Brahmi, Y., Abaamrane, A., Elouahli, A., Ait Addi, A., Laknifli, A., 2019. Efficient removal of p-nitrophenol from water using montmorillonite clay: insights into the adsorption mechanism, process optimization, and regeneration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 19615–19631. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05219-6>
- Fjordbøge, A.S., Riis, C., Christensen, A.G., Kjeldsen, P., 2012. ZVI-Clay remediation of a chlorinated solvent source zone, Skuldelev, Denmark: 1. Site description and contaminant source mass reduction. *J. Contam. Hydrol.* 140–141, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.08.007>
- Foroutan, R., Mohammadi, R., Adeleye, A.S., Farjadfard, S., Esvandi, Z., Arfaeinia, H., Sorial, G.A., Ramavandi, B., Sahebi, S., 2019. Efficient arsenic(V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 29748–29762. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06070-5>
- Ismadji, S., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., 2015. Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents, in: *Clay Materials for Environmental Remediation*, SpringerBriefs in Molecular Science. Springer International Publishing, Cham, pp. 5–37. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16712-1_2
- Komadel, P., 2003. Chemically modified smectites. *Clay Miner.* 38, 127–138. <https://doi.org/10.1180/0009855033810083>

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Kumararaja, P., Manjaiah, K.M., Datta, S.C., Ahammed Shabeer, T.P., Sarkar, B., 2018. Chitosan-g-poly(acrylic acid)-bentonite composite: a potential immobilizing agent of heavy metals in soil. *Cellulose* 25, 3985–3999. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1828-x>
- Larsson, D.G.J., de Pedro, C., Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J. Hazard. Mater.*
- Lee, K. M., Wong, C. P. P., Tan, T. L., and Lai, C. W., 2018. Functionalized carbon nanotubes for adsorptive removal of water pollutants. *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 236–237, pp. 61–69.
- Le, TX., Munekage, Y., Kato S.I., 2005. Antibiotic resistance in bacteria from shrimp farming in mangrove areas. *Sci. Total Environ.*
- Lorphensri, O., Intravijit, J., Sabatini, D. A., Kibbey, T. C. G., Osathaphan, K. & Saiwan, C., 2006. Sorption of acetaminophen, 17alpha-ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina and a hydrophobic medium. *Water Research* 40 (7), 1481–1491.
- Lorphensri, O., Sabatini, D. A., Kibbey, T. C. G., Osathaphan, K. & Saiwan, C., 2007. Sorption and transport of acetaminophen, 17alpha-ethynyl estradiol, nalidixic acid with low organic content aquifer sand. *Water Research* 41 (10), 2180–2188.
- Love, D.C., Rodman, S., Neff, R.A., Nachman, K.E., 2011. Veterinary drug residues in seafood inspected by the European Union, United States, Canada, and Japan from 2000 to 2009. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7232–7240.
- Ma, L., Dong, X., Chen, M., Zhu, L., Wang, C., Yang, F., & Dong, Y., 2017. Fabrication and water treatment application of carbon nanotubes (CNTs)-based composite membranes: a review. *Membranes*, 7(1), 16.
- Maazouzi, A., Aguedal, H., Driouch, A., Merouani, D. R., Singh, K., Goel, G., & El Aissaoui el Meliani, M. E. A. 2023. Performance study of paracetamol sequestration from hospital wastewater by thermo-chemical activated sandstone clay: understanding of the removal mechanism. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-23. <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2243833>
- Mana, M., Ouali, M.S., Lindheimer, M., de Menorval, L.C. , 2008. Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. *J Hazard Mater* 159:358–364
- Martínez, M.L., Intralawan, A., Vázquez, G., Pérez-Maqueo, O., Sutton, P., Landgrave, R., 2007. The coasts of our world: Ecological, economic and social importance. *Ecol. Econ.* 63, 254–272. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2006.10.022>
- Mohmood, I., Lopes, C.B., Lopes, I., Ahmad, I., Duarte, A.C., Pereira, E., 2013. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 1239–1260. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1415-x>
- Morsi, R.E., Alsabagh, A.M., Nasr, S.A., Zaki, M.M., 2017. Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: Antimicrobial characteristics. *Int. J. Biol. Macromol.* 97, 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.032>
- Rao, R.A.K., Kashifuddin, M., 2012. Adsorption Properties of Coriander Seed Powder (

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Coriandrum Sativum): Extraction and Pre-concentration of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solution. *Adsorpt. Sci. Technol.* 30, 127–146. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.2.127>
- Rashed, M.N., 2013. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, in: M.N. Rashed (Ed.), *Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment*. Intech Open. Croatia, pp. 167–179.
- Rasheed, T., Adeel, M., Nabeel, F., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., 2019. TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal. *Sci. Total Environ.* 688, 299–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.200>
- Rasheed, T., Bilal, M., Hassan, A.A., Nabeel, F., Bharagava, R.N., Romanholo Ferreira, L.F., Tran, H.N., Iqbal, Hafiz.M.N., 2020. Environmental threatening concern and efficient removal of pharmaceutically active compounds using metal-organic frameworks as adsorbents. *Environ. Res.* 185, 109436. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109436>
- Rienzie, R., Ramanayaka, S., Adassooriya, N.M., 2019. Nanotechnology applications for the removal of environmental contaminants from pharmaceuticals and personal care products, in: *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*. Elsevier, pp. 279–296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00012-3>
- Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Saharan, P., Chaudhary, G.R., Mehta, S.K., Umar, A., 2014. Removal of Water Contaminants by Iron Oxide Nanomaterials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 627–643. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9053>
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S.K., Grace, A.N., Bhatnagar, A., 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chem. Eng. J.* 306, 1116–1137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>
- Sarkar, B., Rusmin, R., Ugochukwu, U.C., Mukhopadhyay, R., Manjaiah, K.M., 2019. Modified clay minerals for environmental applications, in: *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. Elsevier, pp. 113–127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00003-7>
- Shabanzade, H., Salem, A., Salem, S., 2019. Efficient removal of contaminants from waste lubricant oil by nano-porous bentonite produced via microwave-assisted rapid activation: process identifications and optimization. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 23257–23267. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05625-w>
- Sharma, M., Joshi, M., Nigam, S., Avasthi, D.K., Adelung, R., Srivastava, S.K., Mishra, Y.K., 2019. Efficient oil removal from wastewater based on polymer coated superhydrophobic tetrapodal magnetic nanocomposite adsorbent. *Appl. Mater. Today* 17, 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.07.007>
- Singh, N.B., Nagpal, G., Agrawal, S., Rachna, 2018. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environ. Technol. Innov.* 11, 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>

- Slejko, F.L., 1985. Adsorption technology. A step-by-step approach to process evaluation and application. Dekker New York, Basel.
- Thines, R.K., Mubarak, N.M., Nizamuddin, S., Sahu, J.N., Abdullah, E.C., Ganesan, P., 2017. Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 72, 116–133. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.018>
- Tian, G., Wang, W., Zong, L., Kang, Y., Wang, A., 2016. A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. *Chem. Eng. J.* 293, 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.035>
- Tijing, L.D., Dizon, J.R.C., Ibrahim, I., Nisay, A.R.N., Shon, H.K., Advincula, R.C., 2020. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. *Appl. Mater. Today* 18, 100486. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>
- Uddin, M.K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 308, 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A. & Bazzicalupi, C., 2011. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination* 270 (1–3), 135–142.
- Wang, W., Chen, H., Wang, A., 2007. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Sep. Purif. Technol.* 55, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.015>
- Yang, Y., Zhu, R., Chen, Q., Fu, H., He, Q., Zhu, J., He, H., 2020. A novel multifunctional adsorbent synthesized by modifying acidified organo-montmorillonite with iron hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 185, 105420. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105420>
- Yaqoob, A.A., Parveen, T., Umar, K., Mohamad Ibrahim, M.N., 2020. Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review. *Water* 12, 495. <https://doi.org/10.3390/w12020495>
- Zhou, C.H., Keeling, J., 2013. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Appl. Clay Sci.* 74, 3–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.013>

**Chapitre 1 : Méthodologies d'adsorption pour
l'élimination des produits pharmaceutiques via les
matériaux argileux activés : vue d'ensemble des
connaissances acquises**

Introduction

Le monde contemporain assigne de multiples fonctions salutaires aux produits pharmaceutiques, qui libèrent cependant des contaminants hautement toxiques directement ou à la suite d'une modification chimique dans le milieu naturel (Halling-Sørensen et al., 1998). Ces produits pharmaceutiques dérivent en outre vers l'environnement en empruntant plusieurs chemins, notamment le déversement d'eaux usées traitées, la pénétration dans des sites d'enfouissement, des conduites d'égout, des écoulements de déchets d'origine animale, etc (Glassmeyer et al., 2005; Wu et al., 2009). Bien que la réduction de la présence pour beaucoup de composés pharmaceutiques soit possible grâce aux différents processus physiques et biologiques qui se déroulent au sein des écosystèmes aquatiques, des concentrations infimes de ces composés humains et vétérinaires et de leurs métabolites sont décelés parmi les eaux de surface, les eaux souterraines et les sources d'approvisionnement en eau potable (Benotti and Brownawell, 2009; Bruce et al., 2010; Kolpin et al., 2002).

Le fait que des composés pharmaceutiques parviennent sur le territoire environnant suffit à les qualifier en tant que polluants environnementaux. Un grand nombre de sites de production pharmaceutique avèrent être responsables tout autant de concentrations environnementales nettement plus importantes par rapport à la consommation de médicaments (Larsson et al., 2007). Dans son ensemble, pour les opérations de fabrication et d'entretien, la filière pharmaceutique émet massivement des déchets. Par ailleurs, si des traces de produits pharmaceutiques se retrouvent durablement dans l'eau de boisson, la santé humaine et la vie aquatique en souffrent gravement. Quant aux doses minimales (de l'ordre de quelques grammes par litre), celles-ci restent éloignées du seuil thérapeutique minimal dans une mesure considérable (WHO, 2013). Non seulement les unités de fabrication mais aussi et les effluents hospitaliers et les applications terrestres (comme les biosolides et la réutilisation de l'eau) comptent parmi les modes de contamination environnementale des produits pharmaceutiques (Daughton and Ternes, 1999). Malheureusement, le système actuel du traitement de l'eau se révèle insuffisant pour la suppression de ces substances chimiques actives dans les eaux résiduaires. De ce fait, ceux-ci aboutissent ainsi dans l'environnement aquatique, avec des conséquences directes chez les organismes aquatiques

susceptibles ensuite les rejoindre tout au long de la chaîne alimentaire (Patneedi and Prasadu, 2015).

Il ressort de certaines études menées à ce sujet que jusqu'à 95 % des composés antibiotiques risquent de se répandre sans modification dans le réseau d'égouts. Parallèlement, la présence massive d'antibiotiques favorise la modification structurelle de la communauté microbienne, impactant à terme les chaînes alimentaires. La consommation de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), parmi lesquels l'ibuprofène, le naproxène et le diclofénac, est très répandue. Ces médicaments apparaissent dès lors régulièrement dans les eaux usées et les eaux de surface, voire dans les nappes phréatiques (Ashton et al., 2004 ; Tixier et al., 2003).

Étant donné que le paracétamol fait désormais partie des produits pharmaceutiques couramment présents à la fois dans les eaux naturelles et dans l'eau potable à cause du taux élevé de consommation, il convient donc de se pencher sur les traitements envisageables afin de faire face à cette situation. Un certain nombre de préoccupations ont été exprimées quant aux effets potentiels de ce composé sur l'environnement et la santé humaine (Wu et al., 2012).

Notant avec inquiétude le caractère néfaste des molécules du paracétamol au regard de l'environnement et des organismes vivants, la question s'est posée de la nécessité de trouver des techniques performantes pour les retirer de toutes les sources d'eau, au même titre que les autres substances nocives, et ce avant qu'elles atteignent le milieu ambiant. Comme il s'agit aussi d'un produit résistant, le traitement traditionnel de ses eaux usées reste assez inefficace pour le supprimer intégralement du système hydrographique. De nouvelles technologies de suppression sont actuellement à l'étude, telles que les procédés d'oxydation avancés (AOP), l'adsorption, la séparation par membrane et la biodégradation (Edrees et al., 2017). Ces techniques font appel à des procédés physico-chimiques, incluant le principe et les interactions de la séparation physique et chimique.

L'adsorption au moyen de matériaux minéraux, organiques ou biologiques solides, appelés adsorbants, est l'une des techniques les plus simples, les plus utiles et les plus efficaces pour traiter les polluants (Crini et al., 2019). Sur le plan industriel, ce procédé présente l'avantage d'être une technique assez simple et économique, mais aussi de garantir un traitement de l'eau de qualité, dont

Chapitre I : Méthodologies d'adsorption pour l'élimination des produits pharmaceutiques via les matériaux argileux activés : vue d'ensemble des connaissances acquises

les concentrations en polluants demeurent sous les seuils imposés aux rejets d'eaux usées. Mais en dépit de leurs performances exemplaires, leur fonctionnement revient cher de sorte qu'ils sont difficilement compatibles avec la situation actuelle des pays du monde entier. Pour ces raisons, un intérêt particulier a été accordé ainsi aux vertus d'adsorption offertes par d'autres matériaux solides non conventionnels, candidats à l'adsorption de polluants à faible coût, efficaces et respectueux de l'environnement (Crini, 2006, 2005; Crini et Badot, 2010 ; Gavrilesco, 2004; Gupta and Suhas, 2009; Oliveira and Franca, 2008.; Pollard et al., 1992; Ramakrishna and Viraraghavan, 1997; Wan Ngah and Hanafiah, 2008; Rafatullah et al., 2010).

Le développement de nouveaux matériaux a connu tout un essor au cours des trente dernières années, à savoir les charbons actifs élaborés sur la base de déchets ou de sous-produits naturels, les adsorbants ou sorbants naturels ou synthétiques, ainsi que les matériaux biologiques ou biosorbants.

Grâce à leur superficie spécifique, leur porosité, leur charge de surface et leurs groupes fonctionnels de surface, les minéraux argileux sont adaptés au contrôle de la pollution comme à la préservation environnementale (Yuan et Wada, 2012). Contrairement à d'autres matériaux écologiques, ces minéraux argileux attirent aussi l'attention, vu leur étendue, leur extraction généralement aisée et leur coût relativement faible. Qui plus est, ces matériaux sont naturels, non toxiques, ils servent donc à la lutte contre les contaminants (Yuan et al., 2013)

Pour améliorer leur capacité d'adsorption, il est nécessaire de procéder à la modification des minéraux argileux. Dans ce sens, la sélection du modificateur joue un rôle prépondérant permettant une adsorption hautement efficace des argiles (Tomar and Kumar, 2013). Cette modification du minéral argileux élargit le volume des pores, accroît la surface spécifique et multiplie le nombre de sites acides situés sur celle-ci. Il existe plusieurs méthodes visant à renforcer les propriétés d'adsorption des minéraux argileux, parmi lesquelles l'activation par l'acide (Komadel, 2003) et le traitement thermique (Wang et al., 2007) étant les plus utilisés.

Le présent chapitre est un recueil indispensable de connaissances et d'informations tirées de la littérature fournissant une étude comparative et une analyse de l'efficacité des méthodes de

Chapitre I : Méthodologies d'adsorption pour l'élimination des produits pharmaceutiques via les matériaux argileux activés : vue d'ensemble des connaissances acquises

traitement physico-chimique et biologique des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques et spécialement conçus pour le paracétamol.

Des choix arbitraires relatifs au procédé d'adsorption et au matériau adsorbant, ainsi que des études classiques concernant l'adsorption (comme la modélisation isotherme, cinétique et thermodynamique), expliquent ce fait, étant donné la multitude de publications. Le paracétamol figure parmi une série d'adsorbats qui reçoivent actuellement beaucoup d'intérêt vu sa fréquence de consommation. Ainsi, cet aperçu permettra la détermination à la fois de meilleurs matériaux adsorbants, de pratiques de modification plus performantes et de notions importantes à considérer durant les travaux de recherche. En outre, elle propose une grille méthodologique servant de référence aux futures études consacrées à l'adsorption du paracétamol en tant qu'élément de contribution scientifique.

À travers cette étude bibliographique, il s'agit de donner également une vue d'ensemble des principes et mécanismes du processus d'adsorption liquide-solide recourant à des matériaux adsorbants conventionnels et non conventionnels destinés au retrait des substances polluantes.

Ce chapitre se focalise aussi sur l'investigation des propriétés des minéraux argileux naturels extraites et modifiés, sans tenir compte des minéraux argileux "synthétiques", à des fins de dépollution. Il est question ici de définir la classification et la structure de différents minéraux argileux, ainsi que leurs propriétés en tant qu'adsorbants servant à l'épuration des eaux usées. Il est donc essentiel de proposer des procédés d'activation plus performante, moins coûteux, offrant un potentiel plus élevé et une grande stabilité. Les études les plus récentes se rapportant à l'élimination des polluants pharmaceutiques de l'eau à l'aide de matériaux minéraux argileux en tant qu'adsorbants sont également présentées.

Références bibliographiques

- Ashton, D., Hilton, M., & Thomas, K. V., 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the total environment*, 333(1- 3), 167-184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>
- Benotti, M.J., Brownawell, B.J., 2009. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. *Environ. Pollut.* 157, 994–1002. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.009>
- Bruce, G.M., Pleus, R.C., Snyder, S.A., 2010. Toxicological Relevance of Pharmaceuticals in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5619–5626. <https://doi.org/10.1021/es1004895>
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* 97, 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30, 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D., Morin-Crini, N., 2019. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107.
- Edrees, W.H.A., Abdullah, Q.Y.M., AL-Kaf, A.G., Naji, M., 2017. A review on comparative study between the physicochemical and biological process for paracetamol degradation. *Universal Journal of Pharmaceutical Research.* 2(2), 18-27
- Gavrilescu, M., 2004. Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. *Eng. Life Sci.* 4, 219–232. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420026>
- Glassmeyer, S.T., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Cahill, J.D., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Meyer, M.T., Kryak, D.D., 2005. Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5157–5169. <https://doi.org/10.1021/es048120k>
- Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C., Jørgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36, 357–393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8)
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36,

Chapitre I : Méthodologies d'adsorption pour l'élimination des produits pharmaceutiques via les matériaux argileux activées : vue d'ensemble des connaissances acquises

- 1202– 1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Komadel, P., 2003. Chemically modified smectites. *Clay Miner.* 38, 127–138. <https://doi.org/10.1180/0009855033810083>
- Larsson, D. J., de Pedro, C., & Paxeus, N. 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of hazardous materials*, 148(3), 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>
- Oliveira, L.S., Franca, A.S., 2008. Low-cost adsorbents from agri-food wastes.
- Patneedi, C.B., Prasadu, K.D., 2015. Impact of pharmaceutical wastes on human life and environment.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., 1992. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Sci. Total Environ.* 116, 31–52. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90363-W](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90363-W)
- Rafatullah, Mohd., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Ramakrishna, K.R., Viraraghavan, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents.
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1061–1068. <https://doi.org/10.1021/es025834r>
- Tomar, V., Kumar, D., 2013. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chem. Cent. J.* 7, 51. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-51>
- Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 3935– 3948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>
- Wang, W., Chen, H., Wang, A., 2007. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Sep. Purif. Technol.* 55, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.015>
- WHO, 2013 : http://www.who.int/water_sanitation_health/emerging/info_sheet_pharmaceuticals/en/index.html accessed on 5 June, 2013.
- Wu, M., Atchley, D., Greer, L., Janssen, S., Rosenberg, D., Sass, J., 2009. Preventing pharmaceutical contamination of our nation's drinking water.
- Wu, S., Zhang, L., Chen, J., 2012. Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 96, 875–884. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4414-4>
- Yuan, G.D., Theng, B.K.G., Churchman, G.J., Gates, W.P., 2013. Clays and Clay Minerals for Pollution Control, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 587–644. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00021-4>

I.1. Contamination de l'environnement aquatique par des produits pharmaceutiques

Quand une ou quelques espèces exercent un impact adverse et un dysfonctionnement vis-à-vis des populations, des biodiversités, de leur territoire, de même que des écosystèmes, sont dans rejetés un cours d'eau, ce dernier subit une pollution (Morin-Crini et Crini, 2017).

Les différents segments de l'activité humaine (domestique, industrielle et agricole), les motifs naturels (pétrole, minéraux, etc.), et artificiels (polluants organiques persistants résultant de la combustion des déchets) et principalement les substances synthétiques issus des industries chimiques (teintures, pesticides, médicaments, etc.) sont autant de responsables de la 'contamination/pollution' des eaux (Rathoure et Dhatwalia, 2016).

Toutes les espèces indésirables sont qualifiées de 'contaminants' et de 'polluants'. Le terme "polluant" correspond à une entité nuisible, alors que le terme 'contaminant' n'est pas forcément nuisible, dans le sens où la contamination signifie uniquement la détection d'une espèce chimique à un endroit où elle ne faut pas se figurer. Ainsi, tous les polluants constituent des contaminants, tandis que tous les contaminants ne sont pas considérés à leur tour proprement parlé au titre de polluants (Crini and Lichtfouse, 2018).

Un élément chimique polluant se trouve dans des teneurs variées représente une matière toxique vis-à-vis de la vie végétale, animale et humaine (Crini et Badot, 2007). Parmi les substances polluantes réputées auprès du milieu aquatique viennent les produits pharmaceutiques (figure I.1.1). En principe, tous les composants chimiques inclus dans les produits pharmaceutiques doivent être préalablement recensés qualitativement et quantitativement dispersés dans les rejets avant de procéder aux démarches pour limiter et/ou retirer ces produits.

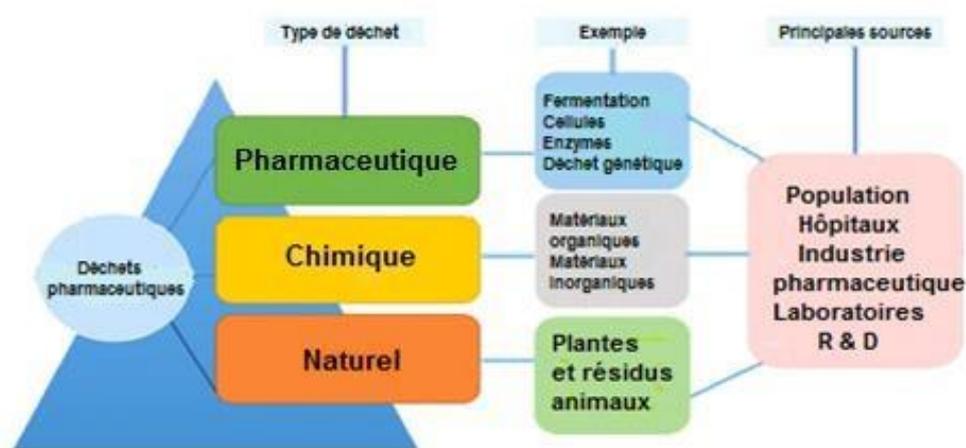


Figure I.1.1 : Schématisation de classification des rejets pharmaceutiques dans l'environnement aquatique (Aguilar-Pérez et al., 2020).

I.1. 1. Produits pharmaceutiques

I.1.1.1 Antibiotiques : intervenant depuis l'année 1930, composés de molécules organiques complexes dont le rôle est justement de freiner la multiplication des bactéries pathogènes. Parmi les antibiotiques les plus fréquemment dépistés, citons l'amoxicilline, la ciprofloxacine, l'érythromycine et la pénicilline (Li, 2014).

I.1.1.2. Œstrogènes et les hormones : constituées des substances contrôleurs de la construction et le fonctionnement des organismes. Elles sont jugées comme étant des produits pharmaceutiques critiques à cause de leur rémanence longitudinale ainsi que leur risque de répercussions directes et dommageables pour les organismes vivants (Santos et al., 2010).

Les œstrogènes, l'estriol et l'estrone sont des exemples des hormones naturelles (Kolpin et al., 2002).

I.1.1.3. Anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) : appartenant à un groupe secondaire de médicaments avec ou sans ordonnance et en accès facile, comprenant des éléments doués à la fois des vertus analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Les principaux AINS découverts dans la circulation des eaux de surface et des eaux souterraines sont l'aspirine, l'ibuprofène, le naproxène et le diclofénac (Feng et al., 2013).

I.1.2. Sources des produits pharmaceutiques

La charge antibiotique affectant les écosystèmes aquatiques est principalement due à :

I.1.2.1 Utilisation de médicaments médicaux : découle majoritairement des ordonnances médicales de l'hôpital et de l'automédication à domicile, ces déchets antibiotiques sont libérés au sein des eaux résiduaires. Les technologies existantes de purification de l'eau ne permettent pas vraiment de retenir les antibiotiques dans les eaux usées (Carballa et al., 2004; Drewes et al., 2002; Heberer, 2002; Heberer and Stan, 1997; Seino et al., 2004); tous les classes de médicaments comme les médicaments analgésiques restent à l'état de trace dans les effluents de la station de traitement. De ce fait, le déversement de rejets hospitaliers ou urbains qui renferment des antibiotiques peut causer la contamination de toute sorte d'eau (Chang et al., 2019).

I.1.2.2 Utilisation des médicaments vétérinaires agricoles : par voie médicale sont destinés à la prévention et au traitement des maladies et aussi à l'alimentation et la production animales et l'aquaculture visant à leur dynamique de développement et à l'amélioration de leurs performances ce qui entraîne un impact positif sur l'économie. En revanche, une proportion de

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

15 % du total des antibiotiques arrive à être absorbée et le reste est relâché sans métabolisation dans la nature (par exemple, environ 17 à 75 % de la chlortétracycline (CTC) est évacué sous forme de prototype sans subir de métabolisme (Montforts et al., 1999) et aussi Les poisons n'absorbent que 20 à 30 % des antibiotiques utilisés en aquaculture, et 70 à 80 % pénètrent dans les milieux aquatiques (Samuelsen, 1989). Par souci de clarté, le recours fréquent des antibiotiques dans les activités agricole et aquacoles ouvre la possibilité de se diffuser dans les ressources aquifères et de menacer la santé animale et humaine (Chang et al., 2019).

I.1.3. Classement des produits pharmaceutiques

L'administration des produits pharmaceutiques se distingue selon l'usage qui en est fait, généralement par voie orale, intramusculaire, endoveineuse ou par inhalation et, parfois, par voie cutanée (Verlicchi et al., 2012). La classification des produits pharmaceutiques est basée sur la proximité de leur structure chimique, de leur mode et mécanisme d'action ainsi que leur classe thérapeutique (Renita et al., 2017). Le tableau I.1.1 renseigne sur les classes de ces produits.

Tableau I.1.1 : Classification des quelques produits pharmaceutiques (Renita et al., 2017).

Propriété	Classe de médicaments	Exemples	Utilisations
Structure chimique	Antibiotique β -lactame	Penams (dérivés de la pénicilline) Monobactames Carbapénèmes	Soins des affections bactériennes
	Benzodiazépine	Alprazolam Quazépam Clorazépate	Mentions de dépendance à l'alcool, les troubles de l'anxiété
	Glycoside cardiaque	Oleandrin Digitoxine	Emploi dans les raticides, les toniques cardiaques et les émétiques
Mécanisme d'action	Inhibiteur de rénine	Aliskirène	Gestion de l'hypertension
	Inhibiteur de l'ECA	Captopril	Gestion de l'hypertension
	Bloqueur de β	Propranolol	Lutte contre l'hypertension et l'arythmie
	Inhibiteur de la pompe à protons	Oméprazole	Diminution de la sécrétion d'acide gastrique
Mode d'action	Diurétique	Acétazolamide	Remède contre l'insuffisance cardiaque, la cirrhose du foie
	Cholinergiques	Acétylcholines	prévention des accumulations de graisses dans le foie et promotion du

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

Catégorie thérapeutique	Dopaminergique	Monoamine oxydase (MAO)	passage des graisses dans les cellules. L'introduction de dopamine par injection (Intropin) pour combattre l'hypotension
	Analgésiques	Salicylés Paracétamol	Calme la douleur des entorses musculaires et les blessures consécutives au surmenage
	Anticoagulant	Warfarin	Contrôle et protection des caillots sanguins qui se forment dans les vaisseaux sanguins

Vue la difficulté de dégradation des antibiotiques par les micro-organismes, leur existence à long terme dans l'environnement crée des substances organiques persistants écotoxicologiques (Chang et al., 2019).

I.1.4. Produits pharmaceutiques rémanents dans le milieu aquatique

De manière générique, après leur administration, certaines quantités des antibiotiques sont absorbées par l'organisme et soumis à des réactions métaboliques, telles que l'hydroxylation, le clivage ou la glucuronation. Mais une bonne partie de ces antibiotiques sont éliminés de corps sans être complètement transformés dans les urines ou les fèces (Forth et al., 1992). Les antibiotiques se retrouvent dans l'écosystème des terres agricoles par le biais du fumier humain et animal, par la suite se déplace dans le sol. Les antibiotiques stockés dans le sol risquent de polluer les eaux de surface, les eaux souterraines et les sources d'eau potable par filtrage, perméation (Chang et al., 2019) (figure I.1.2).

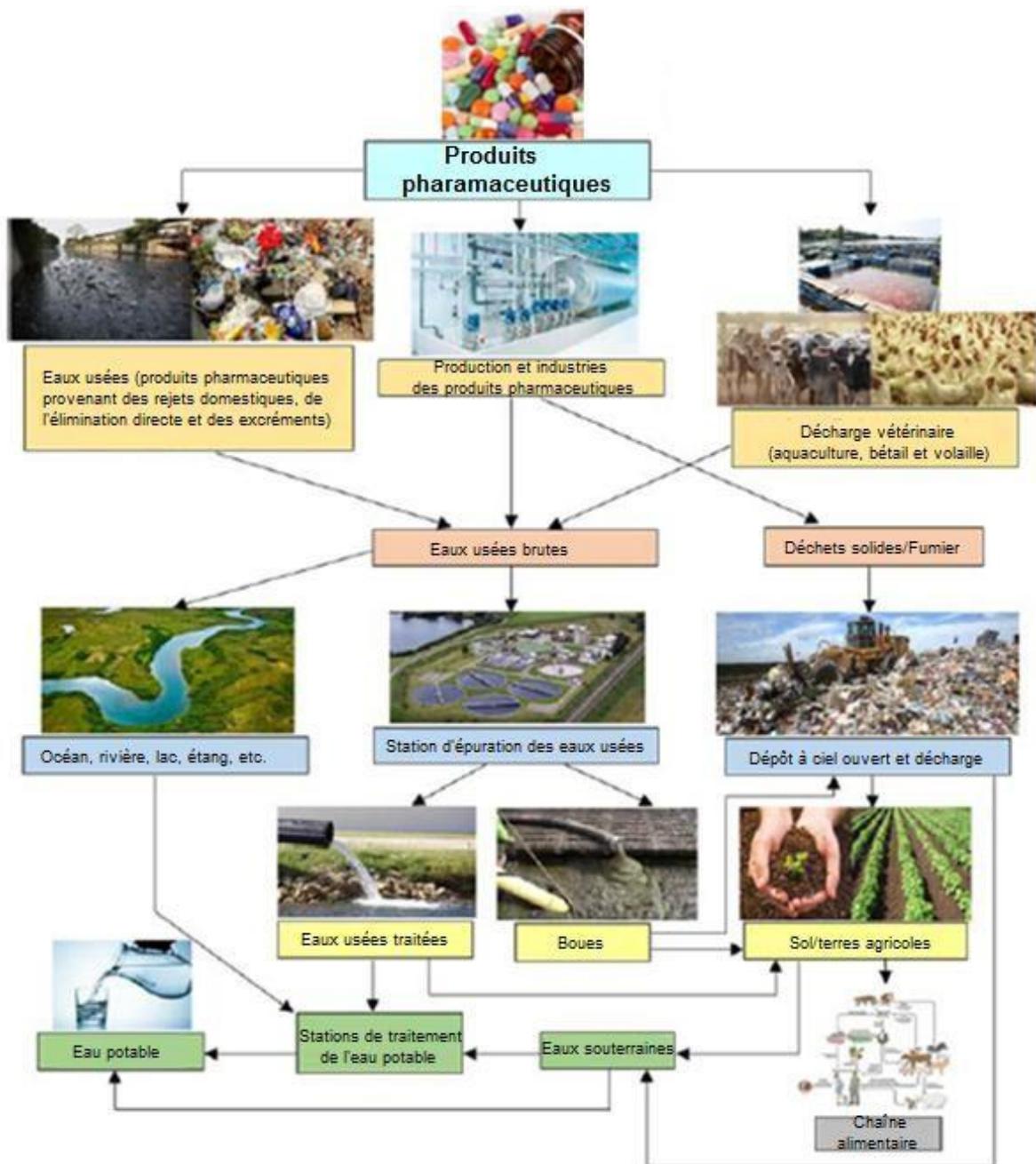


Figure I.1.2 : Chemins éventuels de la propagation des antibiotiques dans le milieu aquatique (Kwarciak-Kozłowska, 2019).

Le tableau I.1.2 collecte les déclarations sur la détection et la contamination des antibiotiques dans les eaux de surface, l'eau potable et les eaux usées.

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

Tableau I.1.2 : Exemple de contamination des eaux par des antibiotiques (Chang et al., 2019)

Type d'eau	Contamination par des antibiotiques détectée	Référence
Stations d'épuration des eaux usées aux États-Unis.	Présence de 0,09-06,0 µg/L du triméthoprim, le TC et la clindamycine	(Batt et al., 2006)
Eau potable, l'eau de rivière et les sédiments en Lombardie, dans le nord de l'Italie	Présence de la spiramycine, l'érythromycine (ERY), la lincomycine, le (TYL) et l'oléandomycine.	(Zuccato et al., 2005, 2000)
Eaux de surface, les eaux potables et les eaux usées en Corée du Sud	Taux de détection était supérieur à 80 %	(Kim et al., 2007)
Eau souterraine prélevés dans l'Iowa, aux États-Unis	Présence de la CTC, l'oxytétracycline, la lincomycine, la sulfaméthazine (SMZ), la sulfadiméthoxine, et des métabolites d'antibiotiques	(Sarmah et al., 2006)

I.1.5. Effets et conséquences de présence des produits pharmaceutiques dans les eaux

Les produits pharmaceutiques constituent un ensemble de substances chimiques servant au traitement, à la guérison et au diagnostic des maladies. Ces produits ont été conçus de telle sorte qu'ils finissent évacués de l'organisme rapidement après avoir été ingérés, et ce dans un souci de non accumulation. Lors de leur production, les composés pharmaceutiques sont dotés de groupes fonctionnels hydrophiles visant un meilleur écoulement dans les fèces et l'urine après leur métabolisation dans l'organisme (Katzung, 2001). Dans la majorité des cas, le métabolisme complet des médicaments consommés n'est pas achevé et ceux-ci se déposent donc dans le système de déchets municipaux sous forme d'excréments humains ou animaux (Daughton et Ternes, 1999 ; Glassmeyer et al, 2005 ; Xia et al., 2005). Il arrive également que des produits pharmaceutiques rejoignent l'eau en cas de mise au rebut des médicaments dans les canalisations comme les toilettes à domicile, ou dans des établissements tels que les hôpitaux (Glassmeyer et al., 2005 ; USEPA, 2008). Les itinéraires précités débouchent sur l'ajout de certains produits pharmaceutiques au réseau d'eaux usées municipales (figure I.1.3). Des études sont parvenues à démontrer la présence de produits pharmaceutiques persistants à des degrés divers dans les boues d'épuration des eaux usées traitées, en dépit des procédés de traitement (Joss et al., 2006 ; Kinney et al., 2006 ; Xia et al., 2005). La réutilisation des eaux usées épurées ou non épurées à des fins d'irrigation représente un mode de gestion commun aux pays en proie

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

à des pénuries d'eau. Lorsque les produits pharmaceutiques sont présents dans le sol, à travers les eaux usées ou les biosolides, la pénétration ces produits dans les tissus végétaux est favorisés par leur absorption racinaire. L'exposition humaine non intentionnelle à ces substances est susceptible de survenir via un apport de légumes crus, surtout de légumes à feuilles, dont la plupart sont dégustés à l'état frais (Dodgen et al., 2013).

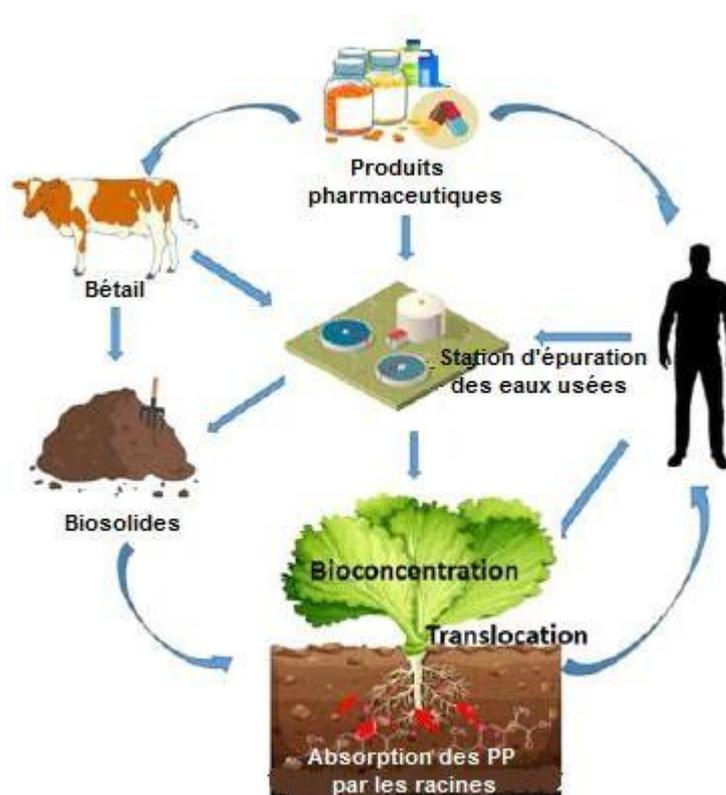


Figure I.1.3 : Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement, devenir, transport et accumulation dans les plantes et les animaux (Kwarciak-Kozłowska, 2019).

Une grande quantité de certains antibiotiques, allant parfois dans les limites de 95 %, est dégagée sans être métabolisée dans les eaux usées. Cette énorme quantité d'antibiotiques engendre des changements dans la composition des populations microbiennes touchant désormais les chaînes alimentaires. L'ibuprofène, le naproxène, le diclofénac et l'aspirine sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) très consommés et sont régulièrement détectables dans les effluents d'eaux usées publics et d'autre sorte d'eau (Ashton et al., 2004; Tixier et al., 2003).

La résistance et la bioaccumulation de la majorité des médicaments à long durée dans la faune et la flore aquatique suivant certaine condition de pH et température provoque un risque de toxicité permanente pour les organismes. Les agents pathogènes ou les bactéries résistantes

résultantes d'inhibition de l'activité des micro-organismes contractent l'infection chez les animaux et les humains, et les gènes de résistance se transmettent entre différents êtres vivants (Acar et Moulin, 2006 ; Sengeløv et al., 2003; Teuber, 2001).

Actuellement, selon la WHO (World Health Organization) (WHO, 2017), l'utilisation de plus de 80 % des antibiotiques dans les parcelles d'élevage est supérieure à la demande humaine. Une nouvelle recommandation de la WHO n'est pas légalement exécutoire car elle peut induire des conséquences économiques pour le secteur industriel, il s'agit de prohiber intégralement la distribution d'antibiotiques au bétail pendant les périodes de maladies. Nonobstant, la WHO insiste sur cette décision en matière de protection de la santé et vie courante humaine (WHO, 2017).

I.1.6 Consommation du paracétamol et ses impacts sur l'environnement aquatique

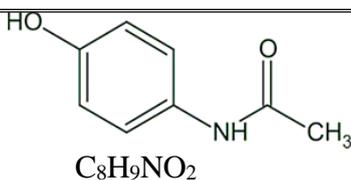
Partout dans le monde entier, les principaux médicaments analgésiques consommés sont le paracétamol, l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène et l'aspirine (Valcárcel et al., 2011), en raison de leur utilisation pour des pathologies et des symptômes communs au grand public et leur facilité de commercialisation en vente libre sans ordonnance.

La détection du paracétamol, encore dénommée acétaminophène, atteignant 90 à 100 % dans eaux usagées de la plupart des pays (tels que les États-Unis, la Chine, le Royaume-Uni, l'Espagne et la Grèce) (Vo, 2019), dans l'eau douce et l'eau de boisson comme conséquence de sa consommation intensive (Ali et Aboul-Enein, 2004 ; Edrees et al., 2017) en regardant le reste des médicaments semblables.

Initialement, l'utilisation de PCTML au tant qu'un médicament sur prescription a débuté aux Etats-Unis en 1951, est devenue facile à acheter sans aucune autorisation médicale dans beaucoup de régions du monde (Rannug, 1995). Ce médicament analgésique (Wan et al., 2009) et antipyrétique (Ghadimi et al., 2013) est consommé dans le but de réduire la fièvre et atténuer la peine de dos, de tête...(Fan et al., 2011).

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

Tableau I.1.3 : Représentation chimique de la molécule du paracétamol (Lee et al., 2020).

Nomenclature IUPAC	Masse moléculaire	Structure chimique
N-acétyl-p-aminophénol, un noyau benzénique substitué par l'atome d'azote d'un groupe amide en configuration para (1,4) et un groupe hydroxyle	151 g/mole	 C ₈ H ₉ NO ₂

La faible action anti-inflammatoire de le paracétamol lui empêché de faire partir à la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) à l'inverse aux autres analgésiques dont l'ibuprofène et l'aspirine. Le paracétamol et les AINS ne posent pas de problème de tolérance, de dépendance et de sevrage. Néanmoins, la prise répétée d'AINS peut être source d'ulcères gastro-duodénaux. Le paracétamol, en tant qu'analgésique et antipyrétique, est bien plus sécuritaire par rapport aux autres composés de la même catégorie, car la haute limite de dose orale normale de consommation (chez les adultes est de 500 à 1000 mg, et de 4000 mg comme limite de la dose quotidienne) (Rannug, 1995). De ce fait, une importante quantité de paracétamol est introduite dans les écosystèmes aquatiques.

Le tableau I.1.4 expose une étude comparative de la concentration de quelques médicaments analgésiques et antipyrétiques fréquemment observés dans le milieu aquatique.

Tableau I.1.4 : Teneur en sélectionnés des analgésiques et antipyrétiques dans les flux d'eau (Ávila and García, 2015 ; Dai, 2015; Kwarciak-Kozłowska, 2019; Nakada et al., 2006; Yang, 2017).

Médicament	Fréquence et concentration ($\mu\text{g. dm}^{-3}$)			
	Eaux usées municipales	Eaux usées traitées	Eaux de surface	Eaux potables
Ibuprofène	0,28–6,1	0,11–0,125	0,0045–0,15	<0,003
Diclofénac	0,46–4,41	0,12–2,89	0,001–0,5	<0,0025
Paracétamol	45–163	3–16	10–15,5	<0,298
Acide salicylique	0,9–1,48	0,35–0,47	0,007–0,25	–
Naproxène	0,9–321	0,5–2,4	11–25	–

Pourtant, le paracétamol est spécialement conçu au métabolisme de l'homme et de l'animal. Sa libération dans l'environnement aquatique influence la même fonction chez les organismes vivants (figure I.1.4), ce qui rend tous les effets indésirables fatals voire le décès d'humains ou d'autres organismes viables (Ejaz and Jeon, 2017).

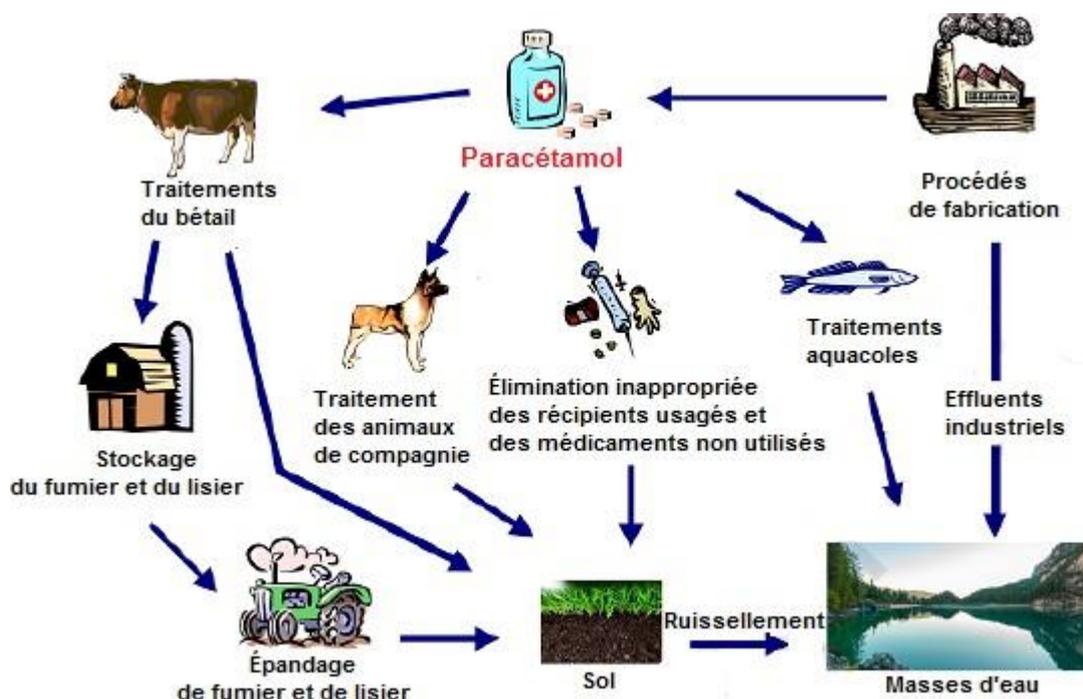


Figure I.1.4 : Voies de passage du paracétamol dans l'eau (Igwegbe et al., 2021).

I.1.7 Assainissement des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques

D'un point de vue traitement des eaux, quatre types d'eau doivent être pris en compte : les eaux de pluie (ruissellement des surfaces imperméables), les eaux usées municipales, les eaux usées rurales et les eaux usées industrielles (Crini et Badot, 2007).

Une méthode de contrôle de la qualité de l'eau consiste à échantillonner l'eau à évaluer les concentrations des diverses espèces incluses dans celle-ci, en se servant de techniques analytiques concernant, entre autres, le plasma à couplage inductif (ICP) destiné aux éléments métalliques, et/ou définir des repères chimiques ou des caractéristiques planétaires (Morin-Crini et Crini, 2017).

En règle générale, les paramètres physiques, chimiques et biologiques d'un échantillon de l'eau sont mesurés par analogie avec les recommandations ou les normes de qualité de l'eau fondées sur des seuils de toxicité admissibles pour les êtres humains et aussi les organismes aquatiques (Crini and Lichtfouse, 2018).

I.1.7.1 Méthodes appliquées pour le traitement des eaux usées

De meilleures approches en matière de dépollution des eaux usées et satisfaire aux critères de potabilité de l'eau ont été défini et conçu par un accomplissement des progrès incrémentaux

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

(Ahmed and Haider 2018). Des techniques physiques, chimiques et biologiques éprouvées ont été répertoriées dans la bibliographie consacrée au processus de purification des eaux usées.

Ces techniques sont choisies en tenant considération de toute une série de contraintes liées à la concentration du contaminant, à la complexité des eaux usées, au coût du procédé de traitement des eaux usées (Wawrzkievicz et al., 2019). Cependant, certaines techniques de conditionnement impliquent des coûts de construction et d'exploitation importants, une durée de traitement accrue, une mauvaise fiabilité et rentabilité, et la génération de sous-produits nocifs (Wong et al., 2019). Ceci qui exige prévoir un procédé de désinfection qui assure la détérioration intégrale des polluants des eaux usées (Yahya et al., 2018).

En fait, les systèmes d'épuration des eaux usées existants sont considérés comme suit : des systèmes classiques qui regroupent un ensemble de stratégies de fonctionnement physiques, chimiques et biologiques, des systèmes de récupération avérés ainsi que des nouveaux systèmes d'éliminations alternatives afin de retenir les résidus solides, de même que les colloïdes, les substances organiques, les nutriments, les impuretés dissoutes (métaux, etc.) (Crini and Lichtfouse, 2018) (Figure I.1.5).

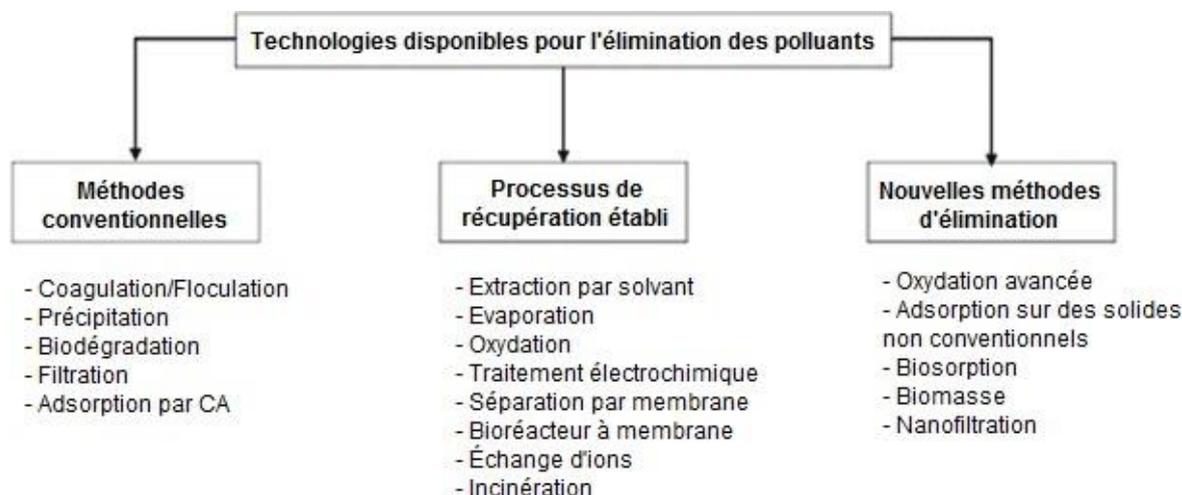


Figure I.1.5 : Classification des procédés de séparation des polluants (Crini and Lichtfouse, 2018).

En effet, tout procédé répond non seulement à des impératifs de financement, mais également à des critères de fonctionnalité, de rendement, de durabilité, de sécurité en terme environnemental, de génération de boues, de complexité opérationnelle, de besoins de présélection et de développement de dérivés toxicologiques à effet chronique. En réalité, sur les nombreux modes de traitement évoqués jusqu'à présent pour résoudre le problème des eaux

usées, un certain nombre uniquement sont largement exploités par les industriels pour des motifs purement techniques et économiques. En résumé, la réflexion se focalise actuellement sur des solutions innovantes permettant de combiner avantageusement et à moindre coût les différents systèmes pour le retrait des divers types de contaminants présents dans les effluents (Crini and Lichtfouse, 2018).

1.1.7.1.1 Stratégie physique

Les procédés de traitement physiques sont fondés sur l'approche du transfert massique (Samsami et al., 2020). Le bénéfice associé à l'application de ces procédés tient à sa facilité et sa souplesse d'utilisation, sa haute efficacité et la possibilité de récupérer les polluants (Foroutan, 2019; Wong et al., 2019). En outre, ces techniques physiques demandent moins de substances chimiques et sont apparemment plus sûres que les autres techniques (Samsami et al. 2020). Entre autres les techniques physiques les plus utilisés sont :

1. A. Adsorption : consiste à employer des matériaux solides poreux pour fixer, extraire ou enlever carrément les agents contaminants présents dans les milieux aquatiques (Putra et al., 2009), c'est à dire la diminution de la concentration de matières organiques réfractaires dans les eaux usées, afin de garantir une meilleure qualité de l'eau (Li and Yang, 2018).

Elle est reconnue comme une technique économique et robuste pour le nettoyage des eaux usées (Liu et al., 2020). C'est pourquoi cette technique a été largement adoptée par un grand nombre de chercheurs récemment (Foroutan, 2019).

Le procédé d'adsorption est basé sur le phénomène transfert massique où les entités d'une phase aqueuse sont acheminées à la surface d'une phase solide grâce à des interactions physico-chimiques (Manchisi et al., 2020) (figure I.1.6).

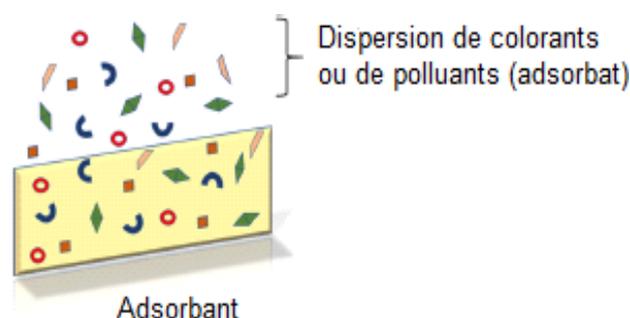


Figure I.1.6 : Principe de fonctionnement du processus d'adsorption pour la suppression des polluants (Rashid et al., 2021).

Afin de réussir une meilleure adsorption des substances polluantes, le matériau adsorbant doit posséder préalablement un assez grand nombre de sites de connexion. Sur le plan de la lutte

contre les polluants, les adsorbants traditionnels les plus répandus sont les bio-adsorbants, la silice, l'alumine, le charbon actif, l'argile, les oxydes métalliques, le titane, etc. (Prajapati et al., 2020; Prajapati and Mondal, 2019; Wadhawan et al., 2020). Dans l'exploration d'adsorbants pratiques et économiques, les bio-adsorbants sont très intéressants du point de vue du recyclage et de sécurité d'utilisation, et par conséquent très prometteurs et profitables. Le taux de séparation par la technologie d'adsorption peut aller dans les 99,9 %. L'Agence américaine de protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency USEPA) a classé l'adsorption parmi les technologies de traitement des eaux usées les plus efficaces et plus remarquable (Anil et al., 2020).

1. B. Filtration sur membrane : exploite une différence de potentiel chimique comme moteur de séparation des polluants des eaux usées, notamment la diffusion-dialyse, l'électrodialyse, l'osmose inverse et l'ultrafiltration (Martínez et al, 2013). Toutefois, la stabilité thermique et les performances des membranes accusent un écart considérable. Dans ce contexte, l'hydrophilie et la charge de surface de la membrane contribuent à évaluer son potentiel de rejet, sa capacité de perméabilité et ses fonctionnalités (Yang et al., 2020). Le principe de filtration sur membrane est illustré à la figure I.1.7.

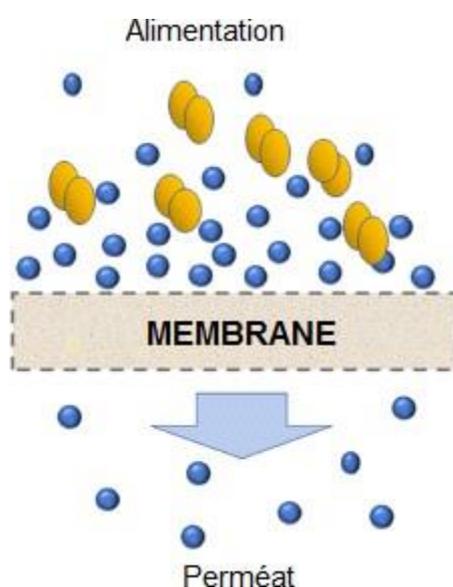


Figure I.1.7 : Concept de base en matière de filtration à membrane visant à retirer les polluants (Rashid et al., 2021).

1. B.a. Nanofiltration (NF) : la polymérisation de la concentration et l'encrassement limitent considérablement les rendements des membranes NF. L'encrassement abaisse la perméabilité de la membrane en obstruant les orifices de la paroi des membranes et en y déposant une

pellicule de substances organiques. Par ailleurs, en cas d'une teneur supérieure en salinité, la pression osmotique est amplifiée par la libération de sel, ce qui a un effet défavorable sur le flux membranaire. Ainsi, pour la séparation des eaux usées textiles à des débits élevés, la membrane NF munie d'une surface hydrophile est désirée (Zhu et al., 2020).

Généralement, les morphologies de surface des membranes NF disponibles sur le marché à un échelon industriel sont restreintes, de manière à ce que les sels et les substances organiques (colorants) soient bien rejetés et que le flux de passage décroisse (Ye et al., 2020).

1. B.b. Ultrafiltration (UF) : les domaines de la teinture et du fractionnement des sels suscitent un engouement accru à ce type de séparation, étant donné qu'il autorise une forte pénétration des sels tout en procurant un écoulement de plus forte perméabilité avec un grand débit due à une légère pression osmotique. La fabrication des membranes UF à haute performance a nécessité le recours à un bon paquet de matériaux polymères tels que le polyacrylonitrile (PAN), le polysulfone (PSF), l'acétate de cellulose (AC), le polyéthersulfone (PES) et le poly(vinylidène) (PVDF) (Yang et al., 2020).

La technologie de la filtration par membrane offre les atouts d'un système simple, d'un traitement commode avec une conservation de la qualité des eaux usées, cependant le dispositif à membrane est onéreux et sensible à la contamination (Li and Yang, 2018).

1. C. Coagulation/floculation : conviennent du point de vue d'élimination de la coloration diffusée dans les eaux usées (à l'exception de ceux renfermant des colorants réactifs et de cuve). Mais la production importante de boues issues de la décoloration limite souvent l'application de ces techniques (Liang et al., 2014).

Les mélanges de colorants sont désintégrés afin de donner naissance à des floes et à des agglomérats au cours de l'opération de la coagulation. La précipitation par l'effet de la gravité des particules en suspension en les réunissant en agglomérats plus massifs pendant le processus de la floculation (Lee et al., 2012; Zahrim et al., 2011) (figure I.1.8).

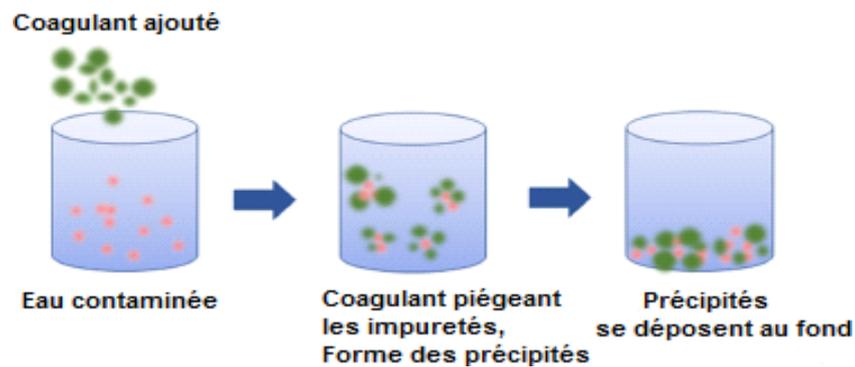


Figure I.1.8 : Système global du processus coagulation/floculation permettant la rétention des polluants (Rashid et al., 2021).

1.D. Flottation : représente un procédé de séparation solide-liquide et liquide-liquide, permettant de faire adhérer un grand nombre de microbulles à la concentration de polluants équivalents dans les eaux usées, puis de les faire flotter à la surface de l'eau, de façon à réaliser la séparation et le retrait des particules toxiques (Suarez et al., 2009). Conformément aux modes de formation des microbulles, le procédé de flottation se répartit en trois volets : l'électroflottation, la flottation à air induit et la flottation à air dissous. La technologie de flottation est appliquée à la séparation de fines particules dont la densité est similaire ou inférieure à celle de l'eau. Cette technologie dispose comme particularité d'un faible investissement et consommation énergétique réduite, et une simplicité et facilité de maintenance (Li and Yang, 2018).

1.1.7.1.2 Stratégie chimique

De nombreux procédés d'oxydation chimique sont mentionnés dans un éventail de la catalyse (Shafiq et al., 2022, 2021). L'abréviation AOPs (Advanced Oxidation Processes) couvre toutes les technologies pratiquées dans le domaine du d'épuration des eaux usées partageant les mêmes idées de création d'espèces oxydantes (les radicaux hydroxyles (OH^\cdot)) (Actis Grande, 2015) (figure I.1.9), le choix du mode de synthétisation des catalyseurs ainsi que le pH de fonctionnement (Ahmad et al., 2015).

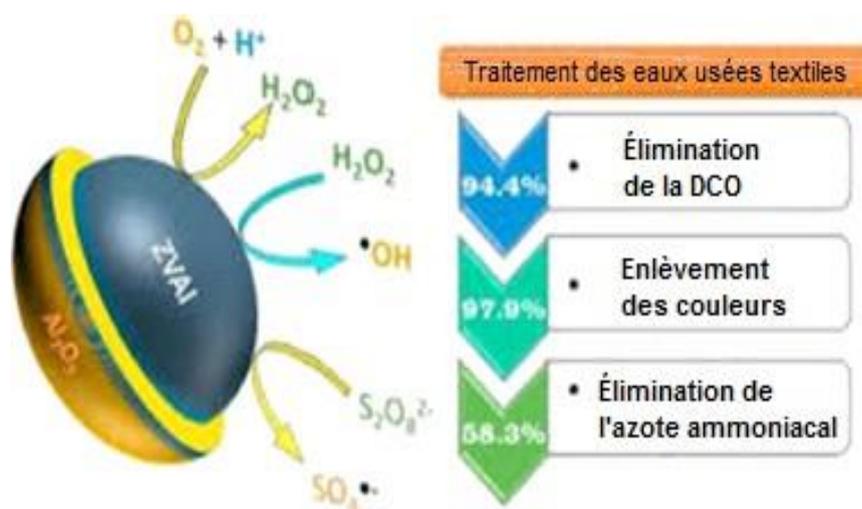


Figure : I.1.9 : Élimination des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée (Khatri et al., 2018).

Les procédés d'oxydation chimique avancés sont éventuellement caractérisés par les processus suivants :

2. A. Procédés d'oxydation électrochimique avancée (POEAs) : Depuis quelque temps, les chercheurs se penchent sur la durabilité et résistance des substrats supportant d'électrodes et sur la possibilité de perfectionner leur efficacité catalytique grâce à la conception de divers substrats à base d'oxydes métalliques déposés sur les électrodes et de dopage.

En principe, l'électrolyse à régime pulsatoire est agrémentée d'un circuit de courant à impulsions (T) d'onde carrée dotant d'une séquence d'arrêt (T_{off}) et d'une séquence de mise en marche (T_{on}). Le flux de courant est alimenté avec une intensité stable et discontinue, respectivement à la phase d'enclenchement et à la phase de déclenchement.

Cette technologie d'oxydation électrochimique est jugée comme un modèle de procédé à haut rendement énergétique par rapport aux procédés conventionnels et comme les électrons sont des entités foncièrement non polluantes, ces technologies sont donc écologiquement compatibles. En addition, Les EAOPs sont caractérisées par une efficacité élevée en matière de dépollution eaux usées, ainsi qu'un appareillage simple et aisément manipulable. Or, les coûts énergétiques supérieurs et les modestes taux d'oxydation demeurent le véritable obstacle à la mise en œuvre de ces technologies (Wang et al., 2020).

2. B. Oxydation photocatalytique : utilise comme catalyseurs les semi-conducteurs de type N (TiO_2 , SrO_2 , WO_3 , SnO_2 , etc) lors de la détérioration par voie photochimique L'exposition du

semi-conducteur à un rayonnement ultraviolet aboutit à la production et circulation de couples électron-trou (h^+e^-) à la surface de celui-ci, provoquant un pouvoir puissant d'oxydation des différents polluants toxiques par le moyen des radicaux hydroxyles OH $^-$ libérés (Kanakaraju et al., 2014).

Cette technologie est désormais une stratégie valable pour la réduction des organiques réfractaires des eaux usées en s'appuyant sur son haut potentiel d'oxydation, à ses propriétés anti-pollution auxiliaire à la souplesse de ses conditions de réaction et offrant par la suite de vastes possibilités de la trouver un photocatalyseur à la fois très stable avec un cout abordable (Li and Yang, 2018).

2. C. Oxydation de Fenton : est reconnue comme le procédés le plus adapté et le plus sophistiqué entre tout le reste des procédés d'oxydation utilisés habituellement pour le nettoyage de l'eau (Sözen et al., 2020), dans la mesure où la production d'agents oxydants, en particulier de radicaux hydroxyles, s'effectue par la réaction entre le sulfate ferreux ($FeSO_4$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le processus d'oxydation de Fenton est décrit par une amplification des floccs de différentes tailles, ce qui complique leur décantation dans les eaux usées. En fait, ce sont des hydroxo-complexes ferriques formés à partir de la chaîne de réactions entre les ions hydroxydes et les ions ferreux (Lin et al., 1999) avec un composé organique (RH) qui sont listées comme suit (Actis Grande, 2015) :



L'oxydation de Fenton est parfaitement adéquate dans le cas du financement des effluents à forte concentration (des eaux dures et de l'eau de mer) peu décomposables et hautement nuisibles ou en guise de précurseur du processus de traitement biologique. La simplicité et la facilité de mise en œuvre des installations et d'opération, la douceur des conditions de réaction, et la possibilité de traiter une multitude de composés sont parmi les bénéfices de cette technologie, Par contre, la présence d'une importante concentration d'ions de fer dans le rejet requérant un complément de purification (Li and Yang, 2018).

2. D. Ozonation : L'ozone est un agent oxydant le plus intense en comparant aux autres oxydants chimiques dont le potentiel d'oxydoréduction (redox) de 2,07 V permettant une solide désinfection et de stérilisation (Liu et al, 2014), intervenant dans diverses réactions chimiques

mettant en jeu des éléments organiques et minéraux (figure I.1.10).

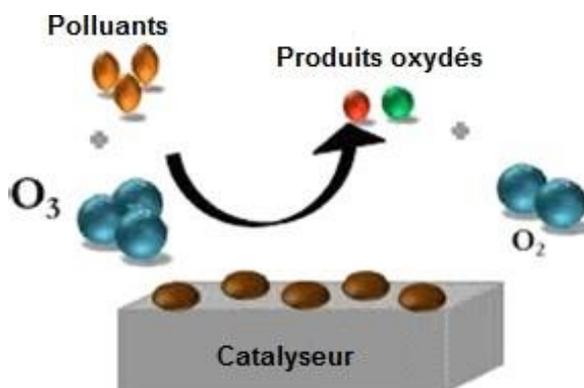


Figure I.1.10 : Schéma de principe du procédé d'ozonation catalytique (Lina, 2016 ; Rashid et al., 2021).

La procédure d'ozonation fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA) dans lequel des radicaux hydroxyles sont obtenus par la dissociation de l'ozone seule dans l'eau à un niveau de pH donné :

2. D. a. *La réaction de la voie directe $pH < 4$* : se déroule entre les éléments solubles dans l'eau et l'ozone moléculaire.

2. D. b. *La réaction de la voie indirecte $pH > 10$* : se passe entre les radicaux hydroxyles résultant de la destruction de l'ozone et les éléments solubles dans l'eau.

De plus, une combinaison de l'ozone et d'autres technologies telles que le H_2O_2 , les ultraviolets (UV), les ultrasons (US) et autres, intéressant à l'amélioration de la dégradation des colorants ou des produits organiques non biodégradables présents dans les eaux usées (Actis Grande, 2015). Les arguments de cette technique sont la rapidité, l'efficacité, la prévention de la pollution ultérieure et la minimisation des boues résiduelles (Li and Yang, 2018).

1.1.7.1.3 Méthode biologique

Le traitement biologique via un cycle aérobie ou anaérobie exploite des micro-organismes pour la déclinaison des colorants et autres composés organiques (Saxena et Bharagava, 2017).

La dégradation de ces derniers fournit la principale source d'énergie des bactéries. La disparition des agents pathogènes au sein des eaux usées est rendue réalisable par le biais des biofilms élaborés (Rashid et al., 2021) (figure I.1.11).

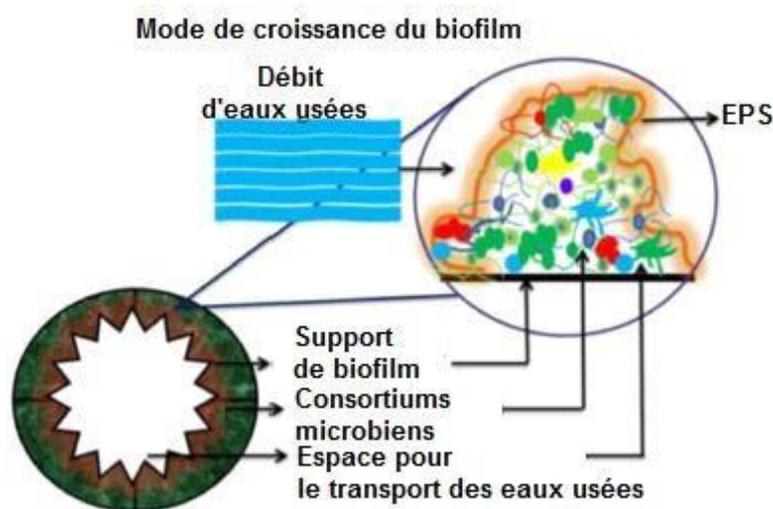


Figure I.1.11 : Utilisation du biofilm afin de purifier les eaux usées (Machineni, 2019).

La décomposition exhaustive des eaux résiduelles de l'industrie chimique (textiles ou autre) au moyen de processus biologiques est avantageuse du point de vue : la protection de l'environnement, des frais défiant toute concurrence, de la réduction de la quantité de boues générées, de la production de métabolites inoffensifs et de la conservation de l'eau comparativement aux processus physiques et chimiques. La possibilité de faire participer des micro-organismes sélectionnés (microbes, bactéries, champignons et algues) et l'activité enzymatique permettent d'améliorer les performances de décoloration de nombreux colorants dans provenant les eaux usées textiles (Holkar et al., 2016). Parmi les procédés biologiques développés pour le traitement des eaux usées sont :

3. A. Réacteur SBR (*Sequencing Batch Reactor*) : Il s'agit d'un réacteur de type " injection d'eau - réaction - drainage " conçu pour le traitement des eaux usées par boues activées par une aération alternée, comprenant cinq processus de base : injection, réaction, précipitation, drainage et inactivité. Le procédé complet se réalise dans un réacteur avec un agitateur d'aération, ce qui rend inutile l'utilisation d'une cuve de décantation indépendante (Shi et al., 2014).

Les points puissants de cette technique concernent la souplesse du processus, la facilité d'utilisation, la convivialité de l'entretien et de la gestion, la solidité du système contre les chocs ainsi que la régularité de la quantité à traité. Par contre, la précipitation et la libération des boues nécessitent un temps assez long via du processus SBR tenant à une forte concentration de la boue, dans le but d'éviter une augmentation de la viscosité (Li and Yang, 2018).

Les industries textiles dégagent de plusieurs types de teintures néfastes aux organismes aérobies

et font grimper, flocculer et gonfler les boues. Ceci est censé être une frontière pour la pratique du processus biologique en milieu aérobie (Ibrahim et al., 2009). En plus, ce système occupe plus d'espace, une durée de séjour est plus étendue dans les circuits hydrauliques et une présence d'une atmosphère aérée est indispensable à la synthèse des complexes d'oxydation dont la couleur peut s'intensifier dans les eaux usées (Yogalakshmi et al., 2020).

3. B. Procédé UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Bed*) : est une filière de traitement biologique en milieu anaérobie, dans laquelle le réacteur est équipé d'un réseau de distribution des eaux entrantes, d'une aire de réaction, d'un filtre triphasé, d'une enceinte à gaz et d'un dispositif de décharge des eaux épurées.

Dans la partie inférieure du réacteur se trouve une forte concentration de boues très actives qui convertissent l'eau de l'aqueduc en eau potable. Au fur et à mesure que les eaux usées parcourent le réacteur de bas en haut, les boues décomposent la majorité des substances organiques en CH₄ et CO₂. En faisant barboter le gaz digestif et en attirant les bulles sur la boue, il se crée une nappe de suspension de boue recouvrant la couche de boue exigeant ainsi l'installation d'un séparateur triphasé pour accomplir la sélection des phases gazeuse, liquide et solide (Alvarino et al., 2014).

Le réacteur UASB est un dispositif de dimensions compactes offrant une haute densité de traitement, sans agglomération physique manuelle, présentant un rendement élevé avec un léger investissement. D'autre part, les microbes sont délicats à domestiquer et complexes à contrôler (Li and Yang, 2018).

Les micro-organismes anaérobies se développent lentement et prennent dès lors plus de temps à se stabiliser au contact de l'air ; de ce fait, une combinaison des deux systèmes (anaérobie et aérobie) peut contribuer à la réussite du traitement (Yogalakshmi et al., 2020).

3. C. Procédé MBR (*Membrane Bio-Reactor*) : Le système fait intervenir une membrane d'ultrafiltration en remplacement du décanteur annexe afin de satisfaire à la séparation solide-liquide des boues. Le concept de la technologie MBR appliqué au traitement de l'eau est d'interrompre les boues activées et les contaminants organiques macromoléculaires par une séparation membranaire, palliant ainsi le souci de gonflement des boues observé lors du déroulement classique du cycle des boues activées. Cela se traduit par : une régulation du temps de rétention hydraulique et du temps de séjour des boues, une accentuation de la présence de boues activées dans le réservoir d'aération en vue de favoriser la vitesse de détérioration

biologique, le pilotage entièrement automatisable et également la recyclabilité immédiate de l'effluent dans de nombreux cas (Kaya et al., 2016). Néanmoins, certains inconvénients subsistent, semblable au niveau sonore important, la probabilité de désinfection du film de la membrane ou encore sa longévité restreinte (Li and Yang, 2018).

I.1.7.2. Méthode d'élimination du paracétamol

Des craintes ont été formulées quant à la disponibilité et au danger du paracétamol pour la nature et pour les êtres vivants. En parallèle, des efforts ont été déployés en faveur de la recherche de solutions novatrices et fiables susceptibles de limiter leur impact potentiel sur l'environnement aquatique. Étant un produit pharmaceutique réfractaire, le paracétamol résiste aux procédés classiques de purification des eaux usées. Plusieurs stratégies de récupération du paracétamol ont été dévoilées (figure I.1.12), notamment les procédés d'oxydation avancée, l'adsorption, la séparation par membrane et la biodégradation (Edrees et al., 2017).

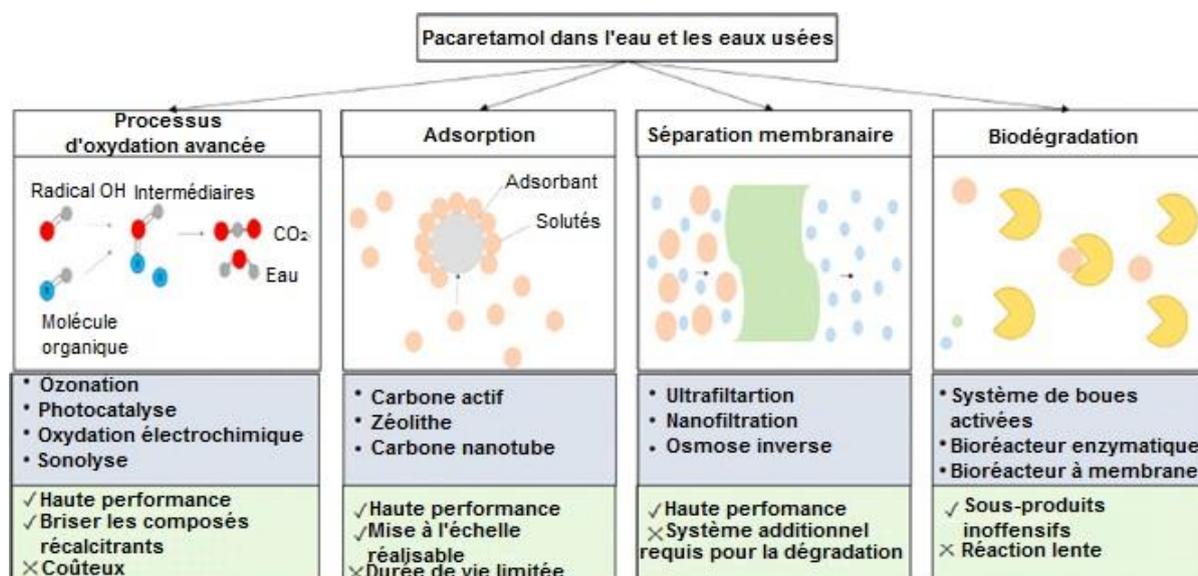


Figure I.1.12 : Méthode de suppression du paracétamol (Lee et al., 2020).

Actuellement, de nombreuses publications ont été éditées autour de la problématique des traitements des produits pharmaceutiques, mais l'attention ne s'est pas encore portée sur le paracétamol (Kwarciak-Kozłowska, 2019; Yang, 2017).

Tableau I.1.5 : Représentation des différentes études d'élimination du paracétamol.

Technique	Système	Constations	Référence
Adsorption	Carbone active nanocomposite	Fixation de 82.8% pendant 30 min à un pH =7	(Saucier et al., 2017)

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

	Zéolite modifiée	Adhésion de 90% à partir d'une concentration de 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans 90 min	(Tortet et al., 2017)
	Montmorillonite modifiée	Elimination de 63–67% dans la gamme de concentration pharmaceutique de 10 à 50 g/mL	(Kryuchkova et al., 2021)
Procédés membranaires	Membrane d'osmose inverse	Elimination de plus de 70 % dans le STEP	(Al-Rifai et al., 2007)
	Membrane UF	Réduction de concentration de 0,018 $\mu\text{g/L}$ à 0,017 $\mu\text{g/L}$ de la STEP	(Snyder et al., 2007)
	Membrane NF et UF	La rétention de moins de 10%	(Yoon et al., 2007)
	Filtration sur sable	Baisse diminuée de >500 $\mu\text{g/L}$ à 1,3 $\mu\text{g/L}$ avec un rendement de 99% à partir du STEP	(Wilcox et al, 2009)
Procédés d'oxydation avancés (AOP)	Ozonation et Ozonation combiné avec H ₂ O ₂ /UV	la minéralisation de 30 % par ozonation à pH 2,0 et de 40 % par H ₂ O ₂ /UV à pH 7,0 après 120 min, à partir de 5,0 $\times 10^{-3}$ mol dm ⁻³ initialement dans des solutions aqueuses.	(Andreozzi et al, 2003)
	Ozonation avec H ₂ O ₂	Retrait de plus de 99% après 24 min	(Quesada et al, 2009)
	ozonation directe et ozonation catalysée avec Fe ²⁺ , Cu ²⁺ et/ou lumière UV	Dégradation à pH 3.0 jusqu'à 83% en 4 h à partir d'une quantité initiale 157 mg/L.	(Garrido et al, 2007)
	électro-Fenton et photoélectro-Fenton	Disparition de 89% du et 97% respectivement à partir 5 mM.	(Luna et al, 2012)
	électrochimique et photoélectrochimique en utilisant des électrodes de carbone vitreux réticulées (RVC)	Dégradation à partir du 96 mg/L contenant en solution aqueuse à pH 5.0, 90% par l'électrolyse RVC en 4 h, à 90% par l'électrolyse avec l'électrode modifiée TiO ₂ /RVC en 2 h, et à 98% par l'électrocatalyse (CuO/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /RVC) en 1 h	(Valdez et al, 2012)
	Sonolyse	Dégradation complète à	(Isariebel et al, 2009)

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

		100% d'une quantité initiale de 25 mg/l après 8 heures	
	photocatalyse (TiO ₂ /UV)	De même, la photocatalyse (UV/TiO ₂) a été appliquée pour éliminer le paracétamol (4 mM) et on a constaté que plus de 80% du paracétamol était dégradé après 30 min	(Yang et al, 2009)
Biodégradation	Bioréacteur à lit fixe à écoulement ascendant (UFBR) injecté par un mélange de bactéries sous stimulation par H ₂ O ₂ .	Biodégradation de Plus de 99% de l'ACT à des concentrations initiales atteignant 300 mg/L dans 12h.	(Baratpour et Moussavi, 2018)
	Réacteur anaérobie à lit fluidisé et bioréacteur anaérobie à membrane fluidisée	Evacuation de 87,8% et 97,9% respectivement, à partir d'une concentration de départ de 2,70µg/L.	(Dutta et al, 2014)
	une souche de micro-organisme	Décomposition 76,8% en 72 à partir du 4000 mg/L en tant que unique source de carbone et d'énergie dans les conditions sont 30°C et à pH 7	(Ahmed et al, 2001)

Références bibliographiques

- Acar, J.F., Moulin, G., 2006. Antimicrobial resistance at farm level. *Sci. Tech. Rev. Off. Int. Epiz.* 25 (2), 775_792.
- Actis Grande, G., 2015. Treatment of wastewater from textile dyeing by ozonization. <https://doi.org/10.6092/POLITO/PORTO/2591378>
- Aguilar-Pérez, K.M., Avilés-Castrillo, J.I., Ruiz-Pulido, G., 2020. Nano-sorbent materials for pharmaceutical-based wastewater effluents - An overview. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 2, 100028. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100028>
- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S.H., Chuo, S.C., Khatoon, A., Wani, W.A., Kumar, R., Rafatullah, M., 2015. Recent Advances in New Generation Dye Removal Technologies: Novel Search of Approaches to Reprocess Waste Water. *RSC Adv.* 59.
- Ahmed, S., Javed, M.A., Tanvir, S., Hameed, A., 2001. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* strain that degrades 4-acetamidophenol and 4-aminophenol. *Biodegradation.* 12, 303–309.
- Ahmed, S.N, Haider, W., 2018. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology* 29, 342001
- Ali, P.I., Aboul-Enein H. Y., 2004. *Chiral Pollutants: Distribution, Toxicity and Analysis by Chromatography and Capillary Electrophoresis.* Wiley, Berlin.
- Al-Rifai, J.H., Gabelish, C.L., Schäfer, A.I., 2007. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* 69, 803–815. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.069>
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2014. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *J. Hazard. Mater.* 278, 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031>
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Vogna, D., 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Res.* 37, 993–1004.
- Anil, I., Gunday, S.T., Bozkurt, A., Alagha, O., 2020. Design of Crosslinked Hydrogels Comprising Poly(Vinylphosphonic Acid) and Bis[2-(Methacryloyloxy)Ethyl] Phosphate as an Efficient Adsorbent for Wastewater Dye Removal. *Nanomaterials* 10, 131. <https://doi.org/10.3390/nano10010131>
- Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K.V., 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Sci. Total Environ.* 333, 167–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.062>
- Ávila, C., García, J., 2015. Chapter 7. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment and their removal from wastewater through constructed wetlands 37.
- Baratpour, P., & Moussavi, G., 2018. The accelerated biodegradation and mineralization of acetaminophen in the H₂O₂-stimulated upflow fixed-bed bioreactor (UFBR). *Chemosphere*, 210, 1115-1123.

- Batt, A.L., Bruce, I.B., Aga, D.S., 2006. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environ. Pollut.* 142, 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.010>
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.* 38, 2918–2926. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.029>
- Chang, P.-H., Li, Z., Jiang, W.-T., Sarkar, B., 2019. Clay minerals for pharmaceutical wastewater treatment, in: *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. Elsevier, pp. 167–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00011-6>
- Crini, G., Badot, P.M., 2007. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. PUFC, Besançon, 353 p (in French)
- Crini, G., Lichtfouse, E. (Eds.), 2018. *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design, Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2>
- Dai, G., 2015. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China 7.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Persp.* 107, 907_938.
- Dodgen, L.K., Li, J., Parker, D., Gan, J.J., 2013. Uptake and accumulation of four PPCP/ EDCs in two leafy vegetables. *Environ. Pollut.* 182, 150_156.
- Drewes, J.E., Heberer, T., Reddersen, K., 2002. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water Sci. Technol.* 46, 73–80. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0058>
- Dutta, K., Lee, M., Lai, W.W., Lee, H.C., Lin, Y.C., Lin, C.F., Lin, J., 2014. Removal of pharmaceuticals and organic matter from municipal wastewater using two-stage anaerobic fluidized membrane bioreactor. *Bioresource Technol.* 165, 42–49.
- Edrees, W.H.A., Abdullah, Q.Y.M., AL-Kaf, A.G., Naji, M., 2017. A review on comparative study between the physicochemical and biological processes for paracetamol degradation 2, 12.
- Ejaz, A., Jeon, S., 2017. A highly stable and sensitive GO-XDA-Mn₂O₃ electrochemical sensor for simultaneous electrooxidation of paracetamol and ascorbic acid. *Electrochimica Acta* 245, 742–751. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.193>
- Fan, Y., Liu, J.-H., Lu, H.-T., Zhang, Q., 2011. Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO₂-graphene modified glassy carbon electrode. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 85, 289–292. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.02.041>
- Feng, L., van Hullebusch, E.D., Rodrigo, M.A., Esposito, G., Oturan, M.A., 2013. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem. Eng. J.* 228, 944–964. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061>
- Foroutan, R., 2019. Characteristics and performance of Cd, Ni, and Pb bio-adsorption using *Callinectes sapidus* biomass: real wastewater treatment. *Env. Sci Pollut Res* 12.

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

- Forth W., Henschler D., Rummel W., Starke K., 1992. *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, 6th ed. Wissenschaftsverlag Mannheim/Leipzig/Vienna/Zurich.
- Garrido, L.A., Brillas, E., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M., 2007. Mineralization of drugs in aqueous medium by advanced oxidation processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 25, 19–41.
- Ghadimi, H., M.A.Tehrani, R., Ali, A.S.M., Mohamed, N., Ab Ghani, S., 2013. Sensitive voltammetric determination of paracetamol by poly (4-vinylpyridine)/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Anal. Chim. Acta* 765, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.039>
- Glassmeyer, S.T., et al., 2005. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5157–5169.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, 5–17. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- Heberer, Th., Stan, H.-J., 1997. Determination of Clofibric Acid and N-(Phenylsulfonyl)-Sarcosine in Sewage, River and Drinking Water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 67, 113–124. <https://doi.org/10.1080/03067319708031398>
- Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B., 2016. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manage.* 182, 351–366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Ibrahim, Z., Amin, M.F.M., Yahya, A., Aris, A., Umor, N.A., Muda, K., Sofian, N.S., 2009. Characterisation of microbial flocs formed from raw textile wastewater in aerobic biofilm reactor (ABR). *Water Sci. Technol.* 60, 683–688. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.440>
- Igwegbe, C.A., Aniagor, C.O., Oba, S.N., Yap, P.-S., Iwuchukwu, F.U., Liu, T., de Souza, E.C., Ighalo, J.O., 2021. Environmental protection by the adsorptive elimination of acetaminophen from water: A comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.* 104, 117–135. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.015>
- Isariel, Q.-P., Carine, J.-L., Ulises-Javier, J.-H., Anne-Marie, W., Henri, D., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 16(5), 610–616. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.008>
- Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2014. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 12, 27–47. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0428-0>
- Joss, A., et al., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Res.* 40, 1686–1696.
- Katzung, B.G., 2001. *Introduction to autonomic pharmacology. Basic and Clinical Pharmacology*, eighth ed. Lange Medical Books/McGraw Hill, Philadelphia, PA..
- Kaya, Y., Bacaksiz, A.M., Golebatmaz, U., Vergili, I., Gönder, Z.B., Yilmaz, G., 2016. Improving the performance of an aerobic membrane bioreactor (MBR) treating pharmaceutical wastewater with powdered activated carbon (PAC) addition. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 39, 661–676. <https://doi.org/10.1007/s00449-016-1547-3>
- Khatri, J., Nidheesh, P.V., Anantha Singh, T.S., Suresh Kumar, M., 2018. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. *Chem. Eng.*

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

- J. 348, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.074>
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 41, 1013–1021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.034>
- Kinney, C.A., Edward, T.F., Werner, S.L., Cahill, J.D., 2006. Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (2), 317. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1897/05-187R.1>
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance 10.
- Kryuchkova, M., Batasheva, S., Akhatova, F., Babaev, V., Buzyurova, D., Vikulina, A., Volodkin, D., Fakhrullin, R., Rozhina, E., 2021. Pharmaceuticals Removal by Adsorption with Montmorillonite Nanoclay. *Int. J. Mol. Sci.* 22, 9670. <https://doi.org/10.3390/ijms22189670>
- Kwarciak-Kozłowska, A., 2019. Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03544-9>
- Lee, K.E., Morad, N., Teng, T.T., Poh, B.T., 2012. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chem. Eng. J.* 203, 370–386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>
- Lee, W.J., Goh, P.S., Lau, W.J., Ismail, A.F., 2020. Removal of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Medium: A State-of-the-Art Review Based on Paracetamol. *Arab. J. Sci. Eng.* 45, 7109–7135. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04446-1>
- Li, W.C., 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environ. Pollut.* 187, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- Li, Z., Yang, P., 2018. Review on Physicochemical, Chemical, and Biological Processes for Pharmaceutical Wastewater. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 113, 012185. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/113/1/012185>
- Liang, C.-Z., Sun, S.-P., Li, F.-Y., Ong, Y.-K., Chung, T.-S., 2014. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 469, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.057>
- Lin, S.H., Lin, chi M., Leu, H.G., 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.* 33, 1735–1741. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00403-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00403-5)
- Lina, M., 2016. Cobalt oxide (Co₃O₄) as an active and selective catalyst for catalytic ozonation of ammonia nitrogen in water, 北海道大学

- Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., et al., 2014, Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*. 240, 211-220.
- Liu, Q., Zhou, Yi, Lu, J., Zhou, Yanbo, 2020. Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: A critical review. *Chemosphere* 241, 125043. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125043>
- Luna, M.D.G., Veciana, M.L., Su, C.C., Lu, M.C., 2012. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. *J Hazard Mater*. 217–218, 200–207.
- Machineni, L., 2019. Review on biological wastewater treatment and resources recovery: attached and suspended growth systems. *Water Sci. Technol.* 80, 2013–2026. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.034>
- Manchisi, J., Matinde, E., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., Simate, G.S., Ndlovu, S., Mwewa, B., 2020. Ironmaking and Steelmaking Slags as Sustainable Adsorbents for Industrial Effluents and Wastewater Treatment: A Critical Review of Properties, Performance, Challenges and Opportunities. *Sustainability* 12, 2118. <https://doi.org/10.3390/su12052118>
- Martínez, F., López-Muñoz, M. J., Aguado, J., et al., 2013. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants[J]. *Water Research*, 47(15) : 5647-5658
- Montforts, M.H.M.M., Kalf, D.F., van Vlaardingen, P.L.A., Linders, J.B.H.J., 1999. The exposure assessment for veterinary medicinal products. *Sci. Total Environ.* 225, 119–133. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00338-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00338-6)
- Morin-Crini, N., Crini, G., 2017. *Eaux industrielles contaminées*. PUFC, Besançon, 513 p (in French)
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Res.* 40, 3297–3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.039>
- Prajapati, A.K., Das, S., Mondal, M.K., 2020. Exhaustive studies on toxic Cr(VI) removal mechanism from aqueous solution using activated carbon of Aloe vera waste leaves. *J. Mol. Liq.* 307, 112956. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112956>
- Prajapati, A.K., Mondal, M.K., 2019. Hazardous As(III) removal using nanoporous activated carbon of waste garlic stem as adsorbent: Kinetic and mass transfer mechanisms. *Korean J. Chem. Eng.* 36, 1900–1914. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0376-x>
- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res.* 43, 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>
- Quesada, I., Julcour, C., Jáuregui, U., Wilhelm, A., Delmas, H., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason Sonochem.* 16, 610–616.

- Rannug, U., 1995. An evaluation of the genetic toxicity of paracetamol. *Mutat. Res.* 22.
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M.J., Hussain, M., 2021. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 9050–9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
- Rathoure A.K., Dhatwalia V.K., 2016. Toxicity and waste management using bioremediation. IGI Global, Hershey, 421 p
- Renita, A.A., Senthil Kumar, P., Srinivas, S., Priyadharshini, S., Karthika, M., 2017. A review on analytical methods and treatment techniques of pharmaceutical wastewater. *DESALINATION WATER Treat.* 87, 160–178. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21311>
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E.R., Firoozbahr, M., 2020. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.* 143, 138–163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>
- Samuelsen, O.B., 1989. Degradation of oxytetracycline in seawater at two different temperatures and light intensities, and the persistence of oxytetracycline in the sediment from a fish farm. *Aquaculture* 83, 7–16. [https://doi.org/10.1016/0044-8486\(89\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0044-8486(89)90056-2)
- Santos, L.H.M.L.M., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* 175, 45–95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A., 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65, 725–759. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>
- Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E.C., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., 2017. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 5918–5932. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8304-7>
- Saxena, G., Bharagava, R.N., 2017. Organic and Inorganic Pollutants in Industrial Wastes: Ecotoxicological Effects, Health Hazards, and Bioremediation Approaches, Environmental pollutants and their bioremediation approaches. CRC Press, pp 23–56
- Seino, A., Furusho, S., Masunaga, S., 2004. Occurrence of pharmaceuticals used in human and veterinary medicine in aquatic environments in Japan. *J. Jpn Soc. Water Environ.* 27, 685_691.
- Sengeløv, G., Halling-Sørensen, B., Aarestrup, F.M., 2003. Susceptibility of *Escherichia coli* and *Enterococcus faecium* isolated from pigs and broiler chickens to tetracycline degradation products and distribution of tetracycline resistance determinants in *E. coli* from food animals. *Vet. Microbiol.* 95, 91–101. [https://doi.org/10.1016/S0378-1135\(03\)00123-8](https://doi.org/10.1016/S0378-1135(03)00123-8)
- Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Abbas, G., Qurashi, A., Hussain, M., 2021. Efficient catalyst development for deep aerobic photocatalytic oxidative desulfurization: recent

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

- advances, confines, and outlooks. *Catal. Rev.* 1–46. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1864859>
- Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Yang, W., Hussain, M., 2022. Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A technical review. *Catal. Rev.* 64, 1–86. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1780824>
- Shi, X., Lefebvre, O., Ng, K.K., Ng, H.Y., 2014. Sequential anaerobic–aerobic treatment of pharmaceutical wastewater with high salinity. *Bioresour. Technol.* 153, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.045>
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202, 156–181. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>
- Sözen, S., Olmez-Hanci, T., Hooshmand, M., Orhon, D., 2020. Fenton oxidation for effective removal of color and organic matter from denim cotton wastewater without biological treatment. *Environ. Chem. Lett.* 18, 207–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00923-8>
- Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2009. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresour. Technol.* 100, 2138–2146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.015>
- Teuber, M., 2001. Veterinary use and antibiotic resistance. *Curr. Opin. Microbiol.* 4, 493–499. [https://doi.org/10.1016/S1369-5274\(00\)00241-1](https://doi.org/10.1016/S1369-5274(00)00241-1)
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1061–1068. <https://doi.org/10.1021/es025834r>
- Tortet, L., Ligner, E., Blanluet, W., Noguez, P., Marichal, C., Schäf, O., Paillaud, J.-L., 2017. Adsorptive elimination of paracetamol from physiological solutions: Interaction with MFI-type zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 252, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.027>
- USEPA 2008. United States Environmental Protection Agency Reports, 2008.
- Valcárcel, Y., Alonso, S.G., Rodríguez-Gil, J.L., Maroto, R.R., Gil, A., Catalá, M., 2011. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain 10.
- Valdez, A.H.C., Jiménez, G.G., Granados, S.G., de León, C.P., 2012. Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. *Chemosphere.* 89, 1195–1201
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci. Total Environ.* 429, 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>

- Vo, H.N.P., 2019. Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments 15.
- Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., Mehta, S.K., 2020. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *J. Water Process Eng.* 33, 101038. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>
- Wan, Q., Wang, Xiuwen, Yu, F., Wang, Xiaoxia, Yang, N., 2009. Poly(taurine)/MWNT-modified glassy carbon electrodes for the detection of acetaminophen. *J Appl Electrochem* 6.
- Wang, J., Yao, J., Wang, L., Xue, Q., Hu, Z., Pan, B., 2020. Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 230, 115851. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115851>
- Wawrzkiwicz, M., Polska-Adach, E., Hubicki, Z., 2019. Application of titania based adsorbent for removal of acid, reactive and direct dyes from textile effluents. *Adsorption* 25, 621–630. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00062-0>
- WHO, 2017. WHO guidelines on use of medically important antimicrobials in foodproducing animals. Available from: http://www.who.int/foodsafety/areas_work/antimicrobial-resistance/cia_guidelines/en/.
- Wilcox, J.D., Bahr, J.M., Hedman, C.J., Hemming, J.D.C., Barman, M.A.E., Bradbury, K.R., 2009. Removal of organic wastewater contaminants in septic systems using advanced treatment technologies. *J. Environ. Qual.* 38, 149–156.
- Wong, J.K.H., Tan, H.K., Lau, S.Y., Yap, P.-S., Danquah, M.K., 2019. Potential and challenges of enzyme incorporated nanotechnology in dye wastewater treatment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103261. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103261>
- Xia, K., Bhandari, A., Das, K., Pillar, G., 2005. Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in biosolids. *J. Environ. Qual.* 34, 91_104.
- Yahya, N., Aziz, F., Jamaludin, N.A., A. Mutalib, M., Ismail, A.F., W. Salleh, W.N., Jaafar, J., Yusof, N., A. Ludin, N., 2018. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 7411–7425. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.051>
- Yang, C., Xu, W., Nan, Y., Wang, Y., Hu, Y., Gao, C., Chen, X., 2020. Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal. *J. Colloid Interface Sci.* 562, 589–597. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.075>
- Yang, L., Yu, L., Ray, M., 2009. Photocatalytic oxidation of paracetamol: Dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms. *Environ Sci Technol.* 43,460–465.
- Yang, Y., 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* 18.
- Ye, W., Ye, K., Lin, F., Liu, H., Jiang, M., Wang, J., Liu, R., Lin, J., 2020. Enhanced fractionation of dye/salt mixtures by tight ultrafiltration membranes via fast bio-inspired co-deposition for sustainable textile wastewater management. *Chem. Eng. J.* 379, 122321. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122321>

Partie 1 : Traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques

- Yogalakshmi, K.N., Das, A., Rani, G., Jaswal, V., Randhawa, J.S., 2020. Nano-bioremediation: A New Age Technology for the Treatment of Dyes in Textile Effluents, in: Saxena, G., Bharagava, R.N. (Eds.), *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*. Springer Singapore, Singapore, pp. 313–347. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1891-7_15
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C., Yoon, J., 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 202, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.033>
- Zahrim, A.Y., Tizaoui, C., Hilal, N., 2011. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review. *Desalination* 266, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.012>
- Zhu, Z., Liu, D., Cai, S., Tan, Y., Liao, J., Fang, Y., 2020. Dyes removal by composite membrane of sepiolite impregnated polysulfone coated by chemical deposition of tea polyphenols. *Chem. Eng. Res. Des.* 156, 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.02.001>
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., 2000. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet* 355, 1789–1790. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02270-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02270-4)
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., 2005. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* 122, 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.001>

I.2.1. Définitions, terminologie et concept fondamental de la science d'adsorption

L'accumulation des molécules des espèces présentes dans un 'adsorbat' qui désigne un fluide (un liquide ou un gaz) sur la couche superficielle d'un 'adsorbant' qui désigne un matériau solide, ce processus de séparation est référé à 'l'adsorption'. Ce dernier se traduit par la variation de la concentration des substances aux phases adjacentes en contact (solide-liquide et solide-gaz) (Dąbrowski ; 2001) grâce aux interactions spéciales qui favorisent le transfert de la matière de la phase liquide vers la phase solide, l'adsorption est donc dite sélective (Dubinin 1966).

Contrairement au processus d'adsorption, le processus de 'désorption' correspond à la libération des molécules attachées aux sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant (Dąbrowski ; 2001), comme il est montré dans figure I.2.1.

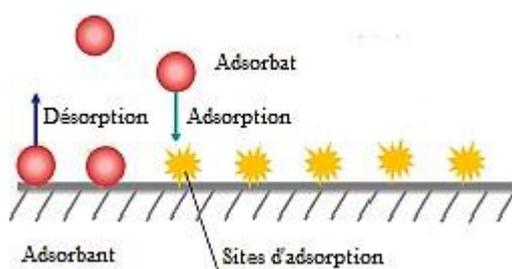


Figure I.2.1 : Schéma descriptive des processus d'adsorption et désorption (Wang and Guo, 2020).

Le système d'adsorption constitué de l'adsorbat, l'adsorbant et l'eau usée repose sur les forces d'interaction entre ces composants, soit l'affinité adsorbat-adsorbant et adsorbant-milieu aqueux et le comportement de l'adsorbat en milieux aqueux (Furuya et al., 1997 ; Crini, 2005 ; Crini et Badot, 2010) (figure I.2.2).

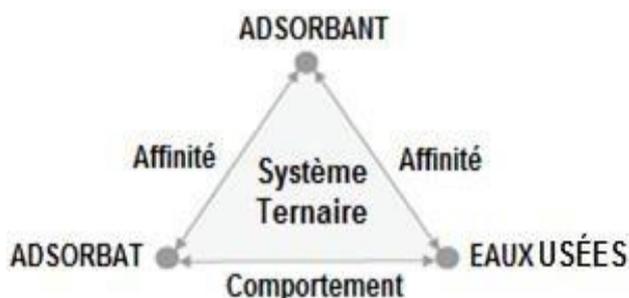


Figure I.2.2 : Relation entre les trois composants du système d'adsorption (Crini, 2005).

L'Union internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a fourni une terminologie récente convenable pour la description du processus d'adsorption aux interfaces solide-gaz et solide-liquide (Dąbrowski ; 2001). Seulement, il est à remarquer qu'il y a beaucoup de conflits dans la

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

vaste documentation publiée (Crini, 2005; Dąbrowski et al., 2005; Gadd, 2009), le tableau I.2.1 récapitule la différence entre les termes les plus répandus dans le domaine du phénomène de surface.

Tableau I.2.1 : Différences entre les termes utilisés dans la science d'adsorption.

Terme	Définition
Adsorption	La fixation par adhésion ou liaison physique de molécules (ou d'ions) à la surface du solide proprement dite une surface bidimensionnelle en formant ainsi un complexe de surface constitué d'une phase moléculaire stable à l'interface (Gadd, 2009), il s'agit donc de phénomène de surface physique plutôt que chimique (Dąbrowski, 2001).
Absorption	Une intégration ou l'addition d'une substance d'une phase dans une autre phase distincte, c'est-à-dire dans une structure tridimensionnelle (Gadd, 2009), il est par conséquent un phénomène de volume.
Sorption	Un ensemble où une espèce appelée 'sorbate' se lie à une surface solide appelée 'sorbant' (Crini, 2010), ce terme est polyvalent pour désigner l'absorption et l'adsorption, quand elles surviennent simultanément ou ne sont pas faciles à discerner (Dąbrowski, 2001).
Biosorption ou bio-adsorption	Le retrait d'espèces chimiques d'une solution par des matériaux biologiques (Gadd, 1990 ; Vijayaraghavan et Balasubramanian, 2015), c'est-à-dire l'attachement physico-chimique d'un sorbat à un biosorbant, et le préfixe " bio " fait référence à la participation d'organismes vivants et morts dans le processus de "sorption" de même principe que celui dans les systèmes non biologiques (Gadd, 2009). Ce terme est repéré pour le piégeage par un processus non métabolique (micro-organismes inertes), et qui tend à être très rapide et réversible (Vijayaraghavan et Yun, 2008).
Bioaccumulation	La précipitation ou la cristallisation des métaux peut se produire dans et autour des parois cellulaires, ainsi que la production de polysaccharides liant les métaux par la biomasse (Gadd, 1990 ; Garnham, 1997). Ce terme est repéré pour la captation des ions métalliques par des processus à médiation métabolique (micro-organismes vivants), et qui tend à être plus lente et irréversible (Crini, 2006 ; Vijayaraghavan et Yun ; 2008).

I.2.2. Domaines d'application et intérêts du processus d'adsorption

L'adsorption est une méthode verte et non destructive et peu coûteuse, ajoutée à cela les caractéristiques de surface et de structure des matières à porosité élevée telles que les ciments et les argiles (Rouquerol et al., 2014).

De plus, cette technique importante est au centre de préoccupations de multiples applications universitaires et industrielles, dont les suivantes (Dąbrowski, 2001) :

- l'utilisation dans la déshydratation et la catalyse,

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

- la séparation ou le stockage des gaz ;
- le nettoyage de liquides ;
- l'acheminement maîtrisé de médicaments ;
- le contrôle de la pollution ou encore des infections respiratoires ;
- l'emploi en tant qu'intermédiaire réactionnel dans des réactions à l'état solide et dans des mécanismes biologiques.

I.2.3. Systèmes de contact

Les procédés de contact opérés par lots dans des réacteurs discontinus et les procédés continus à lit fixe dans des colonnes, sont quelques-uns des systèmes de contact les plus connus qui ont été mis en place pour l'acquisition de données expérimentales et pour les applications industrielles de processus d'adsorption dans la filière de l'assainissement des eaux usées (Ali, 2014; Crini, 2003; Volesky, 2001; Volesky and Holan, 1995)

I.2.3.1 Système discontinu (batch)

Les principaux avantages des réacteurs discontinus présentés dans la figure I.2.3 résident dans (Crini et al., 2019) :

- ✓ l'application appréciée pour le traitement à l'échelle du laboratoire en raison : de la simplicité et du faible coût lié à la réalisation, de la facilité de manipulation et de la réduction du volume de la solution à traiter au sein des équipements de cuves de mélange aisément à obtenir.
- ✓ la flexibilité de procédures opérationnelles bien définies et la commodité d'explication des résultats atteints.
- ✓ la possibilité de contrôle et de réglage des paramètres de la charge en solution comme le temps de contact, le pH, la force ionique et la température.
- ✓ la modification temporelle de la quantité d'adsorbant due au colmatage ou à la saturation des sites d'adsorption par une quantité suffisante d'adsorbat accroché à sa surface.

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

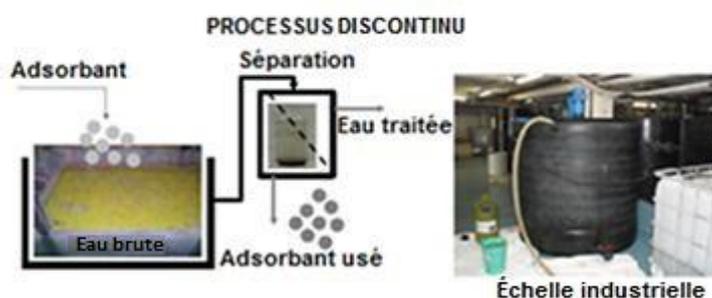


Figure I.2.3 : Représentation schématique du mode discontinu d'adsorption des polluants des eaux usées (Crini et al., 2019).

1.2.3.2 Système continu (à lit fixe)

Les facteurs d'utilisation des réacteurs à lit fixe ou les systèmes dynamiques à flux continu présentés dans la figure I.2.4 sont (Crini et al., 2019) :

- ✓ l'usage à grande échelle dans le secteur industriel ;
- ✓ la continuité de contact de la quantité d'adsorbant contenu dans la solution avec la couche interfaciale de l'adsorbant dans la colonne ;
- ✓ l'extension des temps de séjour qui permet un transfert de chaleur et de masse plus performant ;
- ✓ le traitement efficace de la concentration du soluté dans la solution à épurer (Ali, 2014).

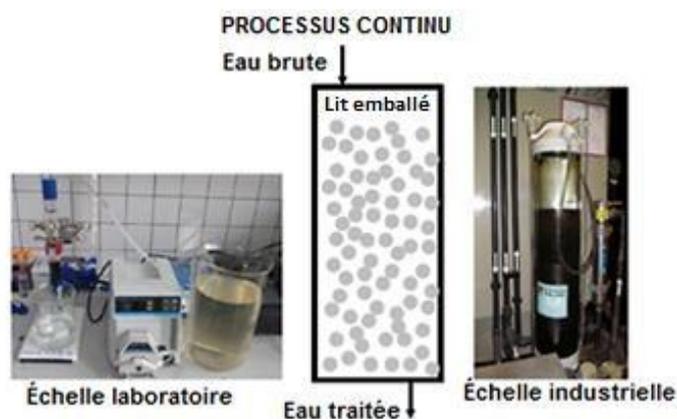


Figure I.2.4 : Représentation schématique du mode continu d'adsorption des polluants des eaux usées (Crini et al., 2019).

1.2.3.3 Désorption des contaminants

L'évacuation des boues est une tâche assignée par le processus d'adsorption dans les réacteurs discontinus qui consiste uniquement en un transfert de phase des polluants. Cette tâche citée est résolue pour les réacteurs à lit fixe par l'ajout des étapes de régénération et remplacement de l'adsorbant en fin d'usage, comme il est montré dans la Figure I.2.5. L'opportunité de recyclage

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

des matériaux adsorbants apporte un aspect plus économique au processus d'adsorption et assure la rétention des polluants des eaux traitées (Crini et al., 2019).

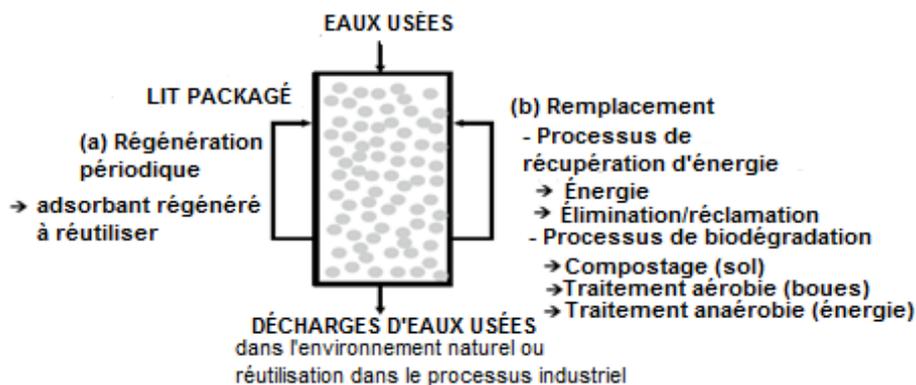


Figure I.2.5 : Représentation de deux stratégies principales, la régénération et le remplacement, pour traiter les adsorbants usés après leur utilisation (Crini et al., 2019).

I.2.4. Type d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : la physisorption et la chimisorption dont leurs caractérisations complètement divergentes (Rouquerol et al., 2014), dont la comparaison entre eux est éclairée dans le tableau I.2.2 ainsi que dans la figure I.2.6.

Tableau I.2.2 : Distinction entre la physisorption et la chimisorption (Rouquerol et al., 2014).

Caractéristique	chimisorption	physisorption
Liaison	liaison chimique forte	électrostatique de Van der Waals faible
Sélectivité	très forte	relativement faible
Mécanisme	monocouche	multicouche
Réaction	irréversible	réversible
Energie d'activation	endothermique	exothermique
Equilibre	lente	rapide
Identité de molécules adsorbées	transformé	conservé

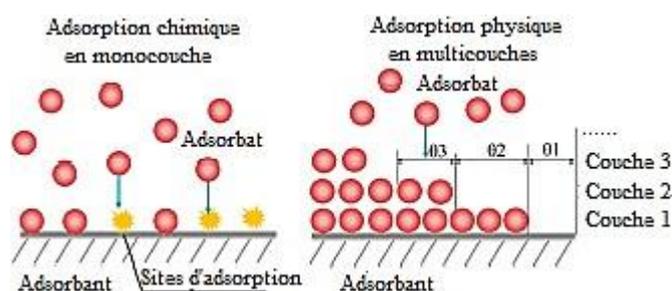


Figure I.2.6 : Schéma représentatif des types d'adsorption (Wang and Guo, 2020).

I.2.5. Mécanismes et facteurs influençant sur l'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est l'étude du comportement et les différentes interactions physico-chimiques possibles des entités adsorbat-adsorbant, cette étude est essentiel pour la conception les adsorbants et les systèmes d'adsorption (Wang and Guo, 2020).

Certains mécanismes font appel aux différentes interactions physiques (des interactions électrostatiques (interactions d'attraction), les forces de van der Waal, les liaisons hydrogène, interactions hydrophobes (interactions π - π)), aussi que, aux interactions chimiques (ionique et covalente). D'autres mécanismes incluent l'absorption, l'adsorption, l'échange ionique, la complexation de surface (coordination), la précipitation ou la microprécipitation, et la nucléation minérale (Crini, 2010, 2006, 2005 ; Crini et Badot, 2007).

Le mécanisme du processus d'adsorption comportant plusieurs interactions en même temps est fondé sur les caractéristiques moléculaires des adsorbats (la structure électronique, l'ionisation, aux coefficients de partage, la solubilité dans l'eau, la polarité et à la taille et à la forme des molécules), les caractéristiques des adsorbants (la nature, la structure et la composition chimique des matériaux) ainsi que le paramétrage de la solution (pH, force ionique, température...)(Calvet, 1989).

En générale, l'adsorption des ions métalliques sur la surface des matériaux solides est dirigée par la chimisorption, tandis que, l'adsorption des molécules organiques est réalisée par la physisorption (Lima et al., 2015).

L'étape de la diffusion extra-particulaire ou intra-particulaire est une étape cruciale de contrôle de l'adsorption solide-liquide (Sophia A. and Lima, 2018).

Mécanismes d'adsorption des polluants organiques sur un adsorbant inorganique

L'adsorption des composés chimiques organiques (i) sur les matériaux inorganiques naturels se déroule en modes distinctes comme il est évoqué dans la figure I.2.7.

Premièrement, la création des forces d'attraction entre les molécules organiques de toutes polarités et les surfaces inorganiques (figure I.2.7a).

Deuxièmement, la possibilité de formation des liaisons de combinaison avec la surface polaire du matériau inorganique est promue par la nature de structure chimique des produits organiques, c'est-à-dire, si la structure des substances organiques est hydrophobe, cette propriété motive ces substances de quitter la solution (figure I.2.7b).

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

Troisièmement, les attractions sélectives sorbat-sorbant sont améliorées par l'intensification des interactions donneur-accepteur (figure I.2.7c) et elles sont accrues par la disponibilité de charges supplémentaires sur les deux côtés (figure I.2.7d). Comme il y a une absence de formation de liaison covalente à l'interface sorbat-sorbant, le processus d'adsorption est assimilée de nature physique.

Finalement, lorsqu'une réaction chimique intervient entre le polluant organique et le matériau admettant des métaux (le fer ou l'aluminium) en formant un complexe à la surface inorganique, ce processus d'adsorption est jugé de nature chimique (figure I.2.7e) (Bronner and Goss, 2011; Delle Site, 2001 ; Jagadamma et al., 2012 ; Schwarzenbach et al., 2003a,b)

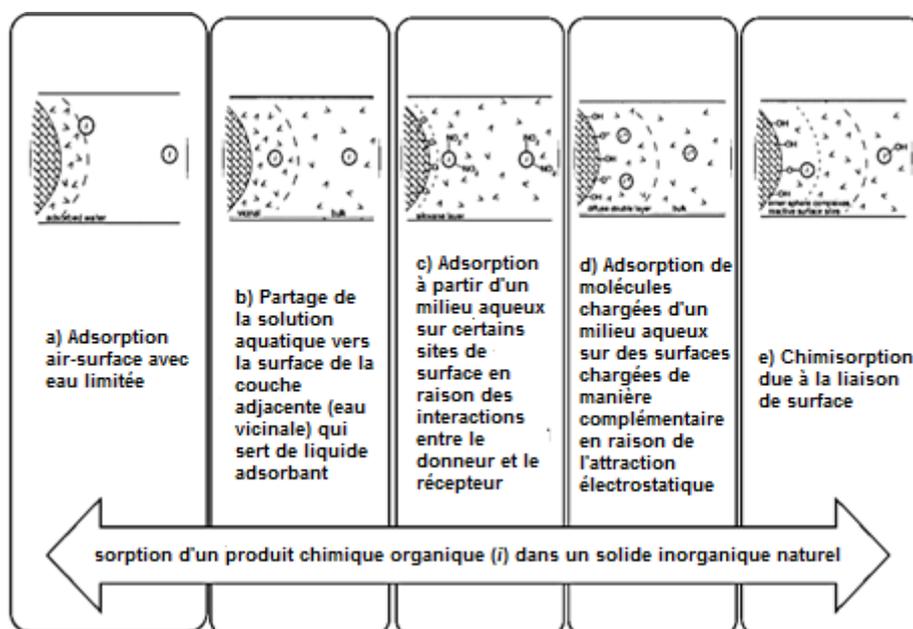


Figure I.2.7 : Représentations schématiques du processus de sorption d'un produit chimique organique dans des solides inorganiques naturels (Schwarzenbach et al., 2003a ; Al-Ghouti and Da'ana, 2020).

I.2.6. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption constitue le principe de base de la science d'adsorption. Il fait apparaître la relation d'équilibre entre la quantité de substance adsorbée et la pression ou la concentration dans la phase fluide à température constante (typiquement à la température critique de la substance adsorbée ou proche de celle-ci).

L'exploitation des courbes d'isotherme d'adsorption permet de dégager des renseignements bien particuliers concernant le mécanisme d'adsorption rattaché aux interactions entre adsorbat-

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

adsorbant afin de mesurer rigoureusement les performances des adsorbants industriels destinés à la séparation, à la purification...etc (Dąbrowski, 2001).

1.2.6.1. Adsorption à partir d'une solution

L'adsorption apparente d'un soluté à l'interface liquide/solide au moment où il est amené au contact de l'adsorbant est estimée par la mesure de la baisse de sa concentration dans la phase liquide. Le tracé de l'adsorption apparente du soluté en fonction de la concentration à l'équilibre c'est bien l'isotherme d'adsorption à partir de la solution. Selon Giles et al (Giles et al., 1974b), les isothermes d'adsorption établies pour des solutions à faible concentration ainsi que ses sous-groupes pour des hautes concentrations, sont classées dans le tableau I.2.3 et la figure I.2.8 :

Tableau I.2.3 : Classification de Gils et al (1974) d'isothermes d'adsorption à partir de solution.

Type d'isotherme	Explication
Type S (Sigmoide)	la courbe présente un aspect convexe puis concave par rapport à l'axe de concentration (similaire aux types III ou V de l'IUPAC). Le mouvement ascendant sur la première partie de l'isotherme d'adsorption est justifiée par le mécanisme d'adsorption "coopératif" entraîné par un équilibre entre les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat (Rouquerol et al., 2014).
Type L (Langmuir)	la courbe possède un aspect concave par rapport à l'axe de concentration (semblable au type I de l'IUPAC) avec un palier prolongé lié à l'adsorption en monocouche du soluté et à une très faible concurrence du solvant en raison de la saturation des sites de la surface d'adsorbant (Rouquerol et al., 2014).
Type H (Haute affinité)	la courbe révèle une interception apparente en ordonnée qui s'explique par des forces d'attraction considérables entre l'adsorbat et le substrat c'est à dire une forte affinité qui se traduit par une capacité d'adsorption élevée dans le cas des solutions diluées (Dąbrowski et al., 2005). Si les molécules participant à la compétition se dirigent en grande quantité du solvant vers le solide, l'adsorption est donc 'coopérative' (Giles et al., 1974a.).

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

Type C (partition constante)	la courbe est linéaire se comprend par la pénétration des micropores du solide par le soluté, avec ou sans solvant, en offrant de tous nouveaux sites d'adsorption, l'inflexion évidente vers un palier est constatée par la pratique (Giles et al., 1974b).
---	--

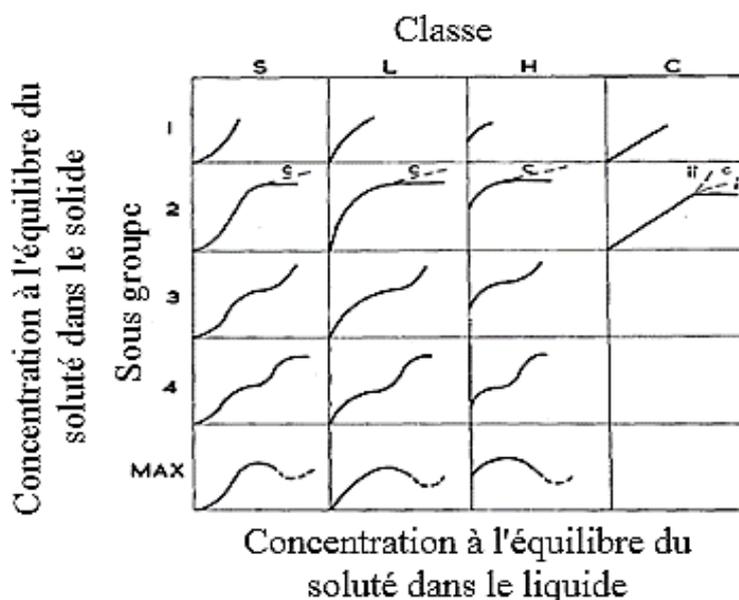


Figure I.2.8 : Représentation de classification de Giles et al (1974) des isothermes d'adsorption à partir de solution (Gils et al., 1974b).

1.2.6.2. Adsorption à partir d'un gaz

Les isothermes d'adsorption du système gaz-solide (à des températures sous-critiques) réparties en six classes (figure I.2.9 et tableau I.2.4) suggérées par (Brunauer, 1945). Cette classification délivre des indications significatives et précieuses sur les différentes propriétés structurales des pores des matériaux adsorbants (Rouquerol et al., 2014) à savoir, les dimensions des pores (le volume et la taille), de l'énergie des pores et la surface spécifique (Dąbrowski, 2001).

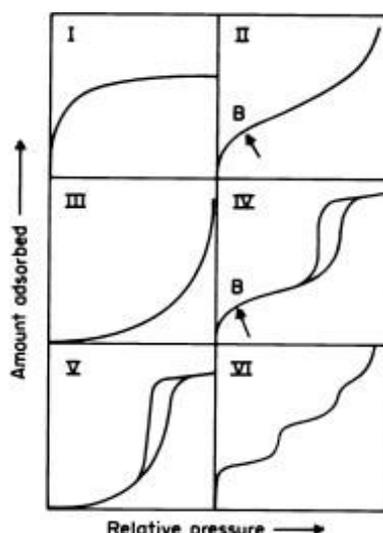
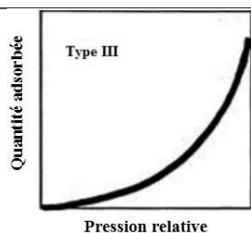


Figure I.2.9 : Types des isothermes de physisorption (Sing, K. S., 1985).

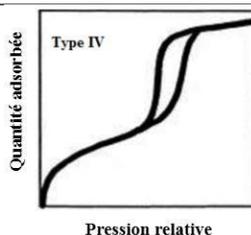
Tableau I.2.4 : Classification par Brunauer (1945) des isothermes d'adsorption à partir du gaz (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Rouquerol et al., 2014).

Catégorie d'isotherme	Explication
	<p>la courbe a une allure concave par rapport à l'axe de la pression relative. Elle est en nette progression à faible pression relative et tend vers un palier horizontal dans la mesure où des pressions de gaz sont très fortes, cela suppose que la quantité adsorbée par unité de masse de solide rapproche une valeur maximale, dès que la pression relative est voisine de 1 marquant la formation de très larges micropores. Ce type peut être représenté par l'équation de Langmuir.</p>
	<p>l'allure du courbe est concave par rapport à l'axe de la pression relative, puis quasi linéaire et enfin convexe. La première partie de courbe indique l'adsorption en monocouche sur les matériaux mésoporeux à basse pression jusqu'au point d'inflexion qui reflète le remplissage de la monocouche et le départ de l'adsorption en multicouche sans limitation à haute pression qui se déroule en deuxième partie de la courbe. Ce type décrit la non-porosité ou la macroporosité du matériau adsorbant avec un diamètre de pore > 50 nm.</p>

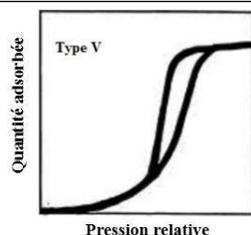
Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption



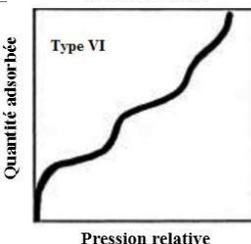
la courbe est convexe par rapport à l'axe de la pression relative sur toute la plage. Les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles sur un adsorbant non poreux ou macroporeux en comparant par adsorbant-adsorbant. Ce type se manifeste par le fait que les interactions adsorbant-adsorbant sont inférieures aux celles adsorbant-adsorbant sur un matériau adsorbant non poreux ou macroporeux.



la courbe est analogue à celle du type II avec la présence d'une boucle d'hystérésis associée au remplissage et au drainage des mésopores par condensation capillaire.



la courbe est typique à celle du type III avec la formation d'une boucle d'hystérésis similaire au type IV signifiant le changement de phase vers une condensation capillaire des mésopores.



La courbe implique des points d'inflexion attribués aux étapes d'adsorption en multicouches sur une surface uniforme non poreuse qui se produisent en fonction du système et de la température d'adsorption.

1.2.6.3. Hystérésis d'adsorption

Les diverses formes de boucles d'hystérésis observées dans la zone multicouche des isothermes de physisorption résultent principalement du phénomène de condensation capillaire qui se produit dans les structures méso-poreuses indiqués dans la figure ci-dessous.

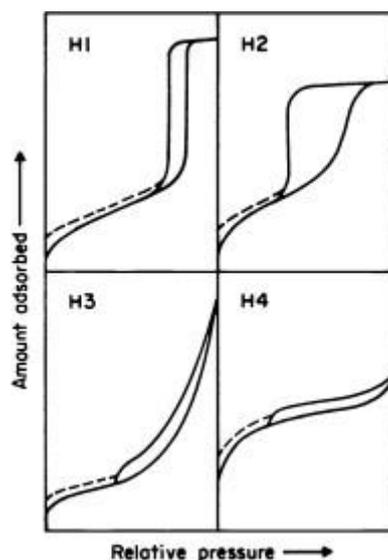


Figure I.2.10 : Formes des hystérésis d'adsorption (Sing, K. S., 1985).

Malgré la méconnaissance des différents facteurs influençant l'hystérésis d'adsorption, les profils de boucles d'hystérésis se rapportent bien entendu au type de porosité concerné, comme il est détaillé dans le tableau suivant :

Tableau I.2.5 : Classification d'IUPAC de différents types de d'hystérésis d'adsorption (Sing, K. S., 1985).

Modèle d'hystérésis	Explication
Type H1	Les deux branches apparaissent alors quasiment verticales et parallèles sur un intervalle considérable d'adsorption de gaz. Cette forme convient parfaitement aux matériaux poreux réputés être formés d'agglomérats ou de compacts de sphères plus ou moins uniformes arrangées régulièrement, et donc dotés de pores de taille réduite.
Type H2	Les boucles d'hystérésis sont pratiquement horizontales et parallèles sur de très larges gammes P_i/P^0 . Plusieurs adsorbants poreux (tels que les gels d'oxydes inorganiques et les verres poreux) génèrent des boucles similaires, bien que la détermination de la répartition de la taille et de la forme des pores soit mal maîtrisée dans ce cas. Effectivement, cette boucle présente une difficulté d'interprétation spécifique : auparavant, ce phénomène était imputé aux mécanismes distincts entre les processus de condensation et d'évaporation qui ont lieu à travers les pores à col étroit et les pores à large corps

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

(communément qualifiés de " bouteille d'encre "), en reconnaissant toutefois que cette approche est trop simpliste au point que les effets de réseau sont à prendre en considération.

Type H3 Dans la boucle cette forme, dont l'adsorption est illimitée au P_i/P^o extrêmes, les agrégats de particules plaquées constituent autant de pores fendus.

Type H4 La boucle de ce type est également dans la majorité des cas accompagnée par des pores étroits à fente, à la différence de l'isotherme de type I de microporosité. Il est possible d'observer une hystérèse à basse pression dans beaucoup de systèmes et surtout quand ils comprennent des micropores (lignes pointillées dans la figure 3), qui se prolonge aux plus faibles pressions envisageables. Un dégazage à des températures plus élevées de l'adsorbant est alors nécessaire pour évacuer la matière adsorbée résiduelle. Un tel comportement a pour origine le gonflement d'une structure poreuse irrégulière ou la pénétration irréversible de molécules au sein des entrées de pores présentant une taille équivalente à celle de la molécule d'adsorbat mais encore, éventuellement, à la suite de contacts chimiques irréversibles entre l'adsorbat et l'adsorbant.

1.2.6.4. Remplissage des pores de l'aire spécifique

Dans les matériaux poreux, un groupe de mécanismes se succèdent, chacun dominé par une pression relative particulière, comme l'indiquent le tableau et la figure ci-envers :

Tableau I.2.6 : Description des différents mécanismes de remplissage des pores de l'aire spécifique (Kuila and Prasad, 2013).

Intervalle de pressions relatives	Explication
$P/Po < 0.01$	La totalité des micropores éventuels sont comblés sous l'effet d'une interaction adsorbant-adsorbat améliorée. Les volumes adsorbés varient proportionnellement au nombre et à la taille des micropores contenus dans l'échantillon.
$0.05 < P/Po < 0.30$	La formation de couches multiples sur les parois des pores se produit initialement dans les mésopores et les macropores. La courbe de l'isotherme est assez nette, marquant le recouvrement complet de la monocouche de molécules d'adsorbat

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

arrivant à la surface des pores pour commencer à instaurer la couche multi-moléculaire (figure III.1.12). Ce système d'adsorption multicouche rend simplement mesurable la surface spécifique du matériau poreux, en raison du fait que cette surface est proportionnelle au volume de gaz adsorbé.

0.35 <P/Po <0.45 La fermeture forcée de la branche de désorption, dont l'isotherme se "rapproche" de l'isotherme N₂, paraît être aussi une particularité intéressante constatée sur beaucoup de modèles qui tient à un phénomène dit de "traction". Cette brusque cessation de l'hystérésis aux alentours de ce niveau précis de pression relative est due à l'effondrement du ménisque hémisphérique provoqué lors de l'évaporation capillaire en présence de pores ayant pour diamètre moins de 4 nm environ (Groen, Peffer et P'erez-Ram'irez, 2003). Dans ce cas, le ménisque s'effondre suite à une tension superficielle excessive par rapport à la résistance à la traction du liquide. Ainsi, la forme de l'isotherme est le reflet de cette "fermeture forcée", confirmant du même coup que les échantillons abritent formellement à leur surface de fins pores, d'un diamètre inférieur à 4 nm.

P/Po > 0.4 La condensation du gaz en phase liquide bulk a lieu dans les pores par le biais qui est convenu de dénommer "condensation capillaire". Une pression inférieure à la pression de vapeur saturée du gaz (P^o), tributaire du diamètre des pores, assure la condensation du gaz stocké dans ces derniers. Pour cette raison, la condensation du gaz dans les pores de dimensions variables s'effectuera à des pressions variées, de sorte à obtenir un aperçu de la configuration de la taille des pores dans l'échantillon.

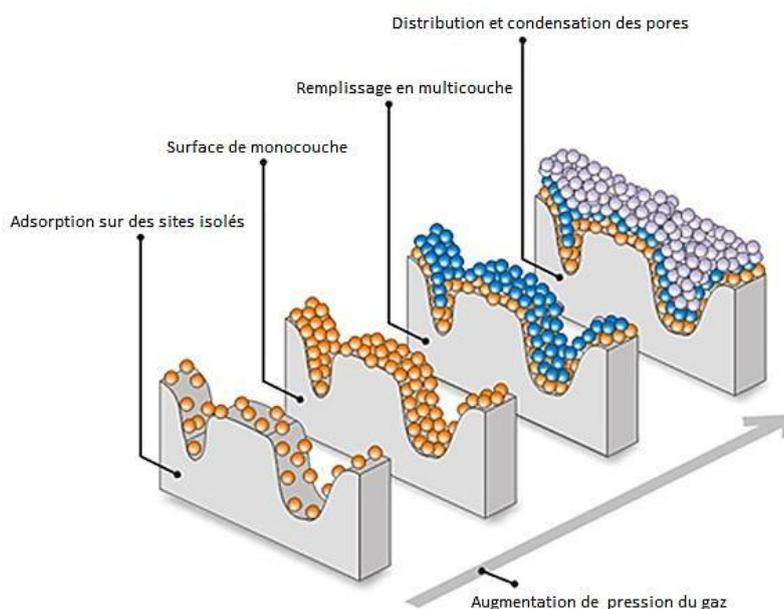


Figure I.2.11 : Représentation schématique du remplissage des pores de l'aire spécifique (Micromeritics Instrument Corporation, 2023).

I.2.7. Modélisation du processus d'adsorption

I.2.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'explication exacte des isothermes d'adsorption s'effectue en se servant d'équations mathématiques qui se rapportent aux hypothèses résultant d'une investigation expérimentale (Dąbrowski, 2001). Ces relations mathématiques sont connues par la modélisation des données d'équilibre d'adsorption, qui a pour objectif la prédiction de la capacité d'adsorption maximale, la visualisation des caractéristiques des adsorbants avant et après adsorption et aussi l'analyse de la dynamique moléculaire (Wang and Guo, 2020).

Au nombre des approches développées les plus fonctionnelles et usuelles pour la modélisation des données expérimentales en des isothermes d'adsorption qui sont rassemblées dans le tableau I.2.7.

Tableau I.2.7 : Modèles des isothermes d'adsorption (Foo and Hameed, 2010).

Isotherme	Equation non linéaire	Référence
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(Langmuir, 1916)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	(Sheindorf et al., 1981)
Dubinin–Radushkevich	$q_e = q_s \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	(Dubinin et Radushkevich, 1947)
Tempkin	$q_e = B \ln(AC_e)$	(Liu et Liu, 2008)

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

Hill	$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{nH}}{K_D + C_e^{nH}}$	(Hill, 1910)
Redlich–Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	(Redlich et Peterson, 1959)
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta S}}{1 + a_S C_e^{\beta S}}$	(Sips, 1948)
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	(Toth, 1971)
BET	$q_e = \frac{q_S C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e / C_s)]}$	(Brunauer et al., 1938)

1.2.7.2. Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Pour aboutir à une compréhension pertinente des mécanismes d'adsorption à l'équilibre dans le domaine de traitement des eaux usées, il est primordial de contrôler certains facteurs tels que : la concentration et le temps de contact de l'adsorbat et donc une estimation de la vitesse et la capacité d'adsorption dans le cadre de l'étude de la cinétique du système examiné (Ho, 2006). Dans ce contexte, parmi les modèles cinétiques définissant l'ordre de réaction d'adsorption en fonction de la variation de la concentration de la solution au cours du temps ceux qui ont affichées dans le tableau I.2.8.

Tableau I.2.8 : Modèles cinétiques décrivant le processus d'adsorption (Ho et al., 2000).

Modèle cinétique	Equation non linéaire	Référence
Pseudo-premier-ordre	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	(Yuh-Shan, 2004)
Pseudo-second -ordre	$q_t = k \frac{q_e^2 t}{1 + q k t}$	(Ho et McKay, 1999)
Diffusion intra-particulaire	$q_t = k t^{1/2}$	(Qiu et al., 2009)

1.2.7.3. Modélisation de la thermodynamique d'adsorption

La thermodynamique du processus d'adsorption se diffère selon le type et les propriétés du matériau adsorbant. Les grandeurs thermodynamiques du système d'adsorption (enthalpie, énergie libre de Gibbs et entropie) sont déterminées pour le but de la caractérisation des adsorbants, l'adsorption des mélanges, l'équilibre enthalpique et l'adsorption calorimétrique (Myers, 2002). L'équation de Van't Hoff est appliquée pour l'estimation des valeurs des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption résumées dans le tableau I.2.9.

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

Tableau I.2.9 : Calcul des paramètres thermodynamique en utilisant les relations de Van't Hoff.

Grandeur	Equation	Signification
Relation de Van't Hoff.	$\frac{d \ln(K_d)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$	Cette relation est employée lorsqu'un équilibre thermodynamique est entretenu sur la fourchette de concentration dans le cas du processus d'adsorption totalement réversible (Salvestrini et al., 2014).
Constante d'équilibre (K_d)	$q_e = K_d C_e$ $\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$	l'équation d'adsorption d'Henry ou l'équation isotherme linéaire, Les valeurs de K _d ont été déterminés graphiquement soit à partir de l'ordonnée du tracé de ln(q _e /C _e) en fonction de q _e , soit à travers la pente à de q _e en fonction de C _e à des concentrations minimales. De plus, les valeurs d'entropie ΔS° et d'enthalpie ΔH° ont été déterminées à partir du graphique de ln K _d du en fonction de la température T (Salvestrini et al., 2014).
Energie libre (ΔG°)	$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d)$ $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	le phénomène d'adsorption est soit : spontané (ΔG° < 0) ou équilibré (ΔG° = 0). la capacité d'adsorption est dépendante de la température : une augmentation avec la température implique une adsorption endothermique (ΔH° > 0), dans le cas contraire s'il y a une diminution avec la température, l'adsorption est exothermique (ΔH° < 0). le système d'adsorption a soit un caractère aléatoire (ΔS° > 0) ou bien un caractère ordonné (ΔS° < 0) (Rathi and Kumar, 2021).

I.8. Classification des matériaux adsorbants pour le traitement des eaux contaminées

Le classement des matériaux adsorbants se trie en tenant compte de leur caractère naturel ou synthétisé, leurs ressources, compositions et structures chimiques (Crini et al., 2019) (tableau I.2.10), leur mode d'emploi conventionnel ou non conventionnel dans le domaine d'adsorption (figure I.2.12) (Crini, 2006, 2005 ; Crini et Badot 2007), mais également leurs applications et performances à l'échelle du laboratoire ou de l'industrie (Dąbrowski ; 2001) (tableau I.2.11).

Tableau I.2.10 : Exemples des adsorbants naturels et industriels (Crini et al., 2019).

Adsorbants	Exemples
Matériaux naturels	la sciure de bois, le bois, les argiles.
Matériaux naturels traités	le charbon actif, l'alumine active ou le gel de silice.
Matériaux manufacturés	les résines polymères, les zéolites ou les aluminosilicates
Déchets solides agricoles et sous-produits industriels	les noyaux de dattes, les cendres volantes ou les boues rouges.
Biosorbants	le chitosane, les champignons ou la biomasse bactérienne.

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

Tableau I.2.11 : Principaux types d'adsorbants industriels (Dąbrowski, 2001).

Adsorbants au carbone	Adsorbants minéraux	Autres adsorbants
Charbons activés	Gels de silice	Polymères synthétiques
Fibres de charbon actif	Alumine activée	Adsorbants composites (carbones minéraux)
Tamis moléculaire de carbone	Zéolites	Adsorbants mixtes
Matériaux carbonés	Minéraux argileux	
	Nanomatériaux inorganiques	

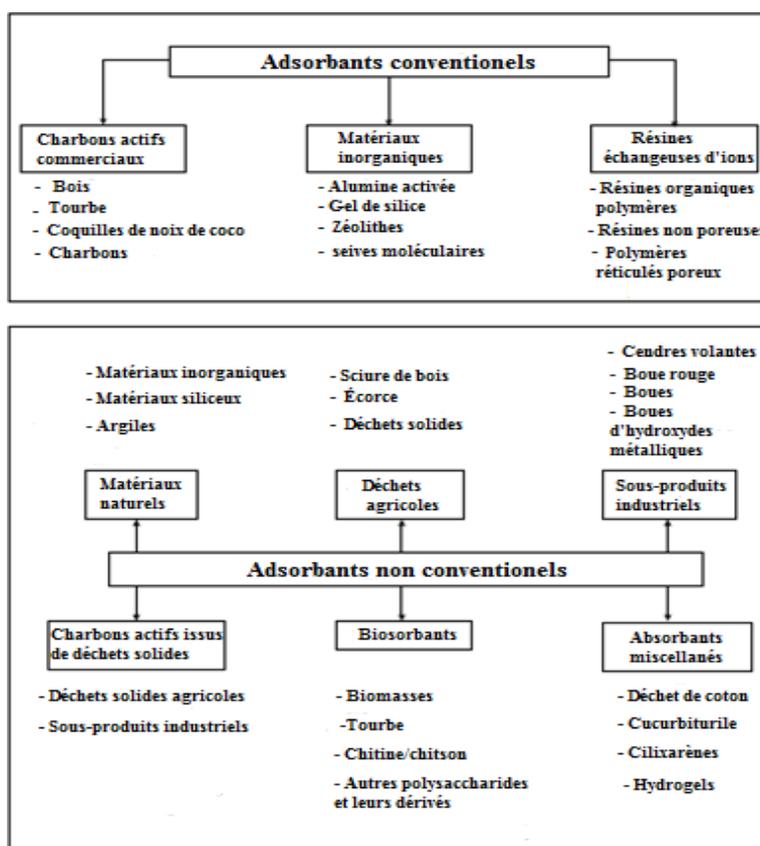


Figure I.2.12 : Adsorbants conventionnels et non conventionnels pour l'élimination des polluants des eaux usées (Crini, 2005, 2006 ; Crini et Badot, 2007).

Néanmoins, ces adsorbants présentent des avantages et des limitations d'utilisation pour la séparation des polluants immergés dans les eaux usées (Crini and Lichtfouse, 2018), comme indiqué dans le tableau I.2.12.

Tableau I.2.12 : Principaux matériaux commerciaux, conventionnels pour la décontamination des eaux via processus d'adsorption (Crini and Lichtfouse, 2018).

Adsorbant	Avantage	Limitation
Charbons activés	Grande efficacité dans l'application industrielle	Coût la matière première du charbon

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

Charbons activés à partir de déchets solides	Sources alternatives potentielles, peu onéreuses et réutilisables de charbons actifs commerciaux.	Perte de carbone au cours de réactivation
Sable	Large utilisation dans la technique de filtration pour le traitement de grandes quantités d'eau potable.	Nécessité de nettoyage (toutes les 24-72 h) en raison de bouchage des filtres après utilisation. Frais de construction selon types de filtres et d'énergie (régénération).
Alumine activée Zéolites	Disponibilité dans le marché Très commercialisées avec un bon coût	Coût élevé de l'adsorbant Variation des performances d'adsorption selon la composition des matériaux bruts.
Silice	Très courant surtout sous forme de granulés	Coût élevé de l'adsorbant
Argiles minéraux	Abondance dans la nature et faible coût, diversité de ressource et classe des matériaux bruts. Stabilité chimique et mécanique. Efficacité d'adsorption pour les polluants organiques (colorants...)	Faible efficacité pour les polluants ayant un caractère acide fort. Difficulté d'identification du mécanisme d'adsorption pour les argiles modifiés.
Biomasse	Efficacité intéressante concurrente Faible coût.	Traitement à vitesse lente Limitation du pH (algues)
Chitosan	Abondance, recyclable, biodégradable et écologique.	Non porosité du matériau
Adsorbants variés	Ressources durables (amidons, déchets de coton, cellulose).	Coût de préparation relativement élevé.

I.9. Adsorbants pour dépollution des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques comme polluants organiques

De multiples matériaux naturels (Tableau I.2.13) sont proposés comme adsorbants alternatifs aux adsorbants traditionnels pour le traitement des eaux chargées en contaminants pharmaceutiques comme des polluants organiques en vue de leur abandon et de leurs plusieurs aspects écologique et économique de préparation et d'application (Renita et al., 2017).

Tableau I.2.13 : Élimination de quelques polluants pharmaceutiques contenus dans l'eau par une diversité d'adsorbants.

Adsorbants	Produit pharmaceutique	Référence
Déchets végétaux	Paracétamol	(Villaescusa et al., 2011)
Charbon actif en poudre Boues d'épuration déshydratées	Paracétamol	(Ferchichi and Dhaouadi, 2016)

Partie 2 : Traitement des eaux usées par le processus d'adsorption

Sable aquifère		
Coque d'arachide	Paracétamol	(N'diaye et al., 2019)
Nanotubes de carbone	Paracétamol	(Aljeboree et al., 2022)
Montmorillonite modifiée	Paracétamol	(Vallova et al., 2022)
Argile modifiée dérivée de la kaolinite	Aspirine	(Nkwoada et al., 2022)
Boues activées	Sulfonamides	(Göbel et al., 2005)
Nanocomposite de chitosane	Dorzolamide	(Kyzas et al., 2014)
Déchets de café usagés	Tétracycline	(Ahsan et al., 2018)
Bois de vigne	Amoxicilline, Céphalexine, Tétracycline et Pénicilline G	(Pouretedal and Sadegh, 2014)
biochar, macro-algues et copeaux de bois	Diclofénac triméthoprim	(Li et al., 2019)
Coquille d'œuf	Produits pharmaceutiques	(Mutavdžić Pavlović et al., 2017)
déchets de tomates	Produits pharmaceutiques	(Mutavdžić Pavlović et al., 2021)

Références bibliographiques

- Ahsan, Md.A., Jabbari, V., Islam, Md.T., Kim, H., Hernandez-Viezcas, J.A., Lin, Y., Díaz-Moreno, C.A., Lopez, J., Gardea-Torresdey, J., Noveron, J.C., 2018. Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste. *J. Water Process Eng.* 25, 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.005>
- Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.* 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Ali, I., 2014. Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level. *Sep. Purif. Rev.* 43, 175–205. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.748671>
- Aljeboree, A.M., Alkaim, A.F., Izzat, S.E., Al-Nisour University College, Baghdad, Iraq,
- Kubaisy, M.M.R.A., Mohammed, B.M., Aldulaimi, A.K.O., Alkaim, A.F., 2022. Enhancement of Adsorption of Paracetamol Drug on Carbon Nanotubes concerning Wastewater Treatment. *Eng. Sci.* <https://doi.org/10.30919/es8d763>
- Bronner, G., Goss, K.-U., 2011. Sorption of Organic Chemicals to Soil Organic Matter: Influence of Soil Variability and pH Dependence. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1307–1312. <https://doi.org/10.1021/es102576e>
- Brunauer, S., 1945. *The Adsorption of Gases and Vapours*. Oxford University Press, Oxford.
- Calvet, R., 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, 83, 145–177.
- Crini G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. *Bioresour Technol* 97, 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Crini, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30, 38–70. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
- Crini, G., 2003. Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. *Bioresour. Technol.* 90, 193–198. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00111-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00111-1)
- Crini G., 2010. Wastewater treatment by sorption. In: Crini G, Badot PM (eds) *Sorption processes and pollution*, chap 2. PUFC, Besançon, pp 39–78.
- Crini, G., & Badot, P. M. (Eds.), 2010. *Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. Presses Univ. Franche-Comté, p 489.
- Crini G, Badot PM (eds), 2007. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. PUFC, Besançon, p 353.
- Crini, G., Lichtfouse, E. (Eds.), 2018. *Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design*, *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2>

- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L.D., Morin-Crini, N., 2019. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93 (1-3), 135–224.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere* 58, 1049–1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>
- Delle Site, A., 2001. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30 (1), 187–439.
- Dubinin, M. M., 1947. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* 55, 327-329.
- Dubinin M.M., 1966. Porous structure and adsorption properties of activated carbons. In: Walker PL (ed) *Chemistry and physics of carbon*, vol 2. Marcel Dekker, New York, pp 51– 120.
- Dubinin M.M., Radushkevich L.V., 1947. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* 55, 331–337.
- Ferchichi, M., Dhaouadi, H., 2016. Sorption of paracetamol onto biomaterials. *Water Sci. Technol.* 74, 287–294. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.218>
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Noll KE., 1997. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. *Sep Purif Technol*, 11, 69–78.
- Gadd, G. M., 1990. Biosorption. *Chemistry and Industry (London)*, 13, 421–426.
- Gadd, G.M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 13–28. <https://doi.org/10.1002/jctb.1999>
- Garnham G.W., 1997. The use of algae as metal biosorbents. In: Wase J, Forster C (eds) *Biosorbents for metal ions*, chapter 2. Taylor & Francis Ltd, London, pp 11–37.
- Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A., 1974a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 766–778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7)
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A., Giger, W., 2005. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3981–3989. <https://doi.org/10.1021/es048550a>
- Hill A.V., 1910. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves, *J. Physiol. (London)* 40, iv–vii.

- Ho, Y., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136, 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep. Purif. Methods* 29, 189–232. <https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- Jagadamma, S., Mayes, M.A., Phillips, J.R., 2012. Selective Sorption of Dissolved Organic Carbon Compounds by Temperate Soils. *PLoS ONE* 7, e50434. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0050434>
- Kuila, U., Prasad, M., 2013. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophys. Prospect.* 61, 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
- Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., Seredych, M., Bandosz, T.J., Deliyanni, E.A., 2014. Removal of dorzolamide from biomedical wastewaters with adsorption onto graphite oxide/poly(acrylic acid) grafted chitosan nanocomposite. *Bioresour. Technol.* 152, 399–406. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.046>
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Li, Y., Taggart, M.A., McKenzie, C., Zhang, Z., Lu, Y., Pap, S., Gibb, S., 2019. Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *J. Clean. Prod.* 227, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.081>
- Lima, E.C., Adebayo, M.A., Machado, F.M., 2015. In: Bergmann, C.P., Machado, F.M. (Eds.), Chapter 3- Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Springer, New York, pp. 33–69.
- Liu, Y., Liu, Y.-J., 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.* 61, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- Micromeritics Instrument Corporation, 2023. <https://www.micromeritics.com/particle-testing/tests-analytiques/analyse-des-pores/?lang=fr>. 2.8. Modélisation du processus d'adsorption
- Myers, A.L., 2002. Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE J.* 48, 145–160. <https://doi.org/10.1002/aic.690480115>
- Mutavdžić Pavlović, D., Ćurković, L., Macan, J., Žižek, K., 2017. Eggshell as a New Biosorbent for the Removal of Pharmaceuticals From Aqueous Solutions. *CLEAN - Soil Air Water* 45, 1700082. <https://doi.org/10.1002/clen.201700082>
- Mutavdžić Pavlović, D., Ćurković, L., Mandić, V., Macan, J., Šimić, I., Blažek, D., 2021. Removal of Pharmaceuticals from Water by Tomato Waste as Novel Promising Biosorbent: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. *Sustainability* 13, 11560. <https://doi.org/10.3390/su132111560>
- N'diaye, A.D., Bollahi, M.A., Kankou, M.S., 2019. Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent 10.

- Nkwoada, A.U., Alisa, C.D., Oguwike, M.M., Amaechi, I.A., 2022. Removal of Aspirin and Chloroquine from Aqueous Solution Using Organo-Clay Derived from Kaolinite. *J. Phys. Chem. Mater.* 11.
- Pouretedal, H.R., Sadegh, N., 2014. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J. Water Process Eng.* 1, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Qing-jian, Zhang, W., Zhang, Quan-xing, 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ.-Sci. A* 10, 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rathi, B.S., Kumar, P.S., 2021. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environ. Pollut.* 280, 116995. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>
- Redlich O., Peterson D.L., 1959. A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1026.
- Renita, A.A., Senthil Kumar, P., Srinivas, S., Priyadharshini, S., Karthika, M., 2017. A review on analytical methods and treatment techniques of pharmaceutical wastewater. *DESALINATION WATER Treat.* 87, 160–178. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21311>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Maurin, G., Llewellyn, P., 2014. Introduction, in: *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Elsevier, pp. 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>
- Salvestrini, S., Leone, V., Iovino, P., Canzano, S., Capasso, S., 2014. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *J. Chem. Thermodyn.* 68, 310–316.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 2003a. Sorption I: General introduction and sorption processes involving organic matter. In: Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D. (Eds.), *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, pp. 275–321.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 2003b. sorption III: sorption processes involving inorganic surfaces. In: Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D. (Eds.), *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, pp. 275–321.
- Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., 1981. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 136–142. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90056-4)
- Sing, K. S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Sips, R., 1948. On the Structure of a Catalyst Surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>

- Sophia A., C., Lima, E.C., 2018. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Toth J., 1971. State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- N'diaye, A.D., Bollahi, M.A., Kankou, M.S., 2019. Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent 10.
- Vallova, S., Plevova, E., Smutna, K., Sokolova, B., Vaculikova, L., Valovicova, V., Hundakova, M., Praus, P., 2022. Removal of analgesics from aqueous solutions onto montmorillonite KSF. *J. Therm. Anal. Calorim.* 147, 1973–1981. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10591-y>
- Vijayaraghavan K., Yun Y.S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol Adv* 26:266–291. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002>
- Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., Bazzicalupi, C., 2011. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination* 270, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.037>
- Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203–216. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00160-2)
- Volesky, B., Holan, Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11, 235–250. <https://doi.org/10.1021/bp00033a001>
- Wang, J., Guo, X., 2020. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Yuh-Shan, H., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>

I.3.1. Ressources et composition minérale des minéraux argileux

Selon les comités de nomenclature conjoints (JNC) de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et de la Clay Minerals Society (CMS), on appelle "argile" une substance de source naturelle constituée en grande partie de minéraux à grains fins qui, dans la plupart des cas, devient plastique à la teneur en eau suffisantes et deviendra dur une fois chauffé ou brûlé (Guggenheim, 1995).

Malgré le fait qu'il s'agisse d'un facteur primordial dans toutes les formulations de l'argile, il n'existe actuellement aucune limite supérieure reconnue pour la taille des particules.

Toutefois, plusieurs domaines d'études et professions ont historiquement établi une taille limite pour les granules. Selon Moore et Reynolds (1997) (Bergaya and Lagaly, 2006b), la limite de taille en géologie, sédimentologie et géoingénierie est typiquement établie à 4 μm e.s.d. (diamètre sphérique équivalent), cependant en science colloïdale, la valeur de 1 μm est largement reconnue. En fait, selon Weaver (1989), le mot "argile" ne devrait être retenu que pour décrire des matériaux dont la texture est plus fine que 4 μm .

Même si la plasticité soit un élément de la définition des JNC, quelques argiles non plastiques sont encore considérées comme de l'argile en vue de leur valorisation industrielle ultérieure. La plasticité ou "indice de plasticité" (IP) en ingénierie, est définie comme étant la variation de la teneur en eau entre les limites liquides et plastiques du matériau argileux. Un sol tend à gonfler quand il est trempé lorsque l'IP dépasse 25 %.

A la différence du terme "argile", le terme "argile minérale" dans de l'explication des JNC désigne une classe de phyllosilicates hydratés qui composent la division en petits germes des roches, sédiments et sols quel que soit sa taille, même si les substances minérales qui n'appartiennent pas au groupe des phyllosilicates, mais elles présentent la plasticité à l'argile et ont la aptitude de se dilater au chauffage, elles sont considérés également autant que minéraux argileux. Malgré cela, le terme "argile" est souvent substitué pour "l'argile minérale" dans la littérature, puisque le premier est plus simple et moins fastidieux (Bergaya and Lagaly, 2006b).

Le terme argile ne peut pas être employé pour décrire le sol car ce dernier est formé de mélange de de substances minérales (les argiles) et tous les éléments naturels à la surface de la Terre (la matière vivante qui est le siège des plantes), de composés organiques (humus), d'eau et d'air (figure I.3.1). Par conséquent, quelques catégories de sol présentent une forte plasticité et une fois séchés et cuits elles deviennent consolidées (Mukherjee, 2013).

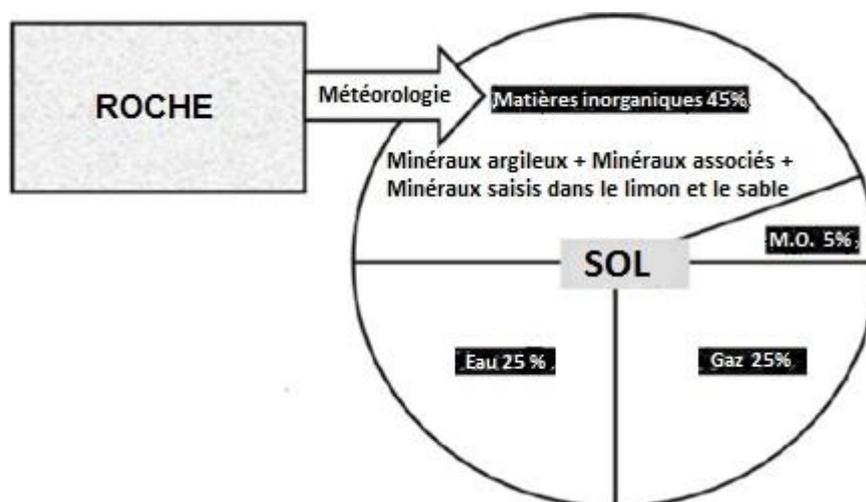


Figure I.3.1 : Schéma représentative de la composition du sol (des matières organiques et inorganiques, d'eau et des gaz) (Mukherjee, 2013).

Les grès sont des regroupements de grains minéraux et de pièces de roches résultant des produits désintégrés de la dégradation naturelle de tout type des roches. Ces roches sédimentaires peuvent être extrêmement changées leurs structures minéralogiques d'origine par désintégration, précipitation ou altération au sein du processus de la diagenèse, où les minéraux altérables peuvent être entièrement ou relativement éliminée ou apparue (Pettijohn, F.J., Potter, 1972). L'identification des matériaux argileux est souvent difficile en raison de la présence des minéraux accessoires non phyllosilicates comme des feldspaths, le quartz, les carbonates et les (hydr) oxydes de fer... (Brown, 1980) d'une part, et d'autre part la présence des substances non cristallins (amorphes) tels que les matières organiques comme des phases associées qui sont fréquemment consultés dans les fragments argileuses des sédiments (Dixon, J.B., Schulze, D.G. (Eds.), 2002). Celles-ci exigent des procédures de purification et séparation assez rigoureuses des différents types des argiles minérales desquels les bentonites, la montmorillonite, les kaolins, la palygorskite et la sépiolite ainsi que l'illite/smectite pour des usages industriels (figure I.3.2) (Bergaya and Lagaly, 2006b).

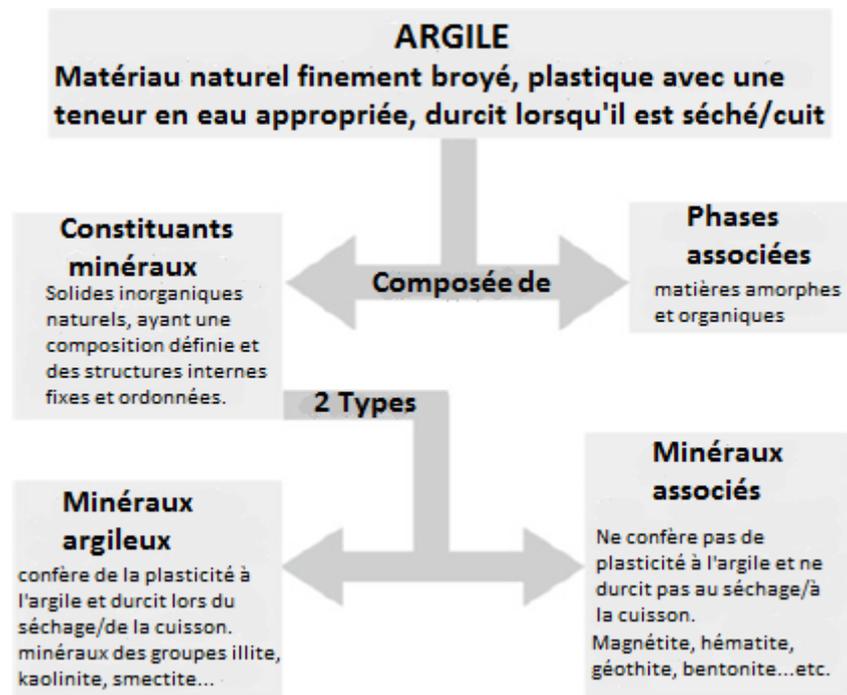


Figure I.3.2 : Schéma représentative de la composition des argiles (Mukherjee, 2013)

I.3.2. Classification et structure des minéraux argileux

Le classement des minéraux argileux se fait communément par de leur configuration de texture (modèle 1:1 ou TO, 2:1 ou TOT, et 2:1:1 ou TOTO) (Grim, 1962) ou encore en fonction des principaux ensembles, notamment la kaolinite, l'illite, le smectite, et la vermiculite... (Wilson, 2007).

I.3.2.1. Classification selon arrangement de couche et la charge intercouche

Les matériaux argileux de la famille des phyllosilicates hydratés comprennent essentiellement des couches de silicate tétraédriques (T) qui incluent : 4 atomes d'oxygène, alors que les couches d'hydroxyde d'aluminium octaédriques (O) comportent : 6 atomes d'oxygène d'où la répétition de cet agencement constitue le réseau cristallin.

Tous les sites des feuillets octaédriques sont remplis par des cations divalents, tandis que ceux des feuillets dioctaédriques sont occupés par cations trivalents, de ce fait un site sur trois est vacant (figure I.3.3) (Bergaya & Lagaly, 2006b).

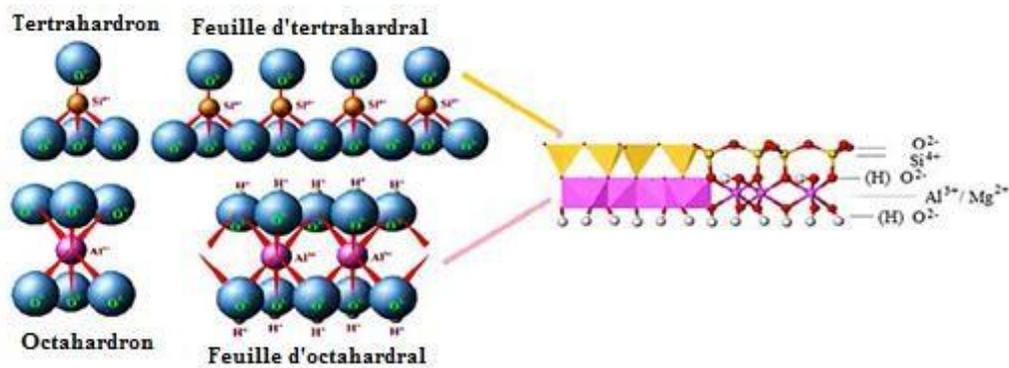
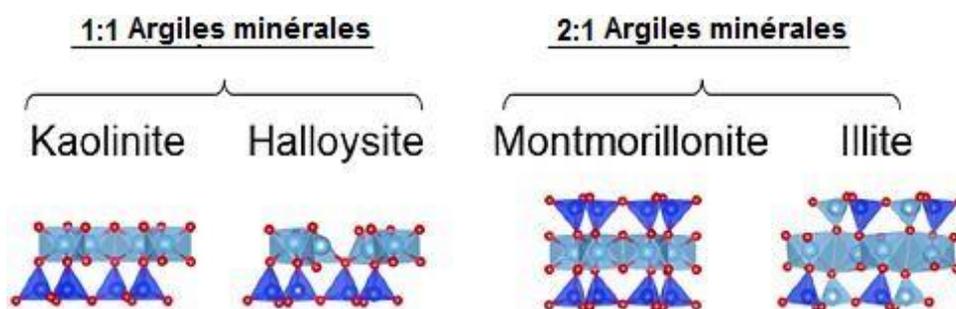


Figure I.3.3 : Illustration de la structure des intercouches des argiles minérales (Barakan and Aghazadeh, 2021).

Le bilan général des charges dans l'espace interfoliaire des couches tétraédriques et/ou octaédriques est influencé par le genre des substitutions isomorphes de même que $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ou $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ (Velde & Meunier, 2008). Le manque de charge positive au niveau de la couche est équilibré par nature avec des cations alcalins et alcalino-terreux monovalents Na^+ , K^+ ou divalents Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Le phénomène de gonflement des argiles minérales est régi par la quantité de la charge de la couche, une argile minérale tel que les smectites, est dite gonflante à cause de charges minimales intercouche, cependant, une argile minérale tels que l'illite et la vermiculite, est dite en principe non gonflante car elle porte des charges importantes (Dazas et al., 2015; Hensen and Smit, 2002).

La configuration des couches de motif argileux 1:1 est donnée par la combinaison d'une feuille tétraédrique et d'une feuille octaédrique. Alors que, la combinaison d'une feuille octaédrique prise en sandwich entre deux feuilles tétraédriques compose le motif argileux 2:1 (figure I.3.4). Cette variété de l'arrangement des feuilletts octaédrique et tétraédrique créent de plusieurs espèces dont les caractéristiques sont distinctes (Brigatti et al., 2013; Murray 2006a).



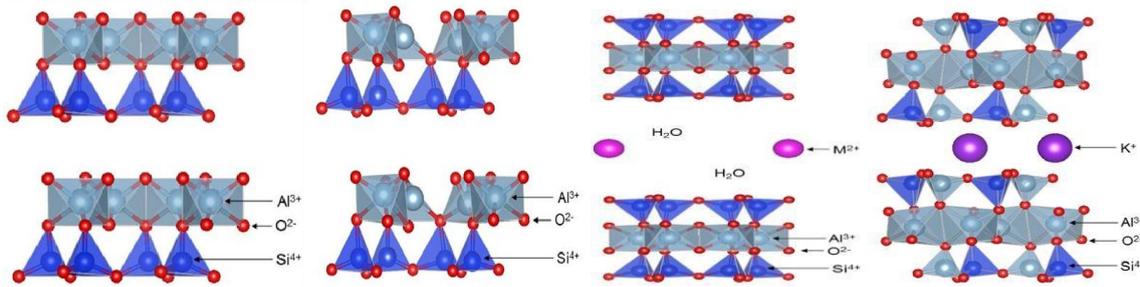


Figure I.3.4 : Illustration des structures distinctes des argiles minérales (Momma and Izumi, 2011).

I.3.2.2. Classification selon les catégories principales des argiles minérales

Comme mentionné précédemment, l'association distincte de feuillets tétraédriques et octaédriques donne la naissance des différents minéraux argileux à savoir, La kaolinite, La vermiculite, l'halloysite, les chlorites,..etc (comme illustre la figure I.3.5).

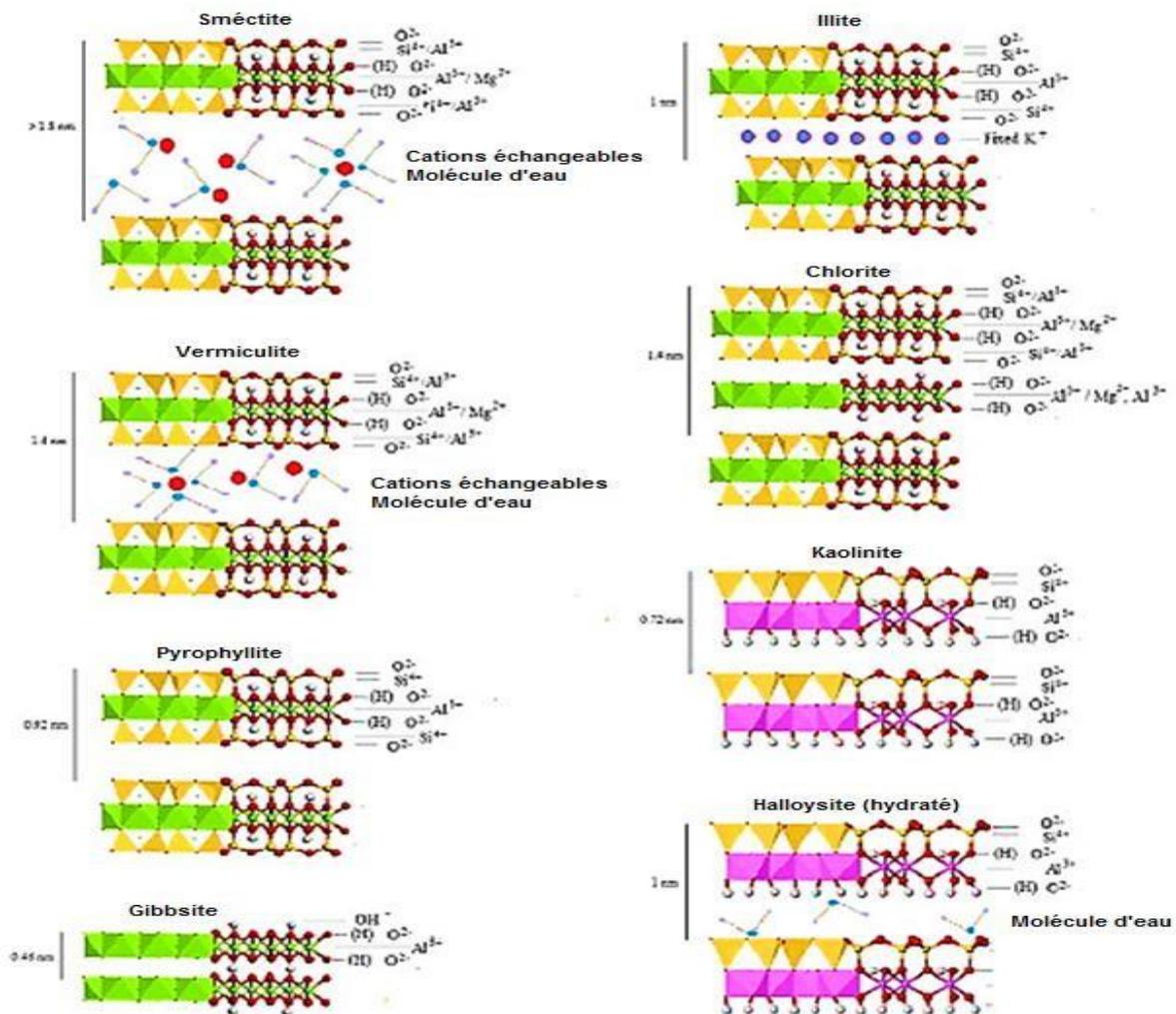


Figure I.3.5 : Schéma général de classification des argiles minérales (Schulze DG 2005 ; Barakan and Aghazadeh, 2021).

Chaque classe a une répartition de taille et la configuration des pores des phyllosilicates différentes et ceci renvoie à la disposition des particules (un assemblage de couches) ou des agrégats (un assemblage de particules) conduit à la création des pores inter-couches, inter-particules et inter-agrégats (figure I.3.6), qui se traduisent par la diversité de morphologies, telles que des plaques, des tubules, des lattes et des fibres (Bergaya and Lagaly, 2006b) (figure I.3.7).

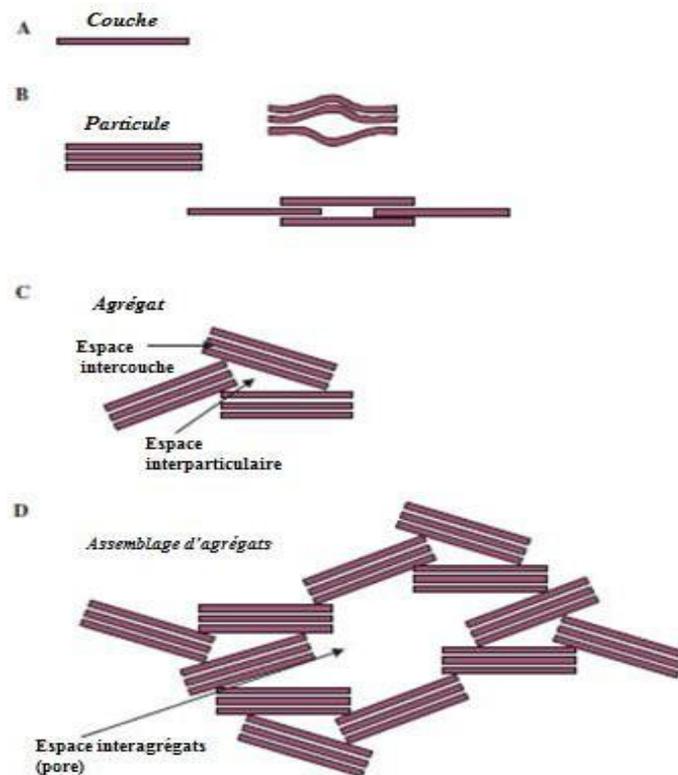


Figure I.3.6 : Diagramme représentatif de différentes formes des unités structurales internes des argiles minérales (Bergaya and Lagaly, 2006b).

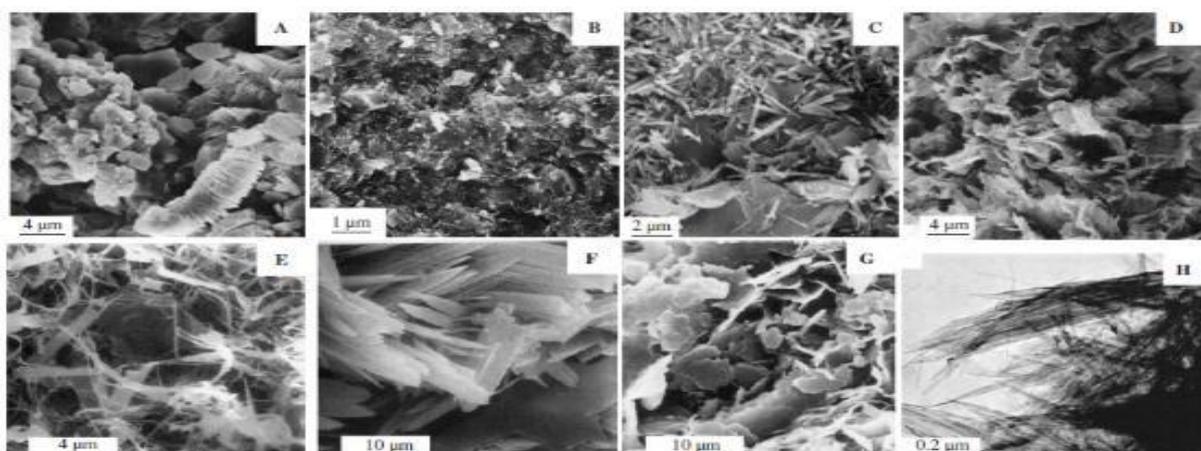


Figure I.3.7 : Carte représentative des diverses morphologies des argiles minérales (Bergaya and Lagaly, 2006b; Keller, 1983; Krekeler, 2004; Lanson et al., 2002; Lombardi, 1987).

I.3.3. Propriétés physico-chimiques de surface des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont souvent caractérisés par les propriétés physiques et chimiques suivantes :

- (1) le potentiel de gonflement traduit par la coopération entre l'argile minéral et eau (Rouse and Ferguson, 2007),
- (2) la capacité d'échange cationique (CEC) (Eslinger et Pevear 1988),
- (3) le caractère acide de l'argile (Aghazadeh et al., 2020)
- (4) la porosité des surfaces d'argile (Bourg et al. 2003),
- (5) la pénétrabilité des gaz (Mukherjee, 2013),
- (6) le critère de la diffusivité des ions (Pusch, 2006),
- (7) la taille des grains et la charge des unités structurales d'argile minérale interviennent dans les caractéristiques de la conductivité (Mukherjee, 2013).

Ces propriétés chimiques et physiques des argiles minérales sont affectées par divers critères, particulièrement :

- la composition minérale des couches,
- le type des cations intercouches permutables,
- le contenu et la teneur des minéraux accessoires,
- la coexistence de substances organiques et de sels dissouts,
- la répartition granulométrique (Brigatti et al., 2013; Murray, 2006a).

I.3.4. Modes d'activation de l'argile

De nombreuses des traitements chimiques et physiques sont établie à fin d'améliorer les propriétés de surface dans les structures des minéraux argileux en permettant ainsi d'augmenter leur capacité d'adsorption. Les traitements les plus reconnus dans la littérature sont regroupés dans la figure I.3.8.

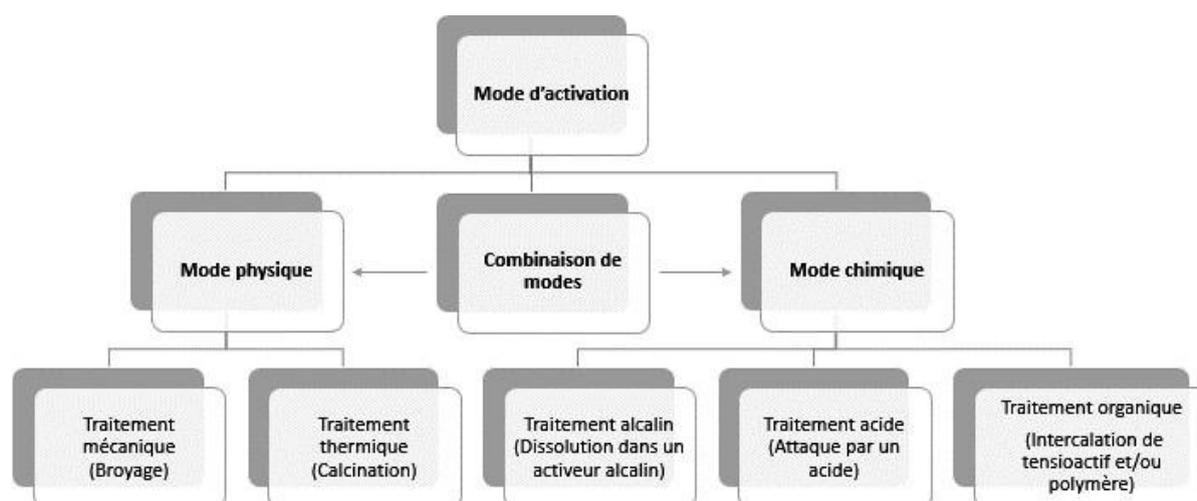


Figure I.3.8 : Hiérarchie de stratégie d'activation des minéraux argileux.

I.3.4.1. Mode physique

I.3.4.1.1. Activation mécanique

Le traitement mécanique proprement le broyage est établi au début des années 1980 par Koch et al. (Koch et al., 1983) sous l'expression " alliage mécanique ". Les industries de la métallurgie utilisent largement le broyage mécanique dans le but de mixer des matières minérales en vrac ou bien briser des pierres. Au cours du broyage mécanique le potentiel de plasticité d'argile est maintenu inchangé car les unités structurales ne se modifient pas (Zhang, 2004).

De même, la composition minéralogique des matériaux argileux poudrées est conservée ce qui indique que le processus mécanique n'engendre pas d'effets thermiques. Donc, le concassage mécanique consiste à réduire la taille granulométrique de l'argile minérale en produisant des agglomérats de faible cristallinité dont la surface spécifique est plus élevée induisant à une haute réactivité des argiles obtenues. Le fraisage est réalisé dans des broyeurs vibrants, broyeurs oscillants, broyeurs planétaires,..etc présente un bon résultat mécano-chimique par rapport aux broyeurs industriels et cela par le biais des forces de frottement exercées sur les particules (Aglietti et al., 1986). Dans ce contexte, la vitesse, le temps, l'environnement et le matériau du support de broyage, sont parmi les paramètres qui contrôlent la modification souhaitée des propriétés physico-chimiques des argiles minérales (Baláz et al., 2013; Tchadjie and Ekolu, 2018). La fragmentation permet aussi la diminution de la température de déshydroxylation pendant la calcination des groupes hydroxyle demeurants en raison du chauffage provoqué par le traitement mécanique (Frost et al., 2004, 2001; Miller, 1970; Vizcayno et al., 2005).

1.3.4.1.2. Activation thermique

Le traitement thermique c'est la calcination de l'argile minérale au four de laboratoire (Bojemueller et al., 2001) a commencé en 1951 (Sarikaya, 2000).

La modification thermique des argiles naturelles dépend de la température souvent entre 200°C-1000°C et la durée du chauffage généralement de 2 à 4 h en fonction du profil d'argile et ses spécifications (España et al., 2019).

Plusieurs changements de le format, la texture, la dimension, la granulométrie, le taux de porosité, l'amorphisation et la cristallisation de la structure de l'argile sont entraînés en chauffant à des températures requises (Alkan et al. 2008 ; Bergaya and Lagaly, 2006b; Bojemueller et al., 2001; Maqueda et al., 2013; Orolínová et al., 2012) (figure I.3.9).

Les matériaux argileux modifiés à la chaleur supportent trois niveaux de la transformation des unités structurelles qui sont les suivantes :

Le 1^{er} niveau : le processus de la déshydratation qui provoque une perte de masse due au séchage ou l'évaporation de l'eau physisorbée durant la calcination graduelle dans la gamme de température comprise entre 50 et 200°C (Ferrage et al., 2007), tandis que, la réduction de l'eau structurelle intervient dans le processus de la déhydroxylation au-delà de la température de la déshydratation. Ces deux transformations ont augmenté de façon cohérente la porosité et des surfaces exposées pour l'échange d'ions (Torres-Luna and Carriazo, 2019).

Le 2^{ème} niveau : le processus de la déhydroxylation s'effectue à des températures autour 500 et 750°C selon le type d'argile et l'occupation du feuillet octaédrique (Emmerich, 1999).

De plus, la décomposition et la transition de phases des oxydes minéraux se déroulent à ce stade dans la plage de température supérieure à celle de déhydroxylation (Mahanta et al., 2020).

L'exposition de la kaolinite à des températures entre 700 et 900 °C a augmenté significativement la surface, la porosité et la stabilité thermique en comparant avec la kaolinite brute, cette modification se traduit par une amélioration de la capacité d'adsorption des métaux lourds (Torres-Luna and Carriazo, 2019).

Le 3^{ème} niveau : l'effet réversible de chauffage et la recristallisation de la structure des minéraux argileux a lieu à des températures très élevées habituellement au-dessus de ~ 1000°C, cela a un impact considérable sur leur capacité d'échange cationique et leur surface spécifique et donc sur leur potentiel d'adsorption (Drizo et al., 1999; Machado et al., 2017).

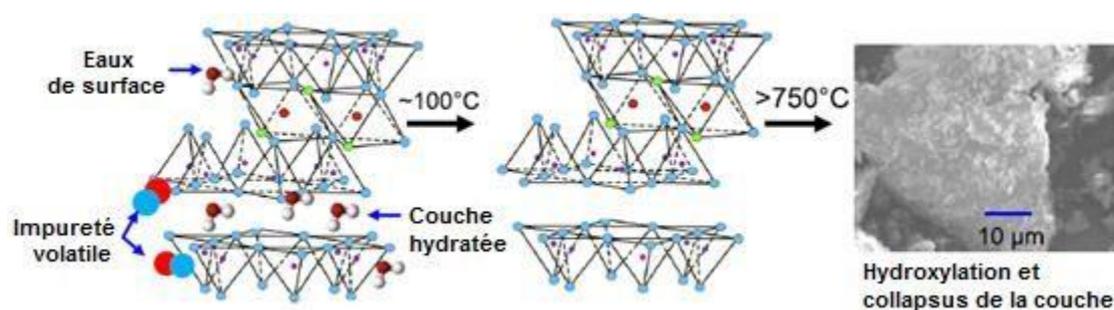


Figure I.3.9 : Représentation de l'effet du température sur la bentonite (España et al., 2019; Mandal et al., 2016; Nones et al., 2015).

L'utilisation du traitement thermique mène à une augmentation de la réactivité des argiles expliqué par le comportement désordonné des matériaux obtenus autrement dit que les argiles calcinées perte son caractère de cristallinité (Fernandez et al., 2011; He et al., 1995, 1994; Tironi et al., 2013) (figure I.3.10).

La qualité des argiles ainsi produites pendant la stratégie thermique est reliée à la complexité et l'existence des impuretés dans les ressources argileuses et éventuellement, les exigences relatives aux états de fonctionnement particuliers du processus de traitement thermique (Habert et al., 2009; Snellings et al., 2012).

A cet égard, il est à signaler que les températures parfaites de traitement sont difficilement estimées, par conséquent, des températures légères à modérés sont recommandées pour aboutir à des bonnes performances d'adsorption des argiles minérales.

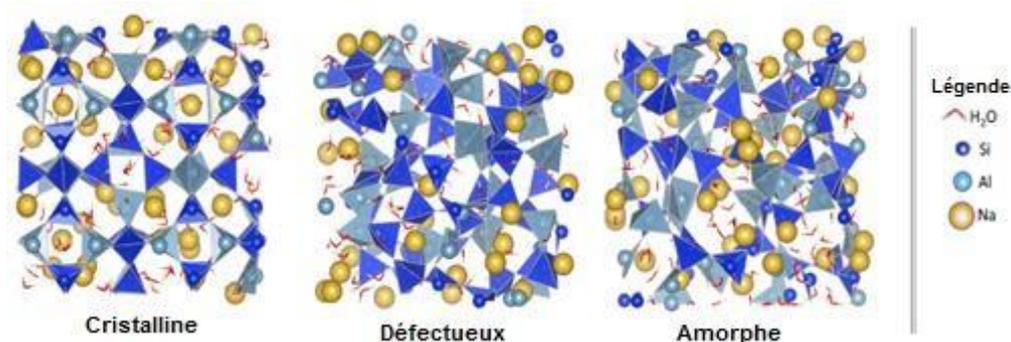


Figure I.3.10 : Représentation des modèles d'organisation des structures des argiles minérales (Lolli et al., 2018).

I.3.5.2 Mode chimique

I.3.5.2.1. Activation alcalin

Les aluminosilicates précurseurs ayant la propriété de dissolution élevée dans les milieux basiques peuvent se modifier par une lixiviation dans des solutions alcaline ou alcalino-terreuse à

forte concentration en formant des oligomères (monomères) d'aluminate et de silicate (Weng and Sagoe-Crentsil, 2007), la nucléation et le développement puis la polycondensation (Duxson et al., 2007) de ces substances donnent des agglomérats (polymères) inorganiques appelés “des systèmes alkaliactivés” des matériaux argileux pauvres en calcium. En effet, ces systèmes sont soit des zéolithes cristallines (Cundy and Cox, 2005), soit un gel d'hydrate d'aluminosilicate alcalin (N-A-S-H) connu sous le terme un géopolymère (Khalifa et al., 2020), inventé par Davidovits (Davidovits, 1989), d'où, l'abréviation chimique notifiée comme suit : N = Na₂O, A = Al₂O₃, S = SiO₂, H = H₂O, C = CaO (Taylor, 1997). L'emploi du NaOH et KOH comme source de cations Na⁺ et K⁺ est habituelle dans l'activation alcaline (Provis, 2009).

La zéolite a un aspect cristallin tandis que le géopolymère a un aspect amorphe ou amorphe-cristalline dite pseudo-zéolitique en raison de la présence de la fraction de zéolithe (figure I.3.11) et cela dépend de vitesse, de la température et la teneur en eau de réaction d'activation hydrothermale (Provis et al., 2005; Provis and van Deventer, 2007) (tableau I.3.1).

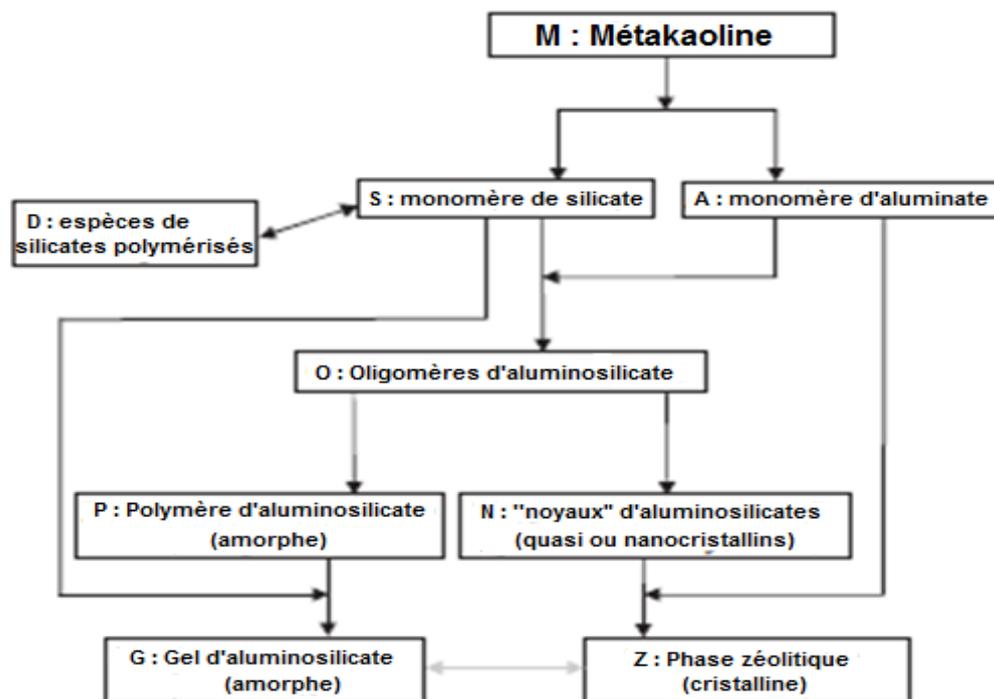


Figure I.3.11 : Organigramme représentatif des enchaînements de réactions de la géopolymérisation (Provis and van Deventer, 2007).

Tableau I.3.1 : Produits résultants par traitement hydrothermal des aluminosilicates solides à des températures et teneurs d'eau variées (Provis et al., 2005).

teneur en eau	Température	
	Faible	Elevée
Faible	Géopolymère (Cioffi et al., 2003; Van Jaarsveld et al., 1997)	Géopolymère (Bao et al., 2004) ou Zéolite (Walton et al., 2001)
Elevée	Gel d'aluminosilicate (Dutta et al., 1987)	Zéolite (Ciric, 1968; Davis et Lobo, 1992)

Le type et les caractéristiques de l'argile minérale produit par la réaction de l'activation dans le milieu alcalin sont repérés principalement par :

- Les concentrations des activateurs alcalins qui sont en relation proportionnelle avec le taux de dissolution des minéraux (Liew et al., 2016).
- Le choix de la solution alcaline, l'utilisation de la solution hydroxyde de sodium (NaOH) est préférable pour la dissolution des minéraux argileux (Xu and Van Deventer, 2000), et pour la production de la zéolithe par rapport au géopolymère (Fernández-Jiménez et al., 2006), cependant, la géopolymérisation est plus avantageux dans une solution de hydroxyde de potassium (KOH) (Yao et al., 2009) avec une haute résistance mécanique (Bondar et al., 2011; van Jaarsveld and van Deventer, 1999; Xu and Van Deventer, 2000).
- La nature du cation activateur qui agit sur la texture, la porosité du géopolymère et sa résistivité au traitement acide (Bakharev, 2005).
- la viscosité et le prix du l'actif alcalin (Provis, 2009).

1.3.5.2.2. Activation acide

Les propriétés physicochimiques de surface des argiles minérales peuvent se modifiés via l'activation par acide (Boudriche et al., 2011).

La stratégie de traitement par acide est connu depuis les années cinquante (Harward et Colman, 1954 ; Kerr, 1955; Low, 1955). Selon Amonette et al. (Amonette et al. 1994), comme le montre la figure I.3.12, le processus d'activation par acide comprend :

- 1- l'insertion de protons entre les interspaces structurelle l'argile.
- 2- la dissolution partielle des certains cations de la feuille octaédrique qui conduit à la destruction partielle de ces cristaux de silicate.

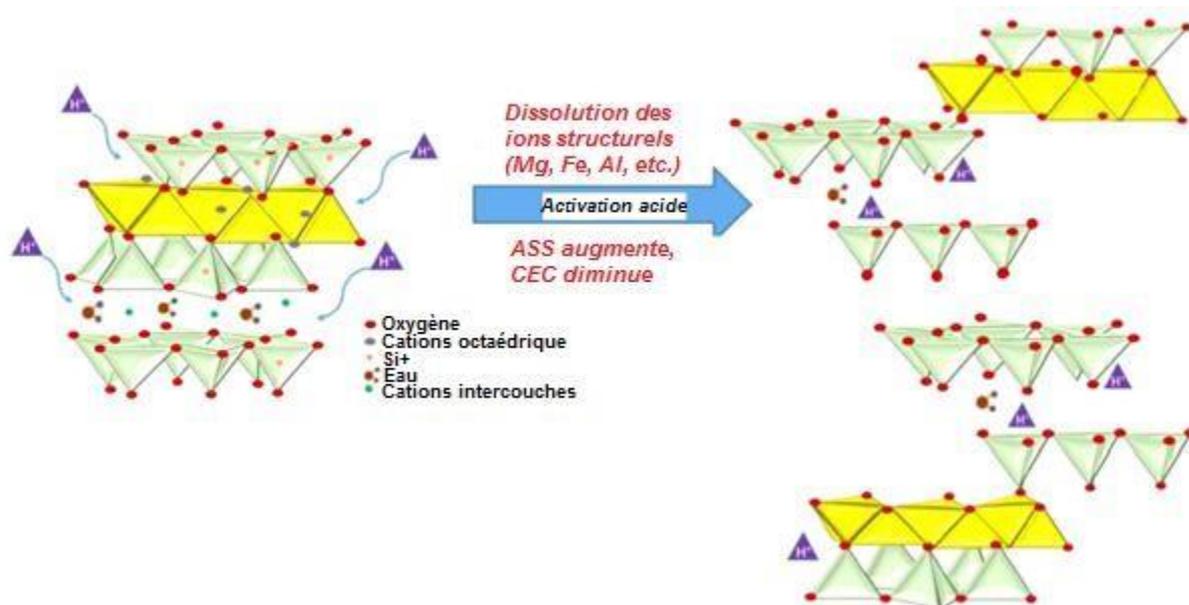


Figure I.3.12 : Schématisation de la structure d'argile modifiée par attaque acide (Chaari et al., 2021).

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le lavage des argiles par un acide tels que : la catégorie et la concentration, le cout et l'effet indésirable de l'acide employé (organique ou inorganique), par exemple, l'acide sulfurique (H_2SO_4) est conseillé plutôt qu'à l'acide chlorhydrique (HCl) (d'après Murray 2006a), et également, le temps et la température de réaction (Temuujin et al., 2006).

De nombreuse travaux ont examiné l'activation acide des minéraux argileux brutes, parmi les travaux réalisés ceux qui ont rassemblés dans le tableau I.3.2, la capacité d'échange cationique s'est réduite, alors que, la surface spécifique (N_2 - BET) de tous les matériaux traités est devenu plus élevées avec l'accroissement de la proportion selon la nature de l'acide utilisé (Christidis et al., 1997; Tomić et al., 2011)

Tableau I.3.2 : Comparaison du traitement acides de quelques minérales argiles (Thiebault, 2020).

Argile minérale	Activation acide	CEC cmol.kg-1	N2 SSA m2.g-1	Référence
Bentonite	Non traité	60	6	(Tomić et al., 2011)
	1,5M (H_2SO_4)	62	4	
	3M	52	120	
	4.5M	25	341	
	6M	14	387	
Bentonite	Non traité	104,4	59	(Christidis et al., 1997)
	1M (HCl)	88,0	79	
	2M	87,1	127	

Partie 3 : Matériaux argileux et modes d'activation

	3M	80,1	148	
	5M	73.4	166	
Montmorillonite	Non traité	80.2	38.03	(Kumar et al., 1995)
	1N (H ₂ SO ₄)	76.8	138.36	
	2N	77.0	189.84	
	3N	65.8	326.27	
	4N	67.2	347.74	
	5N	42.2	370.41	
	6N	34.2	370.36	
	7N	25.6	297.49	
	8N	23.1	377.10	
Palygorskite	Non traité	30.0	48.7	(Wang et al., 2007)
	2M (HCl)	14.4	192.9	
	4M	13.7	221.2	
	6M	13.6	224.3	
	8M	11.7	234.5	
	12M	9.9	267.5	

Cette élévation de surface spécifique est due à l'augmentation de nombre des pores et au déversement des cations minéraux échangeables (Al³⁺, Na⁺ et Ca²⁺) qui contribuent dans l'équilibre des charges des minéraux argileux (Komadel and Madejová, 2013; Steudel et al., 2009).

En revanche, une perte de la charge négative de l'unité structurale se produit lorsqu'il y a une forte protonation, celle-ci provoque la fuite cations échangeables octaédrique en modifiant l'acidité de surface des argiles minérales (Komadel, 2016; Krupskaya et al., 2019), comme il est indiqué dans la figure I.3.13 pour le cas de l'attaque acide de la sméctite (la montmorillonite).

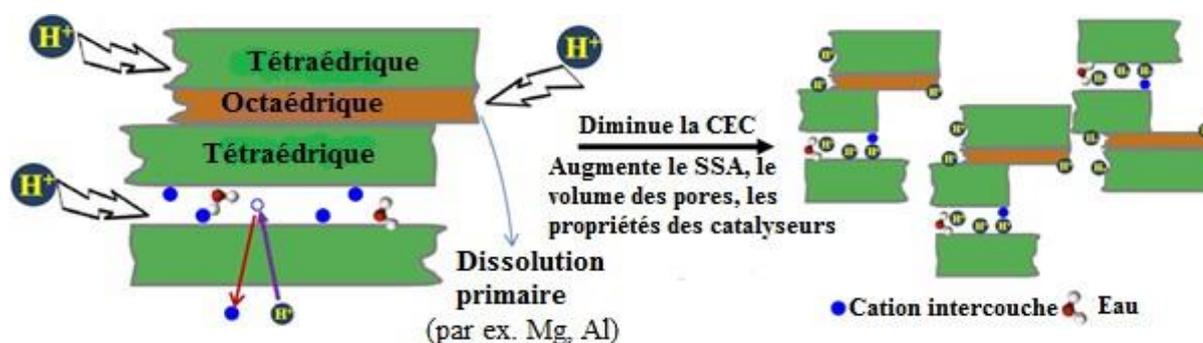


Figure I. 3.13 : Représentation de l'effet de l'activation acide sur la structure de la montmorillonite (España et al., 2019; Komadel and Madejová, 2013).

I.3.5.3. Activation organique

L'intercalation des composés organiques et des polymères dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux produit 'les organo-argiles', qui présente un intérêt de nombreuses études de recherche dotées pour des fins environnementales plus précisément dans la lutte contre la pollution de l'eau via le processus d'adsorption, parmi les méthodes utilisées pour l'intercalation efficace des matériaux argileux sont rapportées comme suit :

I.3.5.3.1. Argile modifié par tension actif

Les argiles minérales améliorées en adoptant des composés organiques polaires ou non polaire comme agents des surfaces nommé les tensioactifs, la dissolution de celles-ci dans l'eau donne la formation des agents cationiques, anioniques et non ioniques (Barakan and Aghazadeh, 2021). En raison de la stabilité thermique et chimique, les tensioactifs non ioniques ont pris l'attention de beaucoup de chercheurs (Deng et al., 2006; Shen, 2001) en comparant avec les tensioactifs cationiques (Krishna et al., 2001; Li, 1999; Shah et al., 2013; Thanos et al., 2012; Zohra et al., 2008) et anioniques (Gunawan et al., 2010; Nathaniel et al., 2011).

Les mécanismes d'intercalation de différent type des minéraux argileux se varient en fonction du modèle des molécules organiques. Les cations intercouches des minéraux argileux conçoivent des complexes avec les coordinateurs organiques (figure I.3.14), ces réactions minéralo-organiques peuvent modifier les spécifications de la surface de minéraux argileux, par exemple, les molécules organiques polaires ont l'attitude de capturer l'eau interstitiel des smectites et des vermiculites (Lagaly et al., 2006).

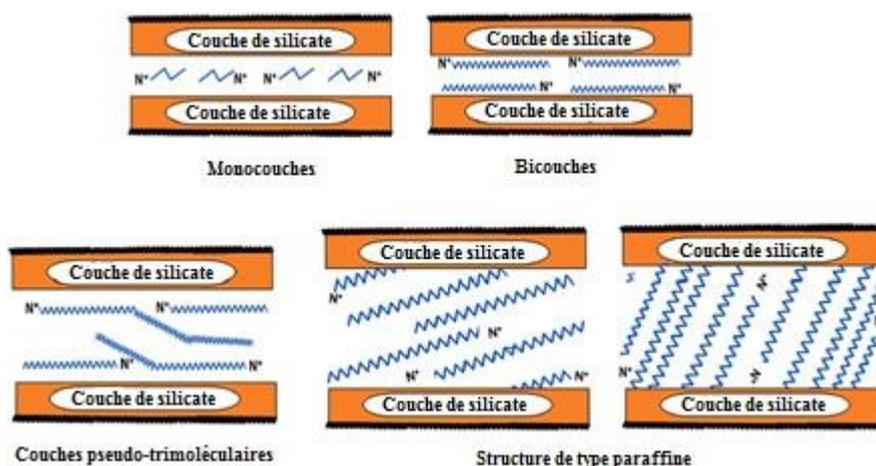


Figure I.3.14 : Arrangements des tentioactifs dans les couches internes des argiles minérales (Awad et al., 2019; Park et al., 2011).

I.3.5.3.2. Argile modifiée par des polymères

L'insertion des divers types de polymères primaires, secondaires, tertiaires, et quaternaires ainsi que les cations alkylammonium et alkylphosphonium (Sinha Ray and Okamoto, 2003) dans les couches structurales des argiles minérales 'polymère-argile' a l'avantage d'altérer significativement les caractéristiques de structure des argiles (Ding et al., 2006). Application de cette stratégie de modification dans le domaine de remédiation des eaux est très récente (Mukhopadhyay et al., 2020). Avant la synthèse de ces nanocomposites, un traitement organique des argiles naturelles est une étape indispensable, par exemple en employant des tensioactifs comme le montre la figure I.3.15, à cause de la faible réactivité de cette dernière avec les polymères à l'exception des polymères hydrophile (Han et al., 2019), après cela leurs surfaces posséderont un caractère organophile (Barakan and Aghazadeh, 2021). Au cours de la réaction de polymérisation, la génération d'assemblages mono- ou biomoléculaires inter-espace des argiles minérales est liée à la densité de tassement, de la température et de la longueur de la chaîne alkyle (Sinha Ray and Okamoto, 2003).

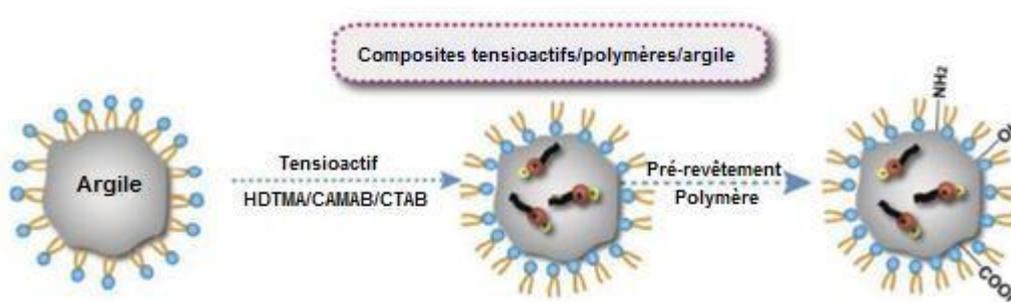


Figure I.3.15 : Schéma de synthèse de différents composites organo-argileux basés sur une modification combinée (Han et al., 2019).

I.3.6.4. Combinaison d'activation physico-chimique

Plusieurs études ont révélé la combinaison des trois routines d'activation mécanique, thermique et chimique est apparu très efficace pour la décontamination des eaux usées en enrichissant les propriétés structurales des argiles minérales en le mesurant avec celles des argiles non traitées ou même avec celles des argiles traitées séparément.

Le traitement mécano-chimique a concouru de manière indicative dans la simplicité de rétention de cadmium via le broyage à sec pendant 24 h de la smectite dioctaédrique (Bentolite qui est une montmorillonite) traitée chimiquement avec des solutions de CaCl_2 (Di Leo et al., 2019).

Le traitement thermochimique a également un effet clair sur le potentiel d'adsorption des argiles minérales se reflète dans : l'augmentation de la porosité, le contact adsorbat-adsorbant (Gonzalez et al., 1990; Rusmin et al., 2016; Toor and Eng, 2011), aussi que la surface spécifique (SSA) et de la capacité d'échange cationique (CEC) de la kaolinite (San Cristóbal et al., 2009; Suraj et al., 1998; Toor and Eng, 2011), et la palygorskite (Gonzalez et al., 1990 ; Rusmin et al., 2016) qui ont été activées par traitement thermique puis un traitement à l'acide.

De plus, la température de la déshydroxylation des minéraux argileux (500-800 °C) joue un rôle important dans l'accroissement de la solubilité en solution alcaline des phases amorphes à faiblement cristallines dérivées (Buchwald et al., 2009; Essaidi et al., 2014, 2013; Ferone et al., 2015, 2013; Kaps and Hohmann, 2010; Ruiz-Santaquiteria et al., 2013; Seiffarth et al., 2013).

Cette série d'activation dépend essentiellement de la température du traitement thermique qui prévient l'attaque alcaline ou acide.

Un autre exemple qui est la synthèse des matériaux microporeux à base des minéraux argileux intercalés en piliers "PILCM" (pillared interlayered clay mineral) autrement dit "pillaring". Le champ d'application est très étendu y compris le domaine de la catalyse (Bergaya et al., 2006a).

Les argiles pilées inorganique sont utilisées autant qu'un adsorbant et un tamis moléculaire. La pilarisation nécessite une argile accueil privilégié pour aboutir à une incorporation parfaite, cet argile comporte des bonnes propriétés de surface tels que les smectites (Vicente et al., 2013).

La préparation des PILCM est illustré dans la figure I.3.16, les argiles ont supporté l'échange de cations existants dans l'espace interfeuillet et les polyoxycations minérale contenus dans la solution du pilier et enfin le chauffage pour l'obtention d'une PILCM stable à travers déshydratation et déshydroxylation (Gil et al., 2000). Le pillard des minérales argileux résultent de la bonne maîtrise de certains paramètres opératoires : des cations métalliques à intercaler, de la nature de la matière première, la durée de vie, la température de calcination, la procédure de lavage et de séchage (Baloyi et al., 2018).

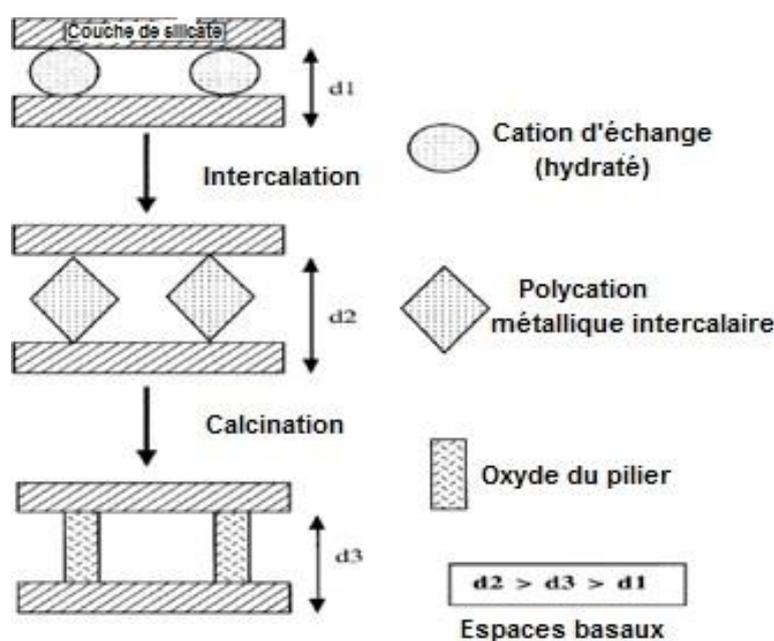


Figure I.3.16 : Schéma du procédé de pillage des argiles minérales (Gil et al., 2000).

Un progrès considérable des propriétés de structure des matériaux argileux est observé après la pilarisation surtout l'augmentation de la porosité, la surface spécifique, la stabilité thermique et mécanique (Kloprogge, 1998; Panasyugin et al., 2003) et encore l'acidité de surface en comparant avec d'autres produits argileux (Santhana Krishna Kumar et al., 2012; Thanos et al., 2012). Toute cette amélioration a encouragé l'application des argiles modifiées à l'aide de piliers dans le secteur de traitement des eaux par la méthode d'adsorption (Bhattacharyya and Gupta, 2008; Cooper et al., 2002; Humelnicu et al., 2015; Karamanis and Assimakopoulos, 2007; Mishra and Mahato, 2016; Yan et al., 2008).

L'activation chimique des argiles minérales est maintenue dans la plupart des cas par l'usage de la séquence de traitement mécanique et thermique (figure I.3.17). Prenant à titre d'exemple la réaction de géopolymérisation pour la fabrication de géopolymères. L'élaboration du gel C-S-H est basée sur les critères de choix de la technique et les conditions d'activation tels que la composition de l'argile naturelle, l'alcalinité de l'activateur, température de polymérisation, (Khater, 2012), et identiquement par la source, le degré de cristallinité et la granulométrie des carbonates additionnées lors de la géopolymérisation (Yip et al., 2008).

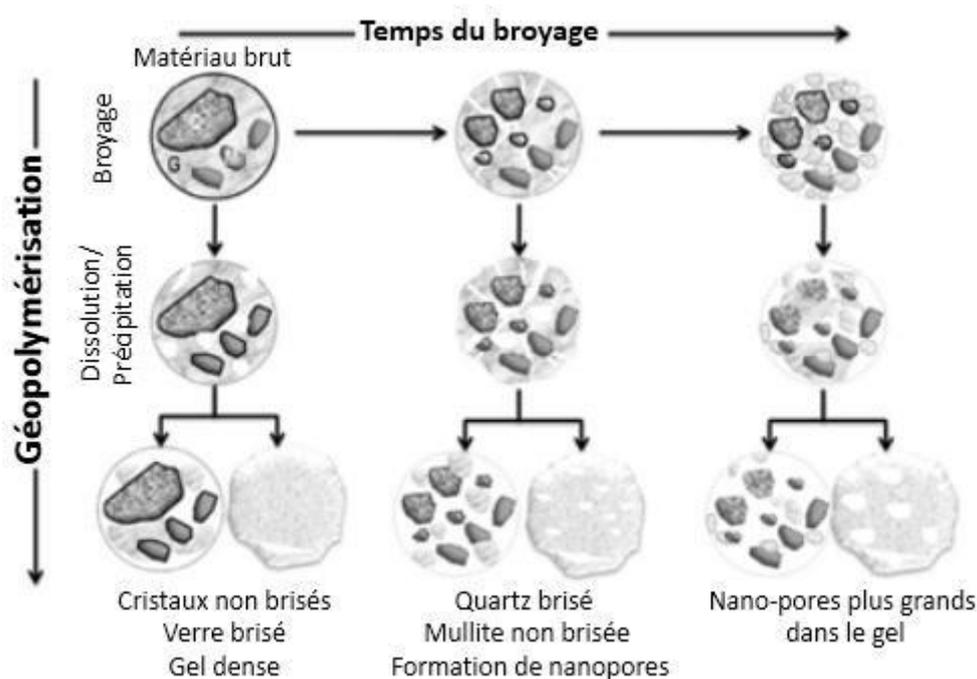


Figure I.3.17 : Représentation schématique du mécanisme de l'effet du broyage sur la réaction de géopolymérisation (Kumar et al., 2017).

I.3.7. Application des minéraux argileux naturels et modifiés dans la dépollution d'environnement aquatique

Les minéraux argileux à savoir la bentonite ou la montmorillonite (des groupes de smectite) sont des bons adsorbants grâce à ses caractéristiques appropriées de surface, de capacité d'échange cationique ainsi que de capacité d'adsorption (Dentel et al., 1995; Yang et al., 2014).

Les minéraux argileux permettent une adsorption efficace pour la fixation de différents polluants nocifs immergés dans le milieu aquatique prévenant des diverses industries chimiques, parmi lesquels, les colorants synthétiques, les pesticides, les produits pharmaceutiques et des soins personnelle à base des molécules organiques (Buruga et al., 2019), aussi que les composés inorganiques de métaux lourds (Pb, Cd, Cr, Cu, Co, Mn, Ni et Sn) issus des exploitations minières... (Nagajyoti et al., 2010), de même les biomolécules tels que les protéines et les acides nucléiques...(Biondi et al., 2007; Cai et al., 2008; Wu et al., 2012) résultant de l'activité biologiques des micro-organismes naturelles (Cai et al., 2006; Franchi and Gallori, 2004; Pietramellara et al., 2007; Recorbet et al., 1993; Vettori et al., 1996 ; Widmer et al, 1996 ;Yu et al., 2013) et également, les virus (Lund and Nissen, 1986), et les différentes classes de bactéries (Madsen and Schlundt, 1989).

Par la suite, la diversité de composés toxiques exige des stratégies de modification précises et convenables aux des groupes fonctionnels spécifiques sur les minéraux argileux pour augmenter la performance de processus d'adsorption spécialement dans le domaine de contrôle de la pollution des eaux usées comme le démontre le tableau I.3.3 :

Tableau I.3.3: Expertise des minéraux argileux pour la lutte contre la pollution (Yuan et al., 2013).

Polluant	Situation	Prétraitements Exigés	propriété pertinente d'argile minérale
Métaux lourds et cations simples	Actuel, majoritairement passif, utilisation dans les sols, les revêtements	Principalement aucune, certaines modification organiques et inorganiques	Charge, SSA, groupes réactifs de la surface
Cations organique et biologique	Potentiel pour l'eau et les eaux usées, le contrôle des pesticides	En général, aucun hormis la saturation des cations	Charge, SSA, intercouche
molécules organiques non-ionique	Efficace, pour la purification de l'eau et des eaux usées ; possibilité de contrôle des pesticides, sacs poubelles	Saturation des cations, modification organique ou inorganique	Charge, SSA, intercouche
Anions	Réalisé, pour l'eau et des eaux usées, éventuel contrôle de pesticides et de lessivage des nutriments	Modification organique adapté	Charge, groupes réactifs de la surface

Néanmoins, la compréhension des différents mécanismes d'interaction des argiles minérales modifiées par les divergentes voies de traitement et les polluants minérales, organiques et biologiques étudiées par plusieurs chercheurs restent difficiles et compliquées, en outre, le facteur coût impose forcément le type d'activation des argiles minérale à réaliser (Yuan et al., 2013).

I.3.8. Utilisation des argiles minérales pour l'adsorption des produits pharmaceutiques

Depuis plusieurs des décennies déjà, le premier matériau adsorbant est le charbon actif. L'utilisation de ce matériau classique était très répandue pour la fixation des différentes substances organiques et inorganiques en raison de sa haute capacité d'adsorption. Le seul

Partie 3 : Matériaux argileux et modes d'activation

désagrément de cet adsorbant c'est bien le cout élevé par rapport aux adsorbants minérales comme la montmorillonite ou la kaolinite.

Les argiles minérales constituent des adsorbants alternatifs au charbon actif dans le domaine de la dépollution des eaux usées en vue des propriétés de leurs structures incomparable qui sont à la fois multiples et modifiables, lesquels ouvrent la voie à une vaste palette de réalisations concrètes à intérêt économique. De plus, ces matériaux ont de grandes richesses naturelles représentant une de meilleures qualités d'adsorption et d'échange d'ions et un comportement conforme à la préservation de l'environnement (Chang et al., 2019). Parmi les nombreuses études consacrées pour la remédiation des eaux usées polluées par des contaminants pharmaceutiques celle qui sont citées dans le tableau I.3.5.

Tableau I.3.4 : Application des argiles minérales pour l'adsorption des produits pharmaceutiques.

Produits pharmaceutiques	Argile minérale comme base d'adsorbant	Référence
Paracétamol	Sépiolite	(Gómez-Avilés et al., 2021)
Diclofénac	Montmorillonite	(Lozano-Morales, et al, 2018)
Amoxicilline	Bentonite	(Putra et al, 2009)
Ibuprofène	Bentonite Kaolinite	(Behera et al , 2012)
Ketoprofène	Montmorillonite Kaolinite Vermiculite	(Styszko et al, 2015)
Tétracycline	Halloysite	(Jiang et al, 2016)

Références bibliographiques

- Aghazadeh, V., Barakan, S., Bidari, E., 2020. Determination of surface protonation-deprotonation behavior, surface charge, and total surface site concentration for natural, pillared and porous nano bentonite heterostructure. *J. Mol. Struct.* 1204, 127570. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127570>
- Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M., Pereira, E., 1986. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects. *Int. J. Miner. Process.* 16, 125–133. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(86\)90079-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(86)90079-7)
- Akolekar, Deepak, Alan Chaffee, and Russell F. Howe., 1997. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites* 19, 5-6, 359-365.
- Alkan M, Kalay B, Doğan M, Demirbaş Ö., 2008. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. *J Hazard Mater* 153, 867–876
- Amonette, James E., Lucian W. Zelazny, and Robert J. Luxmoore. Quantitative methods in soil mineralogy: proceedings of a symposium sponsored by Division S-9 of the Soil Science Society of America: the symposium was held in San Antonio, Texas on October 23-24, 1990. Soil Science Society of America, 1994.
- Awad, A.M., Shaikh, S.M.R., Jalab, R., Gulied, M.H., Nasser, M.S., Benamor, A., Adham, S., 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
- Bakharev, T., 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cem. Concr. Res.* 35, 658–670. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.005>
- Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J.M., Delogu, F., Dutková, E., Gaffet, E., Gotor, F.J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., Wieczorek-Ciurowa, K., 2013. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* 42, 7571. <https://doi.org/10.1039/c3cs35468g>
- Baloyi, J., Ntho, T., Moma, J., 2018. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. *RSC Adv.* 8, 5197–5211. <https://doi.org/10.1039/C7RA12924F>
- Bao, Y., Kwan, S., Siemer, D.D., Grutzeck, M.W., 2004. Binders for radioactive waste forms made from pretreated calcined sodium bearing waste. *J. Mater. Sci.* 39, 481–488. <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000011502.85255.a8>
- Barakan, S., Aghazadeh, V., 2021. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 2572–2599. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10985-9>
- Behera, S. K., Oh, S. Y., & Park, H. S., 2012. Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9(1), 85-94. <https://doi.org/10.1007/s13762-011-0020-8>
- Bergaya, F., Aouad, A., Mandalia, T., 2006a. Chapter 7.5 Pillared Clays and Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 393–421. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01012-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01012-3)

- Bergaya, F., Lagaly, G., 2006b. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 1–18. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008. Adsorption of Fe(III), Co(II) and Ni(II) on ZrO–kaolinite and ZrO–montmorillonite surfaces in aqueous medium. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 317, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.037>
- Biondi, E., Branciamore, S., Fusi, L., Gago, S., Gallori, E., 2007. Catalytic activity of hammerhead ribozymes in a clay mineral environment: Implications for the RNA world. *Gene* 389, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.gene.2006.09.002>
- Bojemueller, E., Nennemann, A., Lagaly, G., 2001. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* 18, 277–284. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00027-8)
- Bondar, D., Lynsdale, C.J., Milestone, N.B., Hassani, N., Ramezani-pour, A.A., 2011. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cem. Concr. Compos.* 33, 251–260. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021>
- Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B., Balard, H., 2011. Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 392, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.031>
- Bourg IC, Bourg AC, Sposito G., 2003. Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *J Contam Hydrol* 61, 293–302
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., 2013. Structure and Mineralogy of Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 21–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>
- Buchwald, A., Hohmann, M., Posern, K., Brendler, E., 2009. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Appl. Clay Sci.* 46, 300–304. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.026>
- Buruga, K., Song, H., Shang, J., Bolan, N., Jagannathan, T.K., Kim, K.-H., 2019. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. *J. Hazard. Mater.* 379, 120584. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.067>
- Cai, P., Huang, Q., Li, M., Liang, W., 2008. Binding and degradation of DNA on montmorillonite coated by hydroxyl aluminum species. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 62, 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.10.016>
- Cai, P., Huang, Q.-Y., Zhang, X.-W., 2006. Interactions of DNA with Clay Minerals and Soil Colloidal Particles and Protection against Degradation by DNase. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2971–2976. <https://doi.org/10.1021/es0522985>
- Chaari, I., Medhioub, M., Jamoussi, F., Hamzaoui, A.H., 2021. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye : Characterization, adsorption study and activation mechanism. *J. Mol. Struct.* 1223, 128944. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944>

- Chang, P.-H., Li, Z., Jiang, W.-T., Sarkar, B., 2019. Clay minerals for pharmaceutical wastewater treatment, in: *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. Elsevier, pp. 167–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00011-6>
- Christidis, G.E., Scott, P.W., Dunham, A.C., 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl. Clay Sci.* 12, 329–347. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00017-3)
- Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L., 2003. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resour. Conserv. Recycl.* 40, 27–38. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(03\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(03)00023-5)
- Ciric, J., 1968. Kinetics of zeolite A crystallization. *J. Colloid Interface Sci.* 28, 315–324. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90135-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90135-5)
- Cooper, C., Jiang, J.-Q., Ouki, S., 2002. Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment: Heavy metal removal using modified clays. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 546–551. <https://doi.org/10.1002/jctb.614>
- Cundy, C.S., Cox, P.A., 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* 82, 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>
- Davidovits, J., 1989. Geopolymers and geopolymeric materials. *J. Therm. Anal.* 35, 429–441. <https://doi.org/10.1007/BF01904446>
- Davis, M.E., Lobo, R.F., 1992. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.* 4, 756–768. <https://doi.org/10.1021/cm00022a005>
- Deng, Y., Dixon, J.B., White, G.N., 2006. Bonding mechanisms and conformation of poly(ethylene oxide)-based surfactants in interlayer of smectite. *Colloid Polym. Sci.* 284, 347–356. <https://doi.org/10.1007/s00396-005-1388-0>
- Dentel, S.K., Bottero, J.Y., Khatib, K., Demougeot, H., Duguet, J.P., Anselme, C., 1995. Sorption of tannic acid, phenol, and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays. *Water Res.* 29, 1273–1280. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00277-E](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00277-E)
- Di Leo, P., Pizzigallo, M.D.R., Ditaranto, N., Terzano, R., 2019. Cadmium decontamination through ball milling using an expandable clay mineral. *Appl. Clay Sci.* 182, 105256. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105256>
- Ding, Y., Guo, C., Dong, J.-Y., Wang, Z., 2006. Novel organic modification of montmorillonite in hydrocarbon solvent using ionic liquid-type surfactant for the preparation of polyolefin–clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 4314–4320. <https://doi.org/10.1002/app.24904>
- Dixon, J.B., Schulze, D.G. (Eds.), 2002. *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Drizo, A., Frost, C.A., Grace, J., Smith, K.A., 1999. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Res.* 33, 3595–3602. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00082-2)
- Dutta, P.K., Shieh, D.C., Puri, M., 1987. Raman spectroscopic study of the synthesis of zeolite Y. *J. Phys. Chem.* 91, 2332–2336. <https://doi.org/10.1021/j100293a025>

- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.* 42, 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Emmerich, K., 1999. Dehydroxylation Behavior of Heat-Treated and Steam-Treated Homoionic Cis-Vacant Montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 47, 591–604. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470506>
- Eslinger E, Pevear DR., 1988. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- España, V.A.A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., Naidu, R., 2019. Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environ. Technol. Innov.* 13, 383–397. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.005>
- Essaidi, N., Samet, B., Baklouti, S., Rossignol, S., 2014. Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.006>
- Essaidi, N., Samet, B., Baklouti, S., Rossignol, S., 2013. Effect of calcination temperature of Tunisian clays on the properties of geopolymers 7.
- Fernandez, R., Martirena, F., Scrivener, K.L., 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem. Concr. Res.* 41, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Criado, M., 2006. Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos. *Mater. Constr.* 56, 51–65. <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i281.92>
- Ferone, C., Colangelo, F., Cioffi, R., Montagnaro, F., Santoro, L., 2013. Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders. *Adv. Appl. Ceram.* 112, 184–189. <https://doi.org/10.1179/1743676112Y.0000000064>
- Ferone, C., Liguori, B., Capasso, I., Colangelo, F., Cioffi, R., Cappelletto, E., Di Maggio, R., 2015. Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. *Appl. Clay Sci.* 107, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.027>
- Ferrage, E., Kirk, C.A., Cressey, G., Cuadros, J., 2007. Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part I: Structure evolution. *Am. Mineral.* 92, 994–1006. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2396>
- Franchi, M., Gallori, E., 2004. Origin, Persistence and Biological Activity of Genetic Material in Prebiotic Habitats. *Orig. Life Evol. Biosph.* 34, 133–141. <https://doi.org/10.1023/B:ORIG.0000009834.81642.cb>
- Frost, R.L., Horváth, E., Makó, É., Kristóf, J., 2004. Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *J. Colloid Interface Sci.* 270, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.034>

- Frost, R.L., Makó, É., Kristóf, J., Horváth, E., Klopogge, J.T., 2001. Mechanochemical Treatment of Kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 239, 458–466. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7591>
- Gil, A., Gandía, L.M., Vicente, M.A., 2000. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catal. Rev.* 42, 145–212. <https://doi.org/10.1081/CR-100100261>
- Gómez-Avilés, A., Sellaoui, L., Badawi, M., Bonilla-Petriciolet, A., Bedia, J., Belver, C., 2021. Simultaneous adsorption of acetaminophen, diclofenac and tetracycline by organo-sepiolite: Experiments and statistical physics modelling. *Chem. Eng. J.* 404, 126601. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126601>
- Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, C.B.I., Mendioroz, S., Pajares, J.A., 1990. Structural and Textural Evolution under Thermal Treatment of Natural and Acid-Activated Al-Rich and Mg-Rich Palygorskites 14.
- Grim RE., 1962. *Applied clay mineralogy*: McGraw-Hill Book Co. Inc, New York, p 321 et le type des charges interlamellaires.
- Gunawan, N.S., Indraswati, N., Ju, Y.-H., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., Ismadji, S., 2010. Bentonites modified with anionic and cationic surfactants for bleaching of crude palm oil. *Appl. Clay Sci.* 47, 462–464. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.037>
- Habert, G., Choupay, N., Escadeillas, G., Guillaume, D., Montel, J.M., 2009. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Appl. Clay Sci.* 43, 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.009>
- Han, H., Rafiq, M.K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O., Li, X., 2019. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *J. Hazard. Mater.* 369, 780–796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>
- Harward ME, Coleman NT., 1954. Some properties of H-and Al-clays and exchange resins. *Soil Science* 78(3):163–88
- He, C., Makovicky, E., Osback, B., 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Appl. Clay Sci.* 9, 165–187. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)90018-3)
- He, C., Makovicky, E., Osbaeck, B., 1995a. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. *Appl. Clay Sci.* 9, 337–354.
- He, C., Osbaeck, B., Makovicky, E., 1995b. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cem. Concr. Res.* 25, 1691–1702. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00165-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00165-4)
- Humelnicu, D., Ignat, M., Sucheá, M., 2015. Evaluation of Adsorption Capacity of Montmorillonite and Aluminium-pillared Clay for Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺. *Acta Chim. Slov.* 947–957. <https://doi.org/10.17344/acsi.2014.1825>
- Jiang, W.-T., Chang, P.-H., Tsai, Y., & Li, Z., 2016. Halloysite nanotubes as a carrier for the uptake of selected pharmaceuticals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 220, 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.011>

- Kaps, C., Hohmann, M., 2010. Geopolymer Binders in Composite Cements and Ceramic-Like Materials. Presented at the Geopolymers and Geocements: Low Environmentally Impact Ceramic Materials, pp. 31–40. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.69.31>
- Karamanis, D., Assimakopoulos, P.A., 2007. Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions. *Water Res.* 41, 1897–1906. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.053>
- Kerr, G.T., 1955. Degradation of Hectorite by Hydrogen Ion. *Clays Clay Miner.* 4, 322–329. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1955.0040135>
- Khalifa, A.Z., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Heath, A., Patureau, P., Bernal, S.A., Marsh, A.T.M., 2020. Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cem. Concr. Res.* 132, 106050. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050>
- Khater, H.M., 2012. Effect of Calcium on Geopolymerization of Aluminosilicate Wastes. *J. Mater. Civ. Eng.* 24, 92–101. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000352](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000352)
- Kloprogge, J.T., 1998. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review 38.
- Koch, C.C., Cavin, O.B., McKamey, C.G., Scarbrough, J.O., 1983. Preparation of ‘amorphous’ Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.* 43, 1017–1019. <https://doi.org/10.1063/1.94213>
- Komadel, P., 2016. Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Appl. Clay Sci.* 131, 84–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>
- Komadel, P., Madejová, J., 2013. Acid Activation of Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 385–409. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00013-4>
- Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Jai Prakash, B.S., 2001. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Appl. Clay Sci.* 20, 65–71. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00039-4)
- Krupskaya, V., Novikova, L., Tyupina, E., Belousov, P., Dorzhieva, O., Zakusin, S., Kim, K., Roessner, F., Badetti, E., Brunelli, A., Belchinskaya, L., 2019. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Appl. Clay Sci.* 172, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.001>
- Kumar, P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G., 1995. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1440–1448. <https://doi.org/10.1021/ie00043a053>
- Kumar, S., Mucsi, G., Kristály, F., Pekker, P., 2017. Mechanical activation of fly ash and its influence on micro and nano-structural behaviour of resulting geopolymers. *Adv. Powder Technol.* 28, 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.11.027>
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dékány, I., 2006. Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interactions, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 309–377. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01010-X](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01010-X)
- Li, Z., 1999. Oxyanion Sorption and Surface Anion Exchange by Surfactant-Modified Clay Minerals. *J. Environ. Qual.* 28, 1457–1463. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800050010x>

- Liew, Y.-M., Heah, C.-Y., Mohd Mustafa, A.B., Kamarudin, H., 2016. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. *Prog. Mater. Sci.* 83, 595–629. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>
- Lolli, F., Manzano, H., Provis, J.L., Bignozzi, M.C., Masoero, E., 2018. Atomistic Simulations of Geopolymer Models: The Impact of Disorder on Structure and Mechanics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 22809–22820. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03873>
- Low, P.F., 1955. The Role of Aluminum in the Titration of Bentonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 19, 135–139. <https://doi.org/10.2136/sssaj1955.03615995001900020006x>
- Lozano-Morales, V., Gardi, I., Nir, S., & Undabeytia, T., 2018. Removal of pharmaceuticals from water by clay-cationic starch sorbents. *Journal of Cleaner Production*, 190, 703–711. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.174>
- Lund, E., Nissen, B., 1986. Low technology water purification by bentonite clay flocculation as performed in Sudanese villages. *Virological examinations. Water Res.* 20, 37–43. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90211-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90211-3)
- Machado, A.I., Dordio, A., Fragoso, R., Leitão, A.E., Duarte, E., 2017. Furosemide removal in constructed wetlands: Comparative efficiency of LECA and Cork granulates as support matrix. *J. Environ. Manage.* 203, 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.002>
- Madsen, M., Schlundt, J., 1989. Low technology water purification by bentonite clay flocculation as performed in sudanese villages: bacteriological examinations. *Water Res.* 23, 873–882. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90012-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90012-2)
- Mahanta, B., Ranjith, P.G., Vishal, V., Singh, T.N., 2020. Temperature-induced deformational responses and microstructural alteration of sandstone. *J. Pet. Sci. Eng.* 192, 107239. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107239>
- Mandal, A., Biswas, B., Sarkar, B., Patra, A.K., Naidu, R., 2016. Surface tailored organobentonite enhances bacterial proliferation and phenanthrene biodegradation under cadmium co-contamination. *Sci. Total Environ.* 550, 611–618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.164>
- Maqueda, C., dos Santos Afonso, M., Morillo, E., Torres Sánchez, R.M., Perez-Sayago, M., Undabeytia, T., 2013. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. *Appl. Clay Sci.* 72, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.017>
- Miller, J.G., 1970. Prototropy in Kaolinite During Percussive Grinding. *Clays Clay Miner.* 18, 313–323. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1970.0180603>
- Mishra, T., Mahato, D.K., 2016. A comparative study on enhanced arsenic(V) and arsenic(III) removal by iron oxide and manganese oxide pillared clays from ground water. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1224–1230. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.022>
- Mukherjee, S., 2013. Chemical Properties of Clay and Thermodynamic Aspects, in: *The Science of Clays*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 46–53. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9_4

- Mukhopadhyay, R., Bhaduri, D., Sarkar, B., Rusmin, R., Hou, D., Khanam, R., Sarkar, S., Kumar Biswas, J., Vithanage, M., Bhatnagar, A., Ok, Y.S., 2020. Clay–polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment. *J. Hazard. Mater.* 383, 121125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121125>
- Murray HH., 2006a. *Applied clay mineralogy : occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays vol 2.* Elsevier
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M., 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 8, 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Nathaniel, E., Kurniawan, A., Soeteredjo, F.E., Ismadji, S., 2011. Organo-bentonite for the adsorption of Pb(II) from aqueous solution: Temperature dependent parameters of several adsorption equations. *Desalination Water Treat.* 36, 280–288. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2572>
- Nones, Janaína, Nones, Jader, Riella, H.G., Poli, A., Trentin, A.G., Kuhnen, N.C., 2015. Thermal treatment of bentonite reduces aflatoxin b1 adsorption and affects stem cell death. *Mater. Sci. Eng. C* 55, 530–537. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.069>
- Orolínová, Z., Mockovčiaková, A., Dolinská, S., Briančin, J., 2012. Uticaj termičke obrade na bentonitska svojstva. *Arch. Tech. Sci.* 4, 49–56. <https://doi.org/10.5825/afts.2012.0407.0490>
- Panasyugin, A.S., Kitikova, N.V., Bondareva, G.V., Rat'ko, A.I., 2003. Adsorption and Structural Properties of Montmorillonite Pillared with Hydroxocomplexes of Iron and Rare-Earth Metals 65, 4.
- Park, Y., Ayoko, G.A., Frost, R.L., 2011. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* 354, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.068>
- Pettijohn, F.J., Potter, P.E., Siever, R., 1972. Chapter 2 Mineral and Chemical Composition. In: *Sand and Sandstone.* Springer Study Edition. Springer, New York, NY25-67. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-9974-6_2
- Pietramellara, G., Ascher, J., Ceccherini, M.T., Nannipieri, P., Wenderoth, D., 2007. Adsorption of pure and dirty bacterial DNA on clay minerals and their transformation frequency. *Biol. Fertil. Soils* 43, 731–739. <https://doi.org/10.1007/s00374-006-0156-8>
- Provis, J.L., 2009. Activating solution chemistry for geopolymers, in: *Geopolymers.* Elsevier, pp. 50–71. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.1.50>
- Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., 2005. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. *Chem. Mater.* 17, 3075–3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>
- Provis, J.L., van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chem. Eng. Sci.* 62, 2318–2329. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>
- Pusch, R., 2006. Chapter 6 Mechanical Properties of Clays and Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science.* Elsevier, pp. 247–260. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01006-8](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01006-8)

- Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., & Ismadji, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43(9), 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>
- Recorbet, G., Picard, C., Normand, P., Simonet, P., 1993. Kinetics of the Persistence of Chromosomal DNA from Genetically Engineered *Escherichia coli* Introduced into Soil. *APPL Env. MICROBIOL* 59, 6.
- Rouse, J.H., Ferguson, G.S., 2007. Does water swell the ordered domains in polyelectrolyte/clay multilayers? *Clays Clay Miner.* 55, 160–164. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550205>
- Ruiz-Santaquiteria, C., Fernández-Jiménez, A., Skibsted, J., Palomo, A., 2013. Clay reactivity: Production of alkali activated cements. *Appl. Clay Sci.* 73, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.012>
- Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., Naidu, R., 2016. Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Appl. Clay Sci.* 134, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.012>
- San Cristóbal, A.G., Castelló, R., Martín Luengo, M.A., Vizcayno, C., 2009. Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Mater. Res. Bull.* 44, 2103–2111. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.016>
- Santhana Krishna Kumar, A., Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N., 2012. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chem. Eng. J.* 211–212, 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.029>
- Sarikaya, Y., 2000. The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite. *Clays Clay Miner.* 48, 557–562. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480508>
- Schulze DG., 2005. *Clayminerals vol 1*. Elsevier Ltd., Purdue University, West Lafayette, IN, USA
- Seiffarth, T., Hohmann, M., Posern, K., Kaps, Ch., 2013. Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders. *Appl. Clay Sci.* 73, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.010>
- Shah, K.J., Mishra, M.K., Shukla, A.D., Imae, T., Shah, D.O., 2013. Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 407, 493–499. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.050>
- Shen, Y.-H., 2001. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989–995. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00564-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00564-6)
- Sinha Ray, S., Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- Snellings, R., Mertens, G., Elsen, J., 2012. Supplementary Cementitious Materials. *Rev. Mineral. Geochem.* 74, 211–278. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>

- Studel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G., Emmerich, K., 2009. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Appl. Clay Sci.* 44, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.002>
- Styszko, K., Nosek, K., Motak, M., & Bester, K., 2015. Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions. *Comptes Rendus Chimie*, 18(10), 1134–1142. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.05.015>
- Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M., 1998. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Appl. Clay Sci.* 13, 293–306. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00043-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00043-X)
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement chemistry*, 2nd ed. ed. T. Telford, London.
- Tchadjie, L.N., Ekolu, S.O., 2018. Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis. *J. Mater. Sci.* 53, 4709–4733. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1907-7>
- Temuujin, J., Senna, M., Jadambaa, T., Burmaa, D., Erdenechimeg, S., MacKenzie, K.J., 2006. Characterization and bleaching properties of acid-leached montmorillonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 688–693. <https://doi.org/10.1002/jctb.1469>
- Thanos, A.G., Katsou, E., Malamis, S., Psarras, K., Pavlatou, E.A., Haralambous, K.J., 2012. Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 211–212, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.086>
- Thiebault, T., 2020. Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: State of the art and future perspectives. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 50, 1451–1514. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1663065>
- Tironi, A., Trezza, M.A., Scian, A.N., Irassar, E.F., 2013. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cem. Concr. Compos.* 37, 319–327. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>
- Tomić, Z.P., Logar, V.P., Babic, B.M., Rogan, J.R., Makreski, P., 2011. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 82, 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.068>
- Toor, M.K., Eng, M., 2011. Enhancing adsorption capacity of Bentonite for dye removal: Physiochemical Modification and Characterization 209.
- Torres-Luna, J.A., Carriazo, J.G., 2019. Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay. *Solid State Sci.* 88, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.12.006>
- van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J., 1999. Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3932–3941. <https://doi.org/10.1021/ie980804b>
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lorenzen, L., 1997. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Miner. Eng.* 10, 659–669. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00046-0)

- Velde, B. B., & Meunier, A., 2008. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer Science & Business Media.
- Vettori, C., Paffetti, D., Pietramellara, G., Stotzky, G., Gallori, E., 1996. Amplification of bacterial DNA bound on clay minerals by the random amplified polymorphic DNA (RAPD) technique. *FEMS Microbiol. Ecol.* 20, 251–260. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1996.tb00323.x>
- Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F., 2013. Pillared Clays and Clay Minerals, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 523–557. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1>
- Vizcayno, C., Castelló, R., Ranz, I., Calvo, B., 2005. Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order. *Thermochim. Acta* 428, 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.012>
- Walton, R.I., Millange, F., O'Hare, D., Davies, A.T., Sankar, G., Catlow, C.R.A., 2001. An in Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction Study of the Hydrothermal Crystallization of Zeolite A. 1. Influence of Reaction Conditions and Transformation into Sodalite. *J. Phys. Chem. B* 105, 83–90. <https://doi.org/10.1021/jp002711p>
- Wang, W., Chen, H., Wang, A., 2007. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Sep. Purif. Technol.* 55, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.015>
- Weng, L., Sagoe-Crentsil, K., 2007. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I—Low Si/Al ratio systems. *J. Mater. Sci.* 42, 2997–3006. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0820-2>
- Widmer, F., Seidler, R.J., Watrud, L.S., 1996. Sensitive detection of transgenic plant marker gene persistence in soil microcosms. *Molecular Ecology* 5, 603–613.
- Wilson I., 2007. *Applied clay mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Clay Miner Soc
- Wu, L.M., Zhou, C.H., Keeling, J., Tong, D.S., Yu, W.H., 2012. Towards an understanding of the role of clay minerals in crude oil formation, migration and accumulation. *Earth-Sci. Rev.* 115, 373–386. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.10.001>
- Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 59, 247–266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- Yan, L., Shan, X., Wen, B., Owens, G., 2008. Adsorption of cadmium onto Al13-pillared acid-activated montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 156, 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.045>
- Yang, S., Gao, M., Luo, Z., 2014. Adsorption of 2-Naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers. *Chem. Eng. J.* 256, 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.004>
- Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., Chen, Y., 2009. Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochim. Acta* 493, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>

- Yip, C.K., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., 2008. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cem. Concr. Compos.* 30, 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004>
- Yu, W.H., Li, N., Tong, D.S., Zhou, C.H., Lin, C.X. (Cynthia), Xu, C.Y., 2013. Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review. *Appl. Clay Sci.* 80–81, 443–452. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.003>
- Yuan, G.D., Theng, B.K.G., Churchman, G.J., Gates, W.P., 2013. Clays and Clay Minerals for Pollution Control, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 587–644. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00021-4>
- Zhang, D.L., 2004. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Prog. Mater. Sci.* 49, 537–560. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00034-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00034-3)
- Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B., Zoubir, D., 2008. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chem. Eng. J.* 136, 295–305. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.086>

Conclusion

À l'heure actuelle, les produits émanant de l'industrie pharmaceutique pénètrent fréquemment et massivement dans les écosystèmes et les affectent ainsi que le biote et l'homme, sans que le règlement existant ne permette de maîtriser les rejets d'effluents pharmaceutiques non traités ou traités de manière incomplète. Face à la gravité croissante de la pollution générée par les effluents de l'industrie pharmaceutique, la nécessité d'un processus de traitement viable s'impose avec acuité afin de réduire autant que possible la menace qui pèse sur l'environnement et la santé à long terme.

Indéniablement, la présence de produits pharmaceutiques tels que les médicaments analgésiques et antipyrétiques dans les eaux usées dont le paracétamol est le médicament le plus consommé au monde, occupe sur le plan environnemental une place privilégiée qui requiert un intérêt particulier de son existence et de sa concentration étant plus importantes par rapport aux autres médicaments du même type, il est donc crucial de retirer cette substance des cours d'eau.

Ce chapitre a exposé plusieurs modèles de procédés servant à extraire le paracétamol de l'environnement aquatique, allant des procédés physicochimiques comme l'adsorption et la filtration sur membrane, qui sont appliqués à la dégradation du paracétamol, aux procédés biologiques comme la dégradation microbienne, le bioréacteur à membrane, la dégradation aérobie et anaérobie, sur lesquels la dégradation du paracétamol s'est concentrée dernièrement. Quant aux procédés physiques, consistant en la suppression du polluant sans sa dégradation, ils sont insuffisamment performants du point de vue de la suppression totale du paracétamol présent dans le milieu aquatique. Bien que rapides et efficaces dans le retrait du paracétamol, les procédés chimiques possèdent quelques inconvénients dus principalement à leurs frais opérationnels onéreux, les rendant indésirables comme mode d'épuration des eaux usées. Indépendamment du mode de dégradation, ces technologies étudiées coopèrent à traiter les eaux contaminées de manière efficiente et leurs avantages compensent habituellement leurs inconvénients, malgré cela le consensus autour du choix de la meilleure stratégie à adopter pour concilier les investissements requis et les performances attendues est encore loin de se concrétiser.

Chapitre I : Méthodologies d'adsorption pour l'élimination des produits pharmaceutiques via les matériaux argileux activés : vue d'ensemble des connaissances acquises

Grâce à leurs propriétés, les minéraux argileux font l'objet d'une large application pour l'assainissement des eaux usées, et l'élimination de produits chimiques organiques toxiques, d'antibiotiques et de produits pharmaceutiques via le processus d'adsorption, mieux adapté pour sa facilité d'utilisation, sa rentabilité, sa sélectivité. Pourtant ces minéraux argileux semblent représenter les meilleurs adsorbants, même si les différentes modifications (activation acide, traitement thermique, combinaison des deux, argile organo-modifiée et synthèse PILC) contribuent également au renforcement de la capacité, de l'adéquation et de la sélectivité du potentiel d'adsorption de l'argile.

Le présent chapitre est axé autour des méthodes de synthèse des argiles modifiées, soulignant leur importance ainsi que le développement de préparations d'argiles reposant sur les nanotechnologies et susceptibles de favoriser la réduction des pollutions. Quoi qu'il en soit, grâce aux progrès continus dans la conception des matériaux, la suppression du paracétamol faudrait également s'améliorer considérablement au moyen des techniques telles que l'adsorption.

Cette section consiste en un rapport bibliographique représentant de la littérature de base autour du sujet abordé dans ce travail, mais qui sera nécessaire à la réalisation de l'étude expérimentale détaillée dans les sections suivantes.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes expérimentales

Introduction

Le défi posé par à la communauté scientifique et aux exploitants de stations d'épuration des eaux réside dans la détection de produits pharmaceutiques dans les milieux naturels, incluant le paracétamol, qui a un aspect non biodégradable, afin de mettre au point les meilleures solutions d'élimination possibles. Par ailleurs, dans le domaine de la dépollution des substances organique et inorganique, des adsorbants parmi les plus anciens et les moins onéreux sont les argiles (Thiebault, 2020).

Ces matériaux, formés d'aluminosilicates hydratés de roches altérées, servent depuis toujours de barrières et de matériaux de protection. La recherche s'est concentrée sur les argiles naturelles et les minéraux argileux dans le cadre du remède aux contaminants pour leur accessibilité étendue dans les dépôts minéraux, leur coût peu élevé, leur faiblesse en termes de résistance aux chocs et sensibilité et leur caractère opaque (Churchman et al., 2006), de même que diverses caractéristiques physicochimiques fondamentales, notamment la densité de charge et la grande surface spécifique, rendent ces minéraux argileux propices à la remédiation économique de toute installation aqueuse contaminée (Aboudi Mana et al., 2017; Yuan et al., 2013). Toutefois, il arrive souvent de constater que le pouvoir d'adsorption et le rendement en termes de d'élimination des polluants, des minéraux argileux bruts ne satisfont pas au niveau d'hygiène exigé concernant les produits ou éléments en question. Il en résulte que diverses modifications structurelles et de surface peuvent être apportées aux argiles brutes afin de renforcer son affinité envers un type spécifique de polluant, ou sa capacité d'adsorption ou son efficacité de suppression des polluants. De nombreuses procédures ont été adoptées dans la conception des minéraux argileux, depuis des traitements physiques simples (broyage ou activation thermique) jusqu'à aux procédés plus complexes (ajout de molécules organiques, intégration d'espèces élémentaires à la structure ou encore déploiement de nanoparticules externes sur les surfaces) (Sarkar et al., 2019).

Au cours de ces dernières années, plusieurs recherches ont été menées sur les ressources argileuses activés par les alcalins en faveur de leur capacité à réduire l'impact sur l'environnement et à accroître la durabilité (Juenger et al., 2011; Provis, 2018; Van Deventer et al., 2010). Il est difficile en revanche de déterminer dans quelle mesure les conditions de traitement sont limitantes en cas du rassemblement des phases souhaitées à partir de tel ou tel type d'argile.

La préparation de l'argile minérale acidifiée se fait par le lavage avec des acides minéraux comme l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide chlorhydrique (HCl), en fonction de variables de réaction définies qui varient d'un type de minéral argileux à l'autre, telles que la concentration d'acide, la température et le temps de réaction (Sarkar et al., 2019).

La finalité du présent chapitre est de procéder à un examen systématique des changements dans les propriétés physico-chimiques et texturales du grès naturel algérien traité mécaniquement, thermiquement et chimiquement par lixiviation à la soude/l'acide sulfurique à différentes concentrations, ainsi que par des combinaisons de ces traitements. Un tel traitement est justifié par l'intérêt accru que suscite la découverte de nouvelles applications à base de ces argiles. Les modifications des propriétés physico-chimiques seront analysées au moyen de différentes techniques instrumentales comprenant : ATG-ATD, DRX, FTIR, FRX et MEB.

En effet, le choix du procédé d'adsorption vise à fixer au maximum la quantité de polluant sélectionné par l'occurrence le Paracétamol. De plus, le procédé de régénération vise à récupérer la plus grande quantité possible de polluants tout en préservant l'adsorbant étudié. En vue de définir la nature de l'interaction entre le paracétamol et le grès algérien naturel et modifié, des études cinétiques, isothermiques et thermodynamiques ont été menées.

Références bibliographiques

- Aboudi Mana, S.C., Hanafiah, M.M., Chowdhury, A.J.K., 2017. Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geol. Ecol. Landsc.* 1, 155–161. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>
- Churchman, G.J., Gates, W.P., Theng, B.K.G., Yuan, G., 2006. Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 625– 675. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01020-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01020-2)
- Juenger, M.C.G., Winnefeld, F., Provis, J.L., Ideker, J.H., 2011. Advances in alternative cementitious binders. *Cem. Concr. Res.* 41, 1232–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>
- Provis, J.L., 2018. Alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.* 114, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>
- Sarkar, B., Rusmin, R., Ugochukwu, U.C., Mukhopadhyay, R., Manjaiah, K.M., 2019. Modified clay minerals for environmental applications, in: *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. Elsevier, pp. 113–127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00003-7>
- Thiebault, T., 2020. Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: State of the art and future perspectives. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 50, 1451–1514. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1663065>
- Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., Brice, D.G., 2010. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. *Waste Biomass Valorization* 1, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9015-9>
- Yuan, G.D., Theng, B.K.G., Churchman, G.J., Gates, W.P., 2013. Clays and Clay Minerals for Pollution Control, in: *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 587–644. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00021-4>

II.1. Produits chimiques et méthodes d'analyse physico-chimique

II.1.1. Réactifs chimiques

Les produits chimiques et les réactifs : Grès algérien naturel, Paracétamol, HCl (35-38%), NaOH, H₂SO₄ (95%), BaCl₂ (comme indicateur de disparition des ions de SO⁻²), méthanol (98%), éthanol (98%), acétone (100%) et eau distillée.

II.1.2. Techniques d'analyse physico-chimiques

II.1.2.1. Thermogravimétrie et Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG-DSC)

Les changements induits par la température dans les propriétés physicochimiques et le comportement thermodynamique des particules des matériaux argileux préparés ont été analysés sur l'instrument TGA/DSC de NETZSCH. Les mesures ont été évaluées pour une quantité de 21.6 mg du gré brut en présence d'air atmosphérique, sur une gamme de température allant de 25 à 1000 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

II.1.2. 2. Détermination du Point de Zéro Charge (PZC)

Selon la méthode décrite par (Srivastava et al., 2006) le point de charge zéro du PZC des matériaux bruts et modifiés a été déterminée en mettant, dans des flacons identiques de 250 mL bien scellés, une quantité de 200 mg du matériau a été dans 50 mL d'une solution de NaCl 0.01M dont le pH initial a été préajusté entre 2 et 12 avec des solutions diluées de HCl 0.1N et du NaOH 0.1N. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation durant 48h pour atteindre l'équilibre. Les valeurs de pH initiales et finales ont été dûment enregistrées. L'estimation du pH_{PZC} repose sur la représentation graphique du tracé : $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ en fonction $\text{pH}_{\text{initial}}$, où la courbe portée croise la ligne relative au $\text{pH}_{\text{initial}}$.

II.1.2. 3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Une pastille composée de 2 mg d'échantillons du grès et de 400 mg de KBr pur. L'analyse a été effectuée sur un spectromètre IRFT Shimadzu 1240 (résolution 2 cm⁻¹). Les mesures spectrales ont été enregistrées entre 4000 et 400 cm⁻¹ permettent de spécifier les groupements fonctionnels des molécules vibrantes à la surface des matériaux argileux bruts et modifiés.

II.1.2. 4. Spectrométrie à Diffraction des Rayons X (DRX)

La structuration cristalline des matériaux préparés a été identifiée par un diffractomètre de rayons X de l'instrument Bruke D8 Advance (40 kV, 40 mA) en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($k = 0.1518 \text{ \AA}^\circ$) à une vitesse de $1.6 \text{ min}^{-1}/\text{pas}$ sur un intervalle angulaire de 5.0 à 90° avec un pas de 0.05° .

II.1.2. 5. Spectrométrie à Fluorescence de Rayons X (FRX)

La définition de l'origine géologique et la composition minéralogique d'une quantité homogène de 10 g des échantillons argileuses a été étudiée à l'aide d'un spectromètre X-RAYS ZETIUM, qui mettent en œuvre l'ionisation des atomes par le biais d'un faisceau énergétique de photons ciblés de rayons X primaires provoquant ainsi des collisions avec les électrons du matériau. Ce système fournit un spectre qualitatif et quantitatif des principaux éléments constitutifs des matériaux argileux.

II.1.2. 6. Microscopie Electronique à Balayage associée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX)

La forme morphologique de la surface des particules des adsorbants produites en phase solide ont été acquises et décrites à différents grossissements à l'aide d'un microscope Hitachi S4800, dont la tension d'accélération est de 15 kV , combiné à la microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) comme analyse élémentaire renseignant sur les phases minéralogiques des fragments individuels à partir de faibles quantités d'échantillons. Pour obtenir une visualisation correcte des images, les échantillons en poudre ont été disposés sur un ruban de carbone, afin de minimiser le risque d'effets de charge pendant l'analyse.

II.1.2. 7. Analyse de la surface spécifique et le volume des pores (BET)

La forme et la texture superficielle des particules est également déterminante dans le calcul de l'aire de contact spécifique car celle-ci est liée étroitement aux interactions des particules entre elles. Ainsi, pour une meilleure estimation de la superficie une quantité de 300 mg de la poudre du grès brut et traité a été analysée par le micromeritics Flex Version 6.02. D'où la façon la plus répandue de caractériser le profil d'adsorption gaz-solide consiste à appliquer la démarche de Brunauer, Emmett et Teller (BET) en quantifiant le volume du gaz adsorbé à une température et une pression précise, généralement l'azote, sur la surface du matériau en intégrant des fissures, des cavités et des pores au sein de la structuration du grain.

Le principe de l'adsorption de gaz consiste à dégazer un échantillon et à l'exposer à l'azote gazeux cryogénique liquide à une température constante (-197.3°C) à des pressions régulées et

précises. La mesure du volume de gaz adsorbé sur la surface solide est effectuée à des pressions discontinues supérieures à la pression d'adsorption relative d'équilibre (P/P_0) de 0.0027 à 1.0 à une température constante où P est la pression absolue d'équilibre et P_0 la pression de condensation de l'azote aux conditions de laboratoire. La courbe de l'isotherme d'adsorption de gaz est présentée comme le volume de gaz adsorbé en fonction de P/P_0 . La procédure se déroule avec une montée automatique en pression allant vers le point de condensation (branche adsorption), puis une descente en pression à partir du point P_0 (branche désorption). Par conséquent, ces données des profils d'isotherme (Type I à Type VI) et d'hystérésis (Type H1 à Type H4) peuvent être exploitées dans la prévision qualitative des caractéristiques des pores disponibles au sein des adsorbants.

En outre, la distribution différentielle de la taille des pores de chaque échantillon examiné à travers cette étude consiste en la détermination des valeurs de volume d'adsorption en appliquant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à partir de l'isotherme d'adsorption. Au moyen de la théorie BJH, la limite du diamètre des pores qui peut être estimée à partir de l'isotherme d'adsorption est de 1,7 nm. Cette méthode de désorption sert à reproduire l'isotherme d'adsorption vers le bas, de haute à basse pression relative, ou encore la courbe de désorption (Kuila and Prasad, 2013).

II.2. Méthodes expérimentales de préparation et d'application des matériaux

II.2.1. Collecte et modification du matériau brut

Le grès a été échantillonné à partir du gisement de la région de Mostaganem (ouest de l'Algérie). Le matériau brut repéré AS (Algerian Sandstone) a préalablement été broyé finement, tamisé à 100 μm , avant d'être séché à 80 °C. Ce grès a été exposée à des hautes températures de 700 et 850°C pour une durée de 2h au sein d'un four à moufle programmable avec une remonté de chauffage de 2°C/min et ce en vue d'une disparition complète de la matière organique. Le matériau calciné a été repéré AS-700 et AS-850 respectivement. Le grès brut AS et calciné AS-850 (100g) ont été attaqué par une solution NaOH et H₂SO₄ séparément préparé à un litre à des niveaux de concentrations variables : 1, 2.5 et 5N afin d'une rétention autant de calcium possible. Après avoir agité le tout durant 72 h, le produit obtenu a été filtré, rincé plusieurs fois à l'eau déminéralisée de manière à atteindre un milieu neutre, et puis séché à 60 °C dans une étuve pendant 48 h.

Les matériaux ainsi obtenus sont notés comme suit : AS-A/B-C N pour le matériau brut activé et AS-850-A/B -C N pour le traitement chimique du grès calciné à 850°C, sachant que A, B et C représentent la solution de l'acide, de la base et la concentration de ceux-ci respectivement.

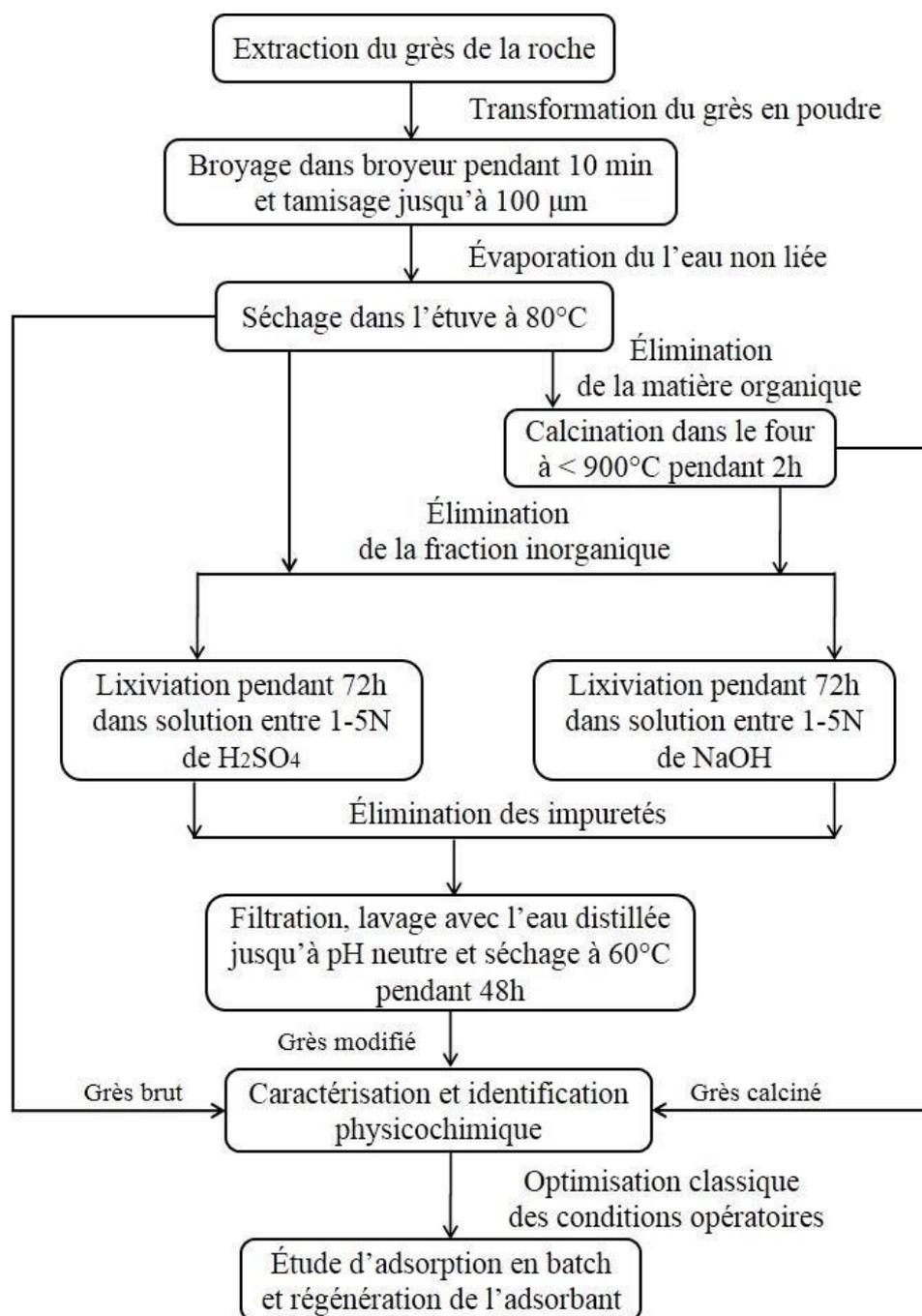


Figure II.2.1 : Schéma représentative du protocole d'activation et de procédure d'application du grès de Mostaganem.

II.2.3. Mode opératoire du procédé d'adsorption

II.2.3.1. Préparation de la solution de paracétamol (PCTML)

La solution de base de PCTML de 500 mg.L⁻¹, obtenue en solubilisant 500 mg de paracétamol dans 20 ml d'éthanol à 98%, complétée par de l'eau pure et chaude jusqu'à 1L, a servi à élaborer les concentrations souhaitées dans cette étude.

II.2.3.2. Procédure d'adsorption

Les essais relatifs à l'adsorption du PCTML ont été réalisés en mode batch au moyen des flacons identiques de 250 mL contenant 50 mg de l'adsorbant préformé et 50 mL de solution de PCTML (70 mg/L). Ce mélange a ensuite été conditionné sous agitation magnétique (350 rpm) durant suffisamment de temps pour parvenir à l'équilibre et finalement séparé en utilisant un buchner avec une pompe à vide. Le dosage de la concentration du PCTML a été déterminé en utilisant le spectromètre UV-Visible Jasco V-730 à la longueur d'onde de 243 nm.

Ces expériences ont été menées pour évaluer et comprendre l'impact potentiel des différents paramètres opérationnels, principalement le pH (2 à 10), le temps de contact (2 à 240 min), ainsi que la concentration initiale du PCTML (20 à 500 mg/L) et la température du milieu (20 à 50°C).

Les calculs du rendement d'élimination R (%) et de la capacité d'adsorption de PCTML à la q_e , (mg.g⁻¹), ont été effectués selon les relations suivantes :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e) * 100}{C_0} \quad (2)$$

D'où : C_0 et C_e sont les concentrations de l'adsorbant initiale et à l'équilibre en mg.L⁻¹ respectivement ; m est la masse de l'adsorbant en g et V est le volume de la solution du PCTML en L.

II.2.3.3. Evaluation de la régénération de l'adsorbant

La restitution de l'adsorbant ayant une activation thermique suivie par une activation chimique à l'acide sulfurique a également été vérifiée. Une suspension dont le rapport est de 1 g.L⁻¹ d'AS-850-H₂SO₄-5N a été préparée avec une solution PCTML. Afin de sélectionner l'éluant le plus performant, après adsorption un processus de relargage a été amené en mélangeant la

suspension avec une solution de : méthanol, d'éthanol, d'acétone et d'eau distillée, servant d'éluant durant 1 h, ensuite filtré, séché et ensuite réintégré dans le circuit en reproduisant exactement la même démarche d'adsorption en mode batch tout au long de 5 cycles de réutilisation.

II.2.4. Analyse technique des données

II.2.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de PCTML est exprimée par les modèles de pseudo-premier ordre proposé par 'Lagergren 1898' (Yuh-Shan, 2004), de pseudo-second ordre proposé par 'Y.S. Ho, G. McKay 1999' (Ho et McKay, 1999) et le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par 'Weber-Morris model (Qiu et al., 2009 ; Yuh-Shan et McKay, 2004) respectivement à travers les équations suivantes :

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t [1 + q_e k_2 t] \quad (4)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

Où :

- q_t est la quantité de PCTML adsorbée à l'instant t et q_e est la quantité du PCTML adsorbés à l'équilibre, ces quantités sont exprimée en mg.g^{-1} ,
- k_1 est la constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre exprimé en min^{-1} ,
- k_2 est la constante de vitesse du modèle de pseudo-deuxième ordre exprimé en $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$,
- k_i est la constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire exprimé en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$ et
- C est attaché à l'épaisseur de la couche limite.

II.2.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Le mécanisme et le phénomène d'adsorption du PCTML est rendu possible par le recours aux isothermes de Langmuir (Langmuir, 1916), de Freundlich (Sheindorf et al., 1981) et de Temkin (Liu et Liu, 2008) conformément aux formules suivantes :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (8)$$

Où :

- q_e est la quantité de PCTML adsorbée à l'équilibre et q_{\max} la quantité maximale de PCTML adsorbée, ces quantités sont exprimées en mg.g^{-1} ,
- C_e est la concentration du PCTML restante dans la solution à l'équilibre exprimée en mg.L^{-1} ,
- K_L exprimé en L.mg^{-1} et R_L sont des constantes de Langmuir,
- K_F exprimé en $\text{L}^{1/n}.\text{mg}^{1-1/n}.\text{g}^{-1}$ et n sont des constantes de Freundlich,
- A et B constants de Temkin exprimés respectivement en L.g^{-1} et J.mol^{-1} .

L'erreur relative moyenne, $ARE\%$, est déterminée par la relation suivante :

$$ERM \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}|}{q_{e,\text{exp}}} \quad (10)$$

Où : $q_{e,\text{exp}}$ et $q_{e,\text{cal}}$ définissent respectivement les quantités fixées à l'équilibre de PCTML expérimentale et calculée par le modèle en mg.g^{-1} et N désigne le nombre d'expériences réalisées.

II.2.4.3. Etude thermodynamique

La valorisation thermodynamique de l'adsorption du PCTML par les argiles activées a été assurée grâce aux équations suivantes (Salvestrini et al., 2014) :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Où :

- K_d est le coefficient de distribution en $L.g^{-1}$,
- ΔG° est l'énergie libre de Gibbs,
- ΔH° est l'enthalpie de l'adsorption exprimées en $kJ.mol^{-1}$,
- ΔS° l'entropie de l'adsorption $J.mol^{-1}.K^{-1}$,
- T et R sont respectivement la température en K et la constante des gaz ($8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Références bibliographiques

- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Kuila, U., Prasad, M., 2013. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophys. Prospect.* 61, 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Liu, Y., Liu, Y.-J., 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.* 61, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.002>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Qing-jian, Zhang, W., Zhang, Quan-xing, 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ.-Sci. A* 10, 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Salvestrini, S., Leone, V., Iovino, P., Canzano, S., Capasso, S., 2014. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *J. Chem. Thermodyn.* 68, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.013>
- Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., 1981. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 136–142. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90056-4)
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2006. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J. Hazard. Mater.* 134, 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.052>
- Yuh-Shan, H., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>

Conclusion

Des études en laboratoire ont été menées sur l'élimination du paracétamol en tant que modèle d'un rejet pharmaceutique, et a évalué les performances de son enlèvement par les propriétés des minéraux argileux activés par différents types de traitement physique et chimique.

Même si les argiles naturelles et modifiées figurent parmi les adsorbants non conventionnels accessibles et économiques, la fiabilité technique de l'adsorption argileuse est conditionnée au pouvoir à enlever les substances toxiques organiques se trouvant dans les sources d'eau. De ce fait, les expériences dynamiques exécutées avec des grès minéraux activés par différents types de traitement visant à éprouver leur capacité d'adsorption.

La connaissance des propriétés physicochimiques, de la composition chimique et de la morphologie de la surface des minéraux argileux confère à ces matériaux une utilité économique pour l'assainissement des systèmes aquatiques infectés. Dans ce contexte, les techniques d'analyse utilisées ont été choisies en fonction de la disponibilité des équipements. Bien entendu, le comportement adsorptif des argiles (brutes et modifiées) se caractérise principalement par leurs propriétés (la nature, le format et les dimensions des polluants ciblés) ainsi que par leurs conditions de fonctionnement (concentration des contaminants, pH et température de la solution, temps de contact, etc), ceux-ci correspondent à des enjeux réels quant aux applications des adsorbants à base d'argile, en raison de la coexistence de d'autres polluants dans les eaux usées et des contraintes liées à leur diffusion environnementale.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Introduction

Au cours de ce chapitre un examen comparatif des performances d'adsorption, de la régénération de l'adsorbant et de l'optimisation de l'adsorption d'un médicament analgésique communément rencontré dans les solutions aqueuses, le paracétamol (PCTML), par l'intermédiaire de différents adsorbants activés à base de grès algérien naturel lors de tests en batch afin de visualiser le phénomène d'adsorption sur ce matériau argileux mais également de cerner les mécanismes gouvernant les interactions d'adsorption. À cet égard, la compréhension et la mise en évidence des interactions entre le PCTML et les adsorbants passent par une analyse des caractéristiques structurales, chimiques et texturales des matériaux adsorbants avant et après l'activation telle que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), Microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX), etc, afin de juger si les matériaux obtenus ont été traités avec succès. Ceci a permis ainsi de bien appréhender les effets de divers paramètres (la température, la nature des agents d'activation, etc) sur les capacités de rétention du paracétamol. L'effet des principaux facteurs (le temps de contact, le pH, la concentration du polluant et la température du milieu, etc) agissant dans l'adsorption a été évalué. Les résultats cinétique et isotherme obtenus ont été modélisés respectivement par plusieurs modèles dans le but de comprendre le mécanisme d'élimination du paracétamol.

Un autre aspect exploré dans le présent travail se rapporte à la régénération et à la réutilisation du grès modifié le plus efficace pour l'adsorption des molécules du paracétamol.

III.1.1. Identification des propriétés des matériaux adsorbants argileux

Afin de juger de la réussite des activations thermiques et chimiques qu'a subies le grès algérien, ce dernier a été analysé par diverses techniques de caractérisation :

III.1.1.1. Analyse de la calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie (ATG-DSC)

Le graphique ci-dessous détaille les changements des propriétés de la structure rocheuse du grès naturel observée lorsqu'il est exposé à différentes températures. La modification des propriétés de l'échantillon du grès se déroule essentiellement sur trois phases telles que celles apparues dans le tableau suivant :

Tableau III.1.1 : Phases de température intervenant durant le chauffage du grès brut.

Phase	Température (°C)	Réaction
Phase I	40-150	Déshydratation : évaporation des traces d'eau physiques attachées à la surface du grès. La perte de masse engendrée est de l'ordre de 2 % pour une température avoisinant les 150°C (Stuart et al., 2007).
	150-280	Séparation de l'eau renfermée aux couches interstitielles du grès, accompagnée par une pointe endothermique réduite (Stuart et al., 2007).
Phase II	280-765	Une perte de masse importante se produit, de l'ordre de 21%, liée à la déshydroxylation des oxydes minéraux, à l'inversion de phase et à la dilatation thermique de minéraux tels que le quartz (Mahanta et al., 2020). Une lente transformation thermique de la calcite avec libération du gaz de dioxyde de carbone (CO ₂) atteignant 765°C, qui se traduit par une intense pointe endothermique (Karunadasa et al., 2019).
Phase III	765-850	Diminution progressive de la masse de 0,5 % imputée à la décomposition intégrale de carbonate en oxyde de calcium à une vitesse accrue, caractérisée par un pic exothermique fort correspondant à la terminaison de la thermo-décomposition (CaCO ₃ → CaO + CO ₂) (Karunadasa et al., 2019).

870-940 Recristallisation des carbonates (Plevová et al., 2011).

Au-delà de 940 Aucune influence thermique sur les résidus de grès minéral

Selon la littérature (Barashad, 1972 ; Somerton, 1992 ; Mahanta et al., 2020), la décomposition du carbonate débute à 700°C où la disparition entière de la matière carbonique est atteinte vers 830°C pour ne laisser subsister que la fraction minérale du grès qui est intacte au niveau du réseau cristallin. Ceci justifie le maintien de la température de calcination dans ce travail à 700 et à 850°C de façon à contrôler l'élimination du carbonate qui se trouve dans l'espace entre les couches.

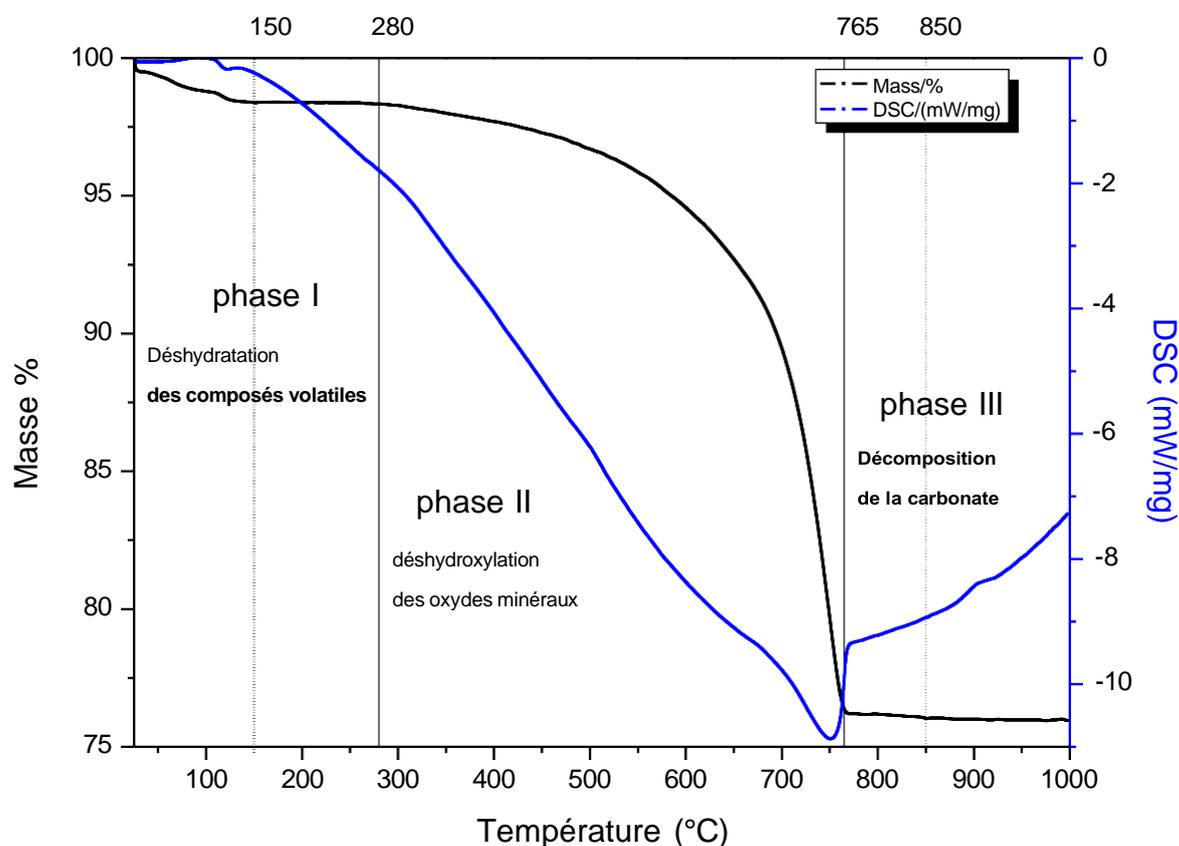


Figure III.1.1 : Représentation graphique de l'influence de la température sur le grès brut.

III.1.1.2. Détermination du pH de charge nulle (PZC)

Les propriétés du pH_{PZC} constituent un des critères déterminants dans la mesure où elles influencent directement le pouvoir de fixation des solides, fournissant ainsi un aperçu sur la nature acido-basique de ces surfaces, simplifiant les études portant sur la suppression des polluants véhiculés dans les eaux usagées (Saucier et al., 2017). Pour la valeur pH_{PZC} , toute

surface des matériaux soit électriquement neutre, adsorbant autant les charges négatives que les charges positives. Dans un environnement aqueux, la charge du grès algérien est donc positive lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} , et négative lorsque le pH est supérieur au pH_{PZC} . Les figures III.1.2 (a, b, c, d et e) reprennent le tracé de ΔpH en fonction du $pH_{initial}$, où le point d'intersection de la courbe correspond au pH de la charge nulle.

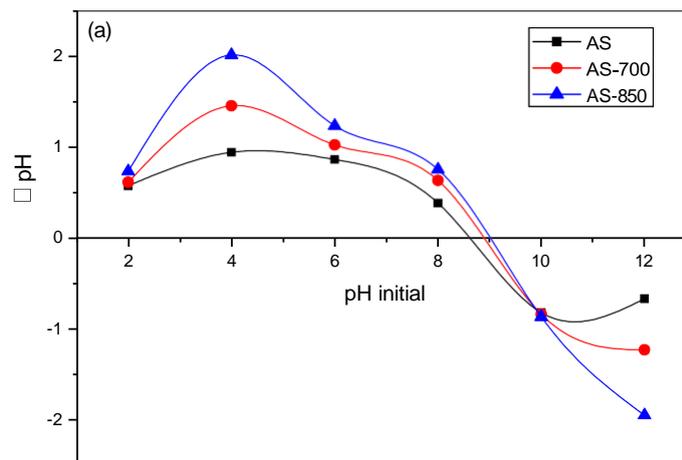
Les valeurs de pH_{PZC} pour les matériaux bruts et calcinés sont : 8.67, 8.96 et 9.02 respectivement pour l'AS, l'AS-700 et l'AS-850. Il apparaît clairement que le grès brut ainsi que le grès calciné possèdent un caractère basique (figure III.1.2.a).

Les valeurs pH_{PZC} des matériaux bruts et calcinés modifiés par la soude augmentent au fur et à mesure que la dose de la soude augmente (figure III.1.2.b, d), la basicité des matériaux s'accroît de 8.71, 8.86 à 8.98, respectivement pour AS-NaOH-1N, AS-NaOH-2.5N et AS-NaOH-5N, et il en va de même pour les produits AS-850-NaOH-1N, AS-850-NaOH -2,5N et AS-850-NaOH-5N, avec des valeurs de 9.54, 10.17 et 10.58 respectivement. Les écarts significatifs dans les valeurs du pH_{PZC} proviennent certainement des groupes hydroxyles plus nombreux contenus dans les grés modifiés que ceux contenus dans les grés mères (Gallouze et al., 2021).

Les valeurs pH_{PZC} des matériaux bruts et calcinés attaqués par l'acide sont décalées vers la zone des pH acide (figure III.1.2. c, e), de 6.76, 6.69 à 5.46 pour les matériaux AS- H₂SO₄-1N, AS- H₂SO₄-2,5N et AS- H₂SO₄-5N respectivement. La nature fondamentale du grès brut et calciné subit une modification pendant le traitement acide : l'acidité du grès remanié ne cesse d'augmenter avec la concentration de l'acide sulfurique. La surface du grès accuse alors une charge positive provoquée par la protonation prévalente de la solution acide (De Paula et al., 2022). Quant aux valeurs pH_{PZC} des matériaux modifiés thermo-acide sont passées de 6.07, 6.11 à 6.98, respectivement pour AS-850- H₂SO₄-1N, AS-850- H₂SO₄-2,5N et AS-850- H₂SO₄-5N. Il en résulte une réduction du nombre de sites acides répondant à toutes les forces au fur et à mesure que la concentration d'acide augmente. Le traitement par un acide modéré (1N) d'échantillons du grès calciné a créé la formation de sites acides de Bronsted résultant du remplacement des cations interlamellaires par des protons, ce qui provoque un décollement et l'attaque des cations octaédriques Mg²⁺ et Al³⁺. Une hypothèse a été avancée par Mendioroz et al., 1987 selon laquelle le traitement de l'argile avec une forte concentration d'acide entraîne la lixiviation d'un des atomes d'aluminium à coordination octaédrique de même que des deux groupes hydroxyle. Le reste de l'atome d'aluminium reçoit ensuite un groupement tétraédrique composé des quatre atomes d'oxygène restants. Cet aluminium, dont la charge est négative, est transformé en protonation. La teneur maximale en acide a été enregistrée sur l'échantillon AS-

Partiel 1 : Caractérisation physicochimique des adsorbants argileux traités

850- H_2SO_4 -1N, dès lors, une accumulation de sites tétraédriques d'aluminium et une élévation progressive de l'acidité du grès calciné apparaissent lorsque 50 % de l'aluminium a été supprimé (Kumar et al., 1995). Néanmoins, la poursuite de la gravure à l'acide sous une concentration d'acide supérieure (2.5-5N) fait disparaître l'atome d'aluminium coordi-tétraédrique, aboutissant à une baisse de l'acidité. Dans ce cas, une destruction de la structure de l'argile est à craindre (Kumar et al., 1995). Cette acidité de surface et les modifications de la porosité sont dues aux changements apportés dans la structure chimique du grès calciné pendant le traitement à l'acide. Ce genre de traitement peut mener vers la déstructuration de l'argile, qui se traduit alors par la concomitance entre la structure argileuse primitive résiduelle et certains fragments d'une phase de silice amorphe, poreuse, protonée et hydratée, dotée elle-même par une réticulation tridimensionnelle structurale, laquelle se manifeste par un accroissement de la superficie spécifique, du pouvoir adsorbant ainsi que de la porosité (Moronta et al., 2002 ; Pentrak et al., 2018; Zatta et al., 2012).



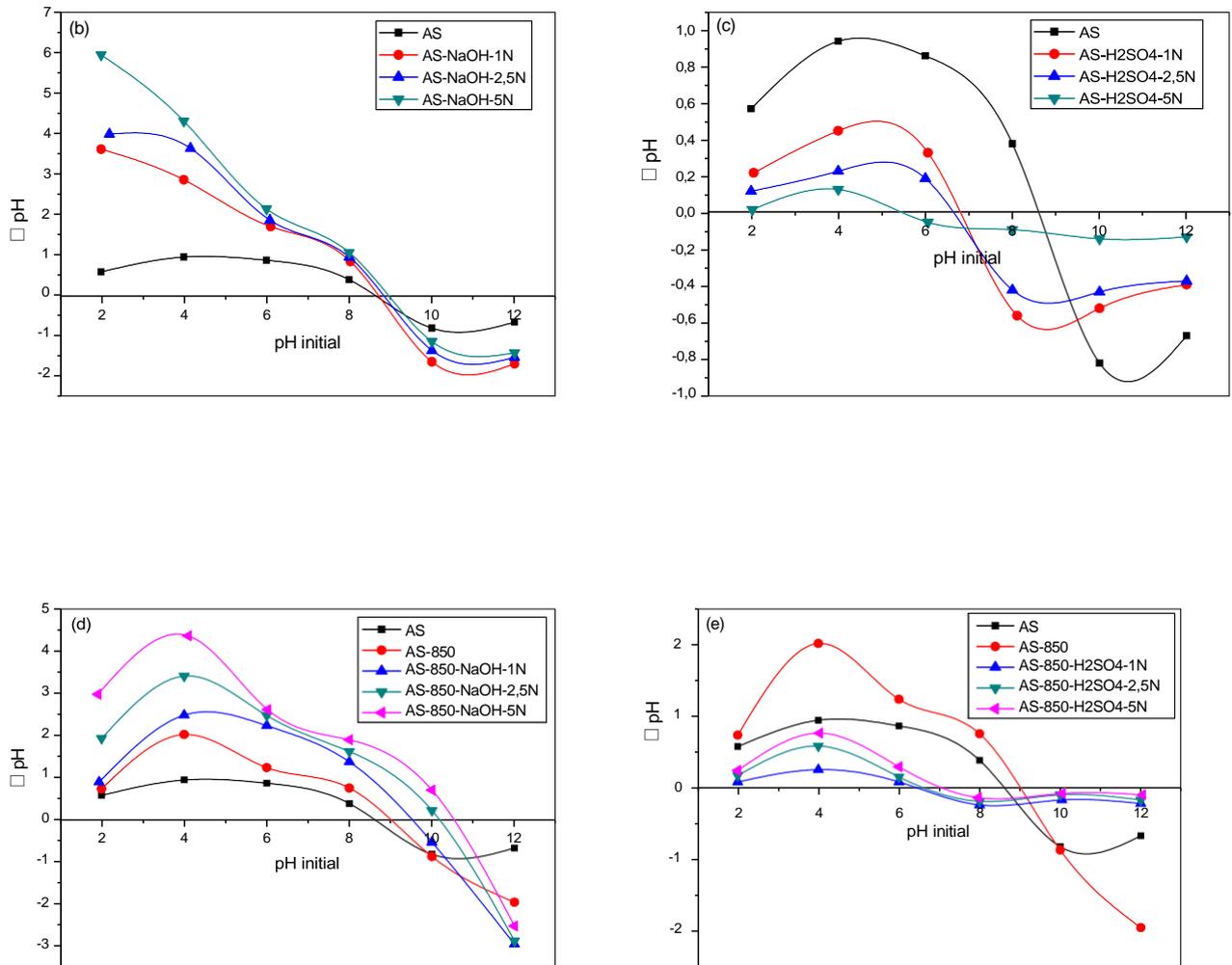


Figure III.1.2 : Détermination du point de zéro charge du : (a) grès brut et calcinés, (b, c) grès brut modifié et (d, e) grès calciné modifié.

III.1.1.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres du grès brut et calciné issus de l'analyse IRTF (figure III.1.3) permettent de visualiser les différents groupements et changements amenés suite au traitement thermique à 700 et 850°C. Sur le spectre du grès brut, il existe une large bande de vibration entre 3200 et 3700 cm^{-1} comprenant deux optimums, dont le premier à 3630 cm^{-1} représentant les vibrations des groupements silanols des silicates lamellaires Si-O-H, et le deuxième de vibration d'étirement des hydroxyles -OH à 3403 cm^{-1} accompagnée d'une bande de flexion à 1639 cm^{-1} attribuée aux molécules d'eau. Il existe également des bandes distinctes caractéristiques lié au carbonate du calcium (CO_3^{2-}) : la bande de vibration de combinaison à 1413 cm^{-1} , d'étirement à

1795 cm^{-1} et de flexion à 872 cm^{-1} , de même que celle située à 2516 cm^{-1} (Tatzber et al., 2007). Les particularités d'absorption du spectre du quartz dans cette argile sont principalement : les vibrations d'étirement asymétrique et symétrique de Si-O-Si situées près de 1080 cm^{-1} et 872 cm^{-1} respectivement, ainsi que la vibration de flexion Si-O-Si apparaît à 467 cm^{-1} (Bakharev, 2005; Manuella et al., 2012). Les groupes de vibration de distorsion de l'aluminium en position octaédrique Al-O sont séparément localisée à 560, à 650 et à 700 cm^{-1} (Biel et al., 2020).

Les principales bandes à 871 et 797 cm^{-1} sont généralement utilisées pour l'identification de la goethite. Ces bandes ont été attribuées aux vibrations Fe-O-H de flexion dans le plan (δOH) et de flexion hors du plan (γOH), respectivement (Ristić et al., 2017). Ceci affirme la présence du fer dans le grès naturel.

Des changements survenus dans les grès calcinés à 700 et 850°C, spécialement les bandes étendues manquantes dans la gamme des 3200 et 3700 cm^{-1} signifient la déshydroxylation de la structure du grès, le pic à 1413 cm^{-1} signifie également la décomposition de carbonate (Sun et al., 2016) et le regroupement des bandes typiques du quartz témoigne d'une amorphisation structurelle qui mène vers un traitement allotropies du quartz cristallin (Xin et al., 2021).

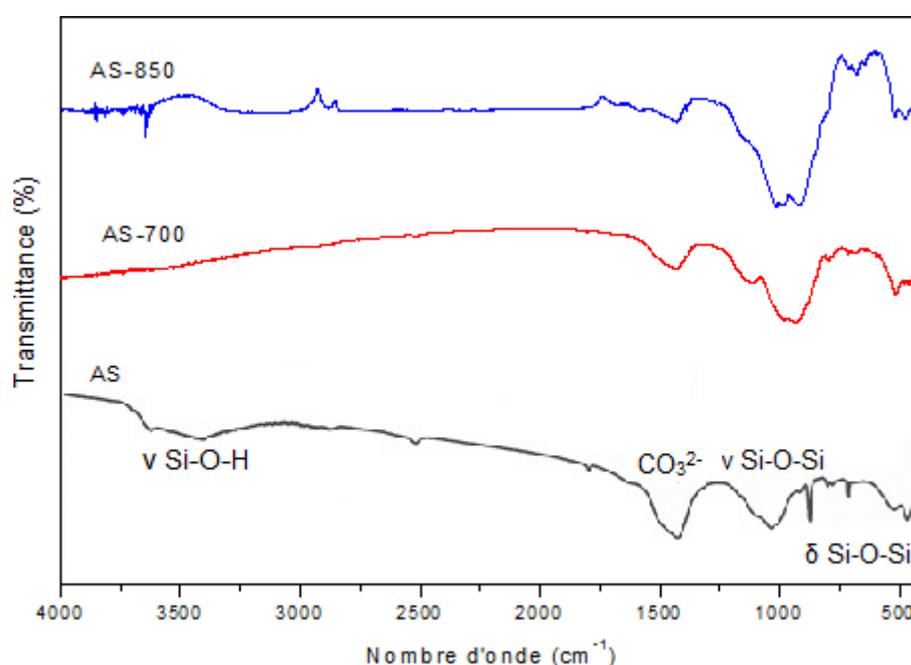


Figure III.1.3 : Représentation spectrale IRTF pour le grès brut et calciné.

En se servant de la figure III.1.4 qui représente les spectres issus d'analyse IRTF des échantillons des grès traités par NaOH, le spectre du grès AS non traité ne présente aucune différence avec les grès traités à des concentrations inférieure à 5N, montrant que le traitement alcalin n'a

pas affecté la structure du grès avant cette concentration. De toute évidence, pour une concentration de soude de 5N, le domaine des bandes autour de 3390 cm^{-1} dénote un renforcement de l'intensité des bandes de vibration dotées par l'étirement des groupes hydroxyls -OH (Qiao et al., 2020) et aussi la bande large de 1645 cm^{-1} reflète la flexion des groupes H-O-H des molécules d'eau intercalées/adsorbées (D'Elia et al., 2018). Ces bandes de renouvellement suggèrent en effet la coexistence de composés hydratés avec de l'eau constitutionnelle (San Cristóbal et al., 2010). Pour la calcite, la bande de vibration d'étirement de la liaison carbonyle C-O à 1460 cm^{-1} se perd, ceci est probablement dû à la formation du bicarbonate de sodium et le dégagement du gaz CO_2 (Biel et al., 2020; Coudrain-Ribstein et al., 1998; Gaucher and Blanc, 2006). La géopolymérisation du grès activé par la soude a été révélée par les vibrations d'étirement des silicates Si-O-Si à $1130\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ (Ajala et al., 2018; Biel et al., 2020). Ainsi, l'activation alcaline du grès exerce une action marginale sur le quartz (Souri et al., 2015), sa persistance se manifestant à travers les bandes spécifiques à $797, 778, \text{ et } 700\text{ cm}^{-1}$ (Tyagi et al., 2006) dans l'ensemble des échantillons traités.

Selon la littérature, la concentration des solutions alcalines de $[\text{OH}] \geq 5\text{ M}$ au minimum (Provis et al., 2014 ; Khalifa et al., 2020), correspondant à un $\text{pH} \geq 14$, permet d'obtenir une activation alcaline des minéraux argileux satisfaisante.

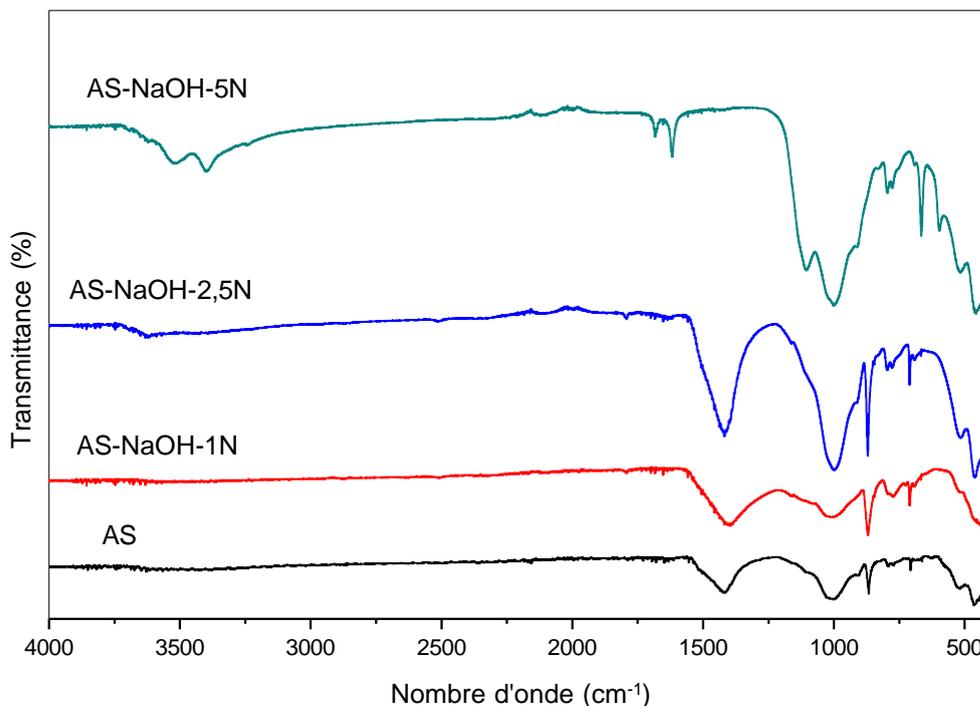


Figure III.1.4 : Représentation spectrale IRTF pour le grès brut modifié par la soude.

Le spectre IRTF reproduit sur la figure III.1.5 indique nettement que la structure du grès brut se dissout de plus en plus sous l'effet du traitement à l'acide sulfurique. L'inclusion de protons dans les couches intermédiaires du grès en attaquant les groupements OH, la déshydroxylation qui suit la dissolution progressive des atomes centraux se traduit par des modifications touchant les bandes d'absorption typiques associées aux vibrations des cations octaédriques à 3625cm^{-1} . Cette évolution tient à la suppression des cations octaédriques provoquant la perte de l'eau et des groupes hydroxyles auxquels ils sont attachés. Par ailleurs, une réduction considérable est constatée sur les bandes à 3400 et 1645cm^{-1} du côté de l'eau d'hydratation (Gomri et al., 2016). En l'occurrence, un accroissement relatif en intensité des bandes d'étirement Si-O-Si qui se trouve à la même position que le grès brut, résulte du lessivage des cations octaédriques en raison du remplacement partiel de la couche tétraédrique laminée par une structure de silice amorphe protonée (Komadel, 1996; Komadel et al., 1990; Madejová et al., 1998; Steudel et al., 2009a).

Ces résultats constituent éventuellement une indication favorable de l'activation de l'acide agissant sur le grès naturel.

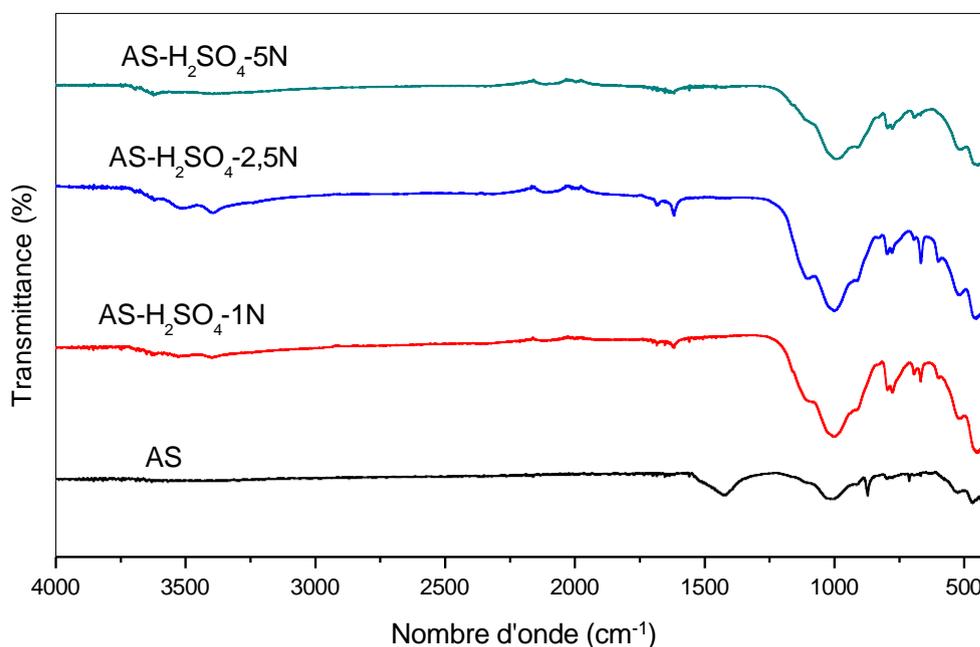


Figure III.1.5 : Représentation spectrale IRTF pour le grès brut modifié par l'acide sulfurique.

Comme le montre la figure ci-après, le recours au NaOH en tant qu'activateur du grès calciné à 850 °C entraîné certaines modifications notables au sein des échantillons traités à différentes concentrations. Contrairement au traitement alcalin du grès brut, le grès thermoalcalin réagissait au NaOH dès la concentration de 1N. La reprise d'une large bande entre 3750 et 3250 cm^{-1} ainsi que à 1645 cm^{-1} signalant respectivement l'étirement et la flexion des ions -OH provenant de la soude. Les fréquences situées aux alentours de 1507 et même 855 cm^{-1} sont dominées par la calcite découlant d'une bande de combinaison de l'étirement asymétrique et des modes externes des groupes carbonates et des ions Ca^{2+} (Tatzber et al., 2007). Il en résulte également d'une bande d'absorption étroite à 903 cm^{-1} , affectée à la liaison (Si,Al)-O dans le tétraèdre, parallèlement au raccordement des atomes d'oxygène du tétraèdre $[(\text{Si,Al})\text{O}_4]_4$ à l'atome central de Si ou d'Al (Sruthi, 2017). En outre, les zones d'absorption de la sodalite sont réparties selon : 990 cm^{-1} vibration atomique asymétrique, 775 et 708 cm^{-1} vibration atomique symétrique, ainsi que 458 cm^{-1} vibration de déformation Si (Al)-O (Vaičiukyniene et al., 2009).

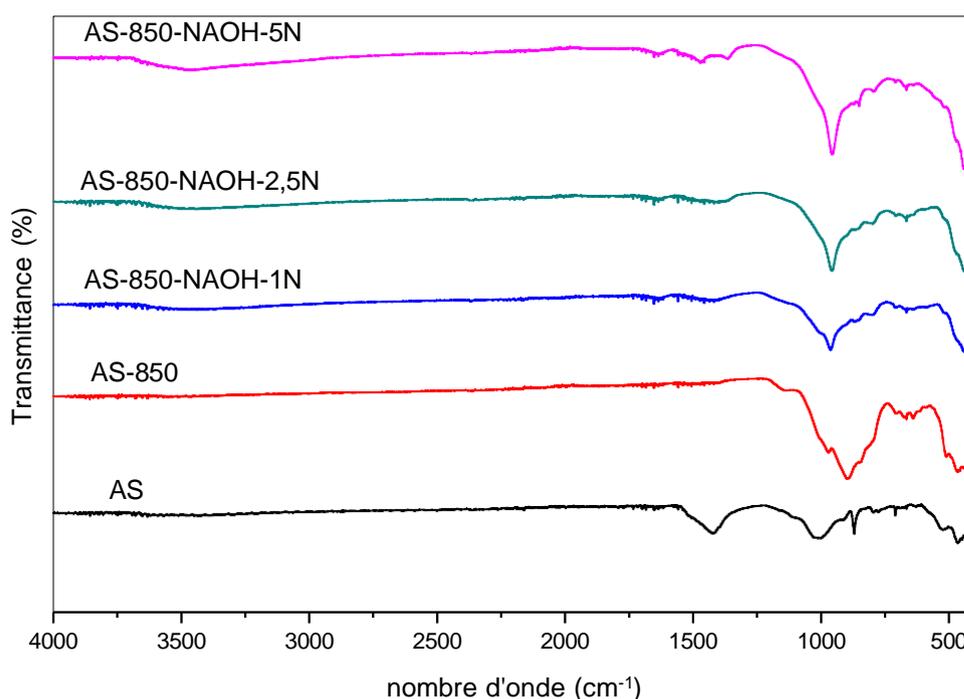


Figure III.1.6 : Représentation spectrale IRFT pour le grès calciné modifié par la soude.

Il est possible de voir sur la figure III.1.7 comment le lavage du grès calciné à 850°C avec de l'acide sulfurique amplifie la hauteur du pic ainsi que l'aire de bande entre 3750 et 3200 cm^{-1} . Pareillement, la présence d'un nouveau pic à 1650 cm^{-1} jointe aux vibrations de flexion des H-O-H de l'eau adsorbée sur la surface, sous-entendant la capacité des matériaux à absorber l'eau

grâce au traitement acide (Gomri et al., 2016). Le dosage croissant de l'acide sulfurique a provoqué la disparition complète du carbonate et de la rupture des bandes entre 800 et 500 cm^{-1} attribuées à la wollastonite (Kooli et al., 2015).

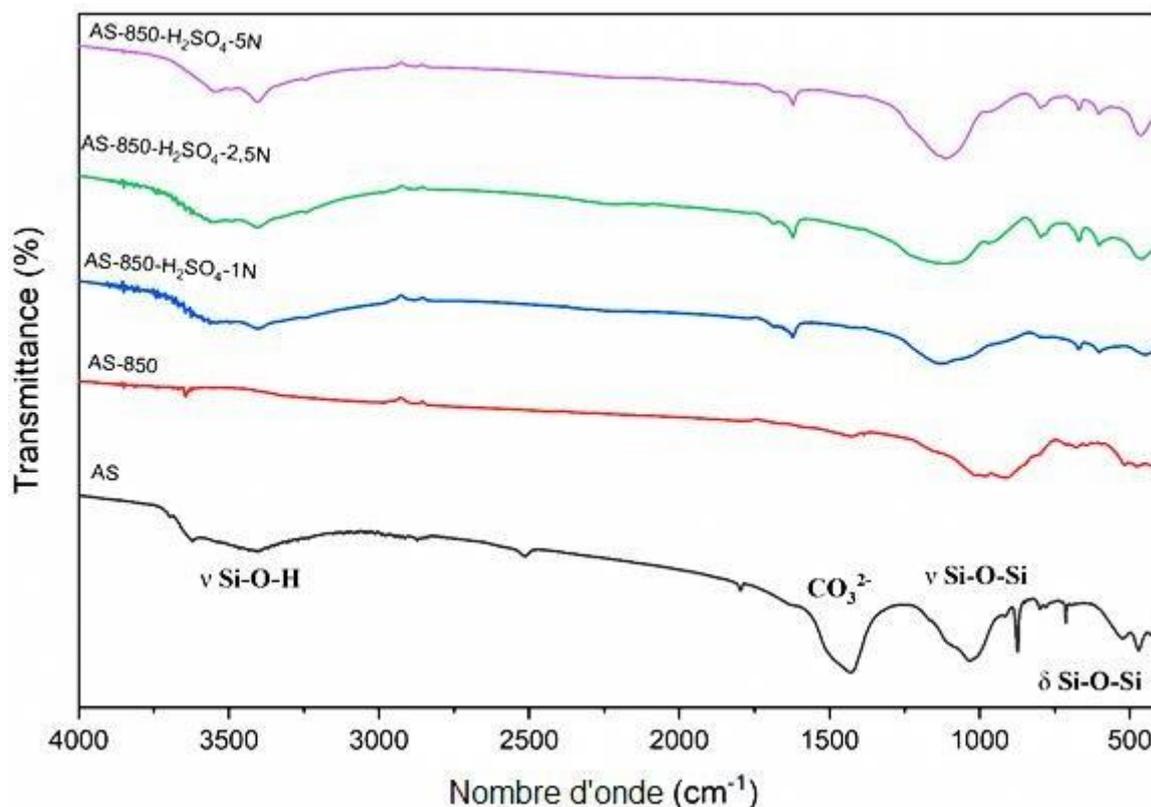


Figure III.1.7 : Représentation spectrale IRTF pour le grès calciné modifié par l'acide sulfurique.

III.1.1.4. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diagramme DRX des échantillons d'argile gréseuse naturelle et calcinée à 700 et 850 °C se trouve dans la figure III.1.8, permet d'identifier les principales phases minérales caractérisant ces matériaux. Selon l'analyse, le grès brut consiste en un mélange de minerais sédimentaires riches en oxydes minéraux tels que le quartz dont l'intensité du pic de diffraction la plus élevée est de $2\theta \sim 26.63^\circ$ et la calcite à prédominance et intensité de diffraction très typique à $2\theta \sim 29.50^\circ$. Il s'agit également de la kaolinite à $2\theta \sim 19.84^\circ$ (Kumar and Lingfa, 2020), d'ankérite à $2\theta \sim 30.74^\circ$ (Chai and Navrotsky, 1996) et de l'illite à $2\theta \sim 11.54^\circ$ au tant que des minéraux attachés.

La calcination à 700°C est sans effet significative sur la structure cristalline du grès, si ce n'est qu'une légère réduction des phases cristallines caractéristiques du grès, ce qui montre que ce matériau a encore besoin d'un traitement thermique plus puissant pour détruire sa forme amorphe.

Une altération thermique est apportée au grès lorsqu'il est calciné à 850°C, au niveau des intensités de diffraction de la calcite dont la diminution révèle la désintégration thermique de la calcite en oxyde de calcium et en gaz carbonique, alors que le quartz demeure intact pendant la calcination, attestant ainsi de sa résistance thermique. D'autre part, l'ankerite possède une intensité beaucoup plus importante que le grès non traité, montrant ainsi que cette phase minérale se maintient à température élevée (Goldsmith et al., 1962; Stromberg et al., 2018).

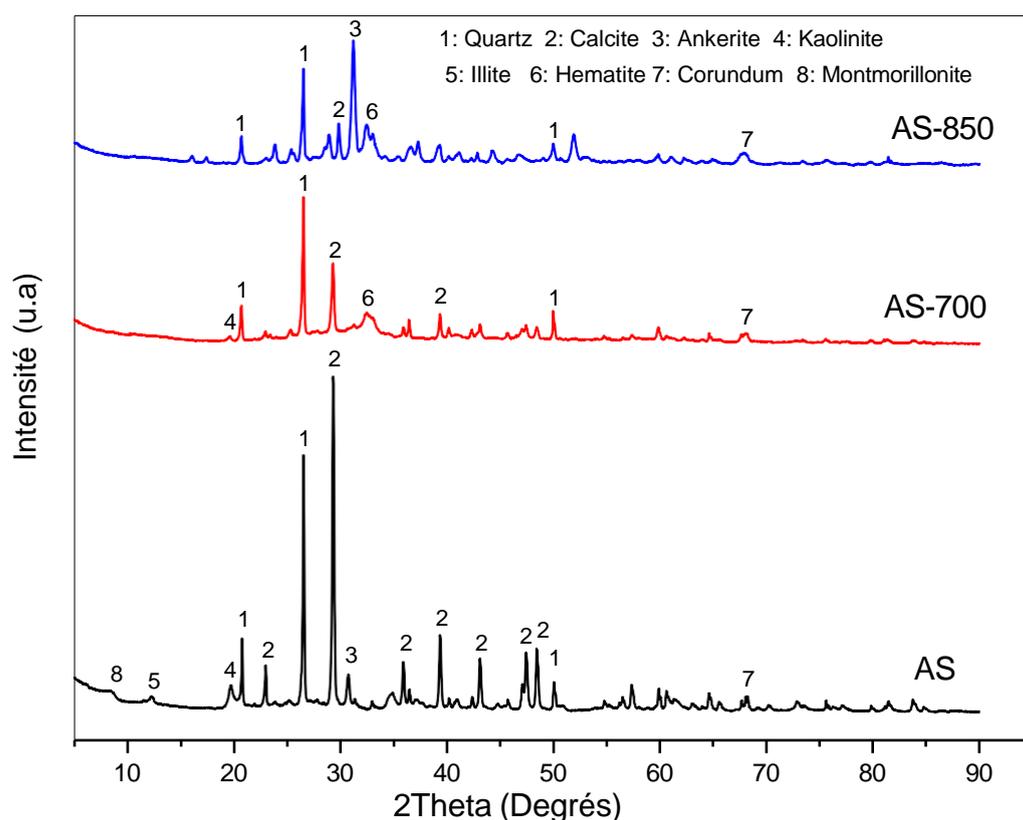


Figure III.1.8 : Diagrammes DRX du grès brut et calciné.

Dans les diagrammes DRX des échantillons de grès sodés (figure III.1.9), la mise en solution alcaline de l'échantillon de la fraction gréseuse naturelle ne provoque absolument aucune nouvelle modification minéralogique significative ; les échantillons gardent les mêmes phases caractéristiques que l'échantillon de référence, le grès brut, jusqu'à une concentration de lixiviation à 5N, prouvant une transformation naissante à la base de la structure cristalline du grès. Cette transformation de phase mineure renferme des pics de faible intensité associés à la présence de corindon (dans la région de $2\theta \sim 66-68^\circ$) et également des pics peu intenses nouvellement créés étant probablement de précurseurs zéolithiques nanocristallins immergés dans un

aluminosilicate amorphe de type N-A (dans la région de $2\theta \sim 27-28^\circ$) (Benharrats et al., 2003; Elert et al., 2008).

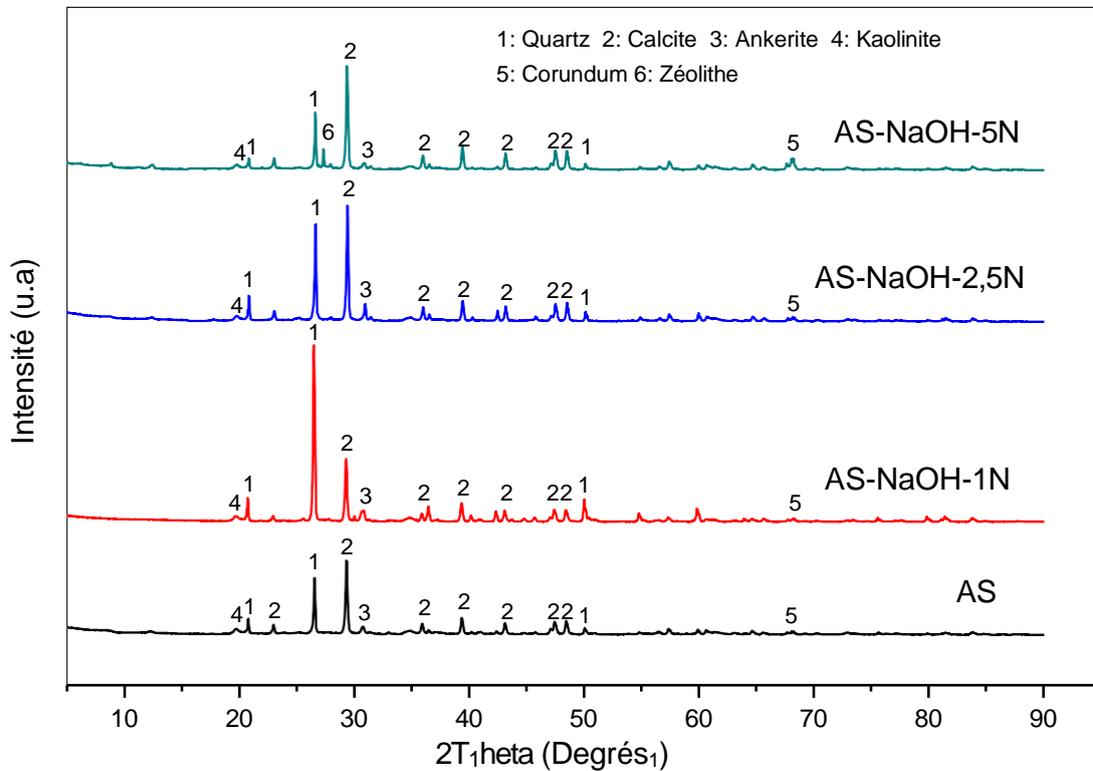


Figure III.1.9 : Diagrammes DRX du grès brut et sodé.

Les profils DRX des échantillons naturel et traité à l'acide sulfurique (figure III.1.10) indiquent quelques modifications amenées lors de cette modification. Lorsque le grès brut est introduit dans une solution acide, un recul de l'intensité des pics caractéristiques est constaté, notamment, les pics de calcite à $2\theta \sim 29.5^\circ$ et de kaolinite à $2\theta \sim 19.8^\circ$ d'une part, et d'autre part un renforcement des pics de quartz à $2\theta \sim 26.63^\circ$. Ce résultat trouve son origine dans le désordre structurel consécutif à la très importante lixiviation par l'acide qui altère le comportement cristallin du grès, en augmentant la teneur en eau physisorbée dans les inter-couches (Kumar et al., 2013).

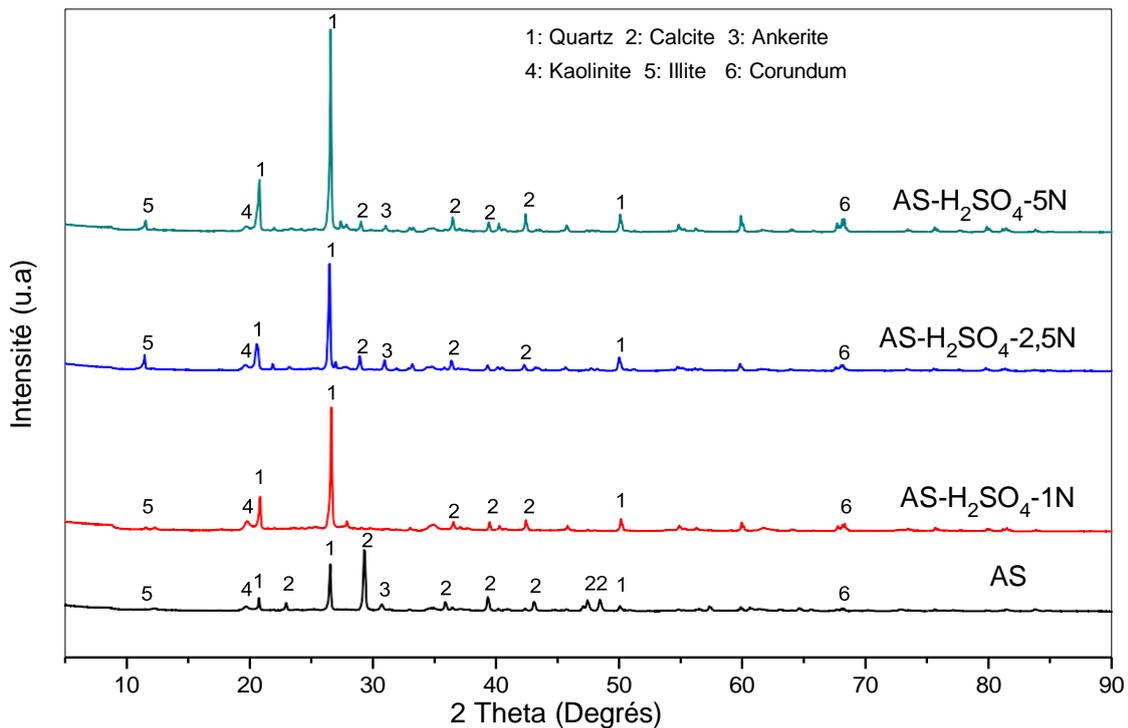


Figure III.1.10 : Diagrammes DRX du grès brut et lavé à l'acide sulfurique.

Le profil de base des grès calcinés sodés (figure III.1.11), montre des changements très visibles sur la disparition du pic de la kaolinite (dans la région $2\theta \sim 20^\circ$) et la réduction de pics de l'ankerite (dans la région $2\theta \sim 31^\circ$), reflétant la dégradation graduelle de cette phase sous l'effet de la dose croissante de NaOH. Une diminution digne d'intérêt observée pour les pics de la calcite (dans la région $2\theta \sim 28^\circ$), ce qui est peut-être lié principalement à la substitution des cations Na^+ en solution par le Ca^{2+} initialement contenu dans le grès brut et calciné dans les sites intercouches, ce qui renvoie aux conditions impropres de processus de modification alcaline (Marsh et al., 2018). Tandis que la phase du quartz qui demeurent relativement stable. Les échantillons traités à la soude sur la base du grès calciné incluent aussi des silicates de sodium et d'aluminium hydratés néoformés qui font partie à la famille des zéolithes A (dans la région de $2\theta \sim 27-29^\circ$) (Biel et al., 2020; Rakhimova et al., 2020).

Nul n'ignore l'intérêt que revêt le recours au kaolin calciné dans une fourchette de température allant de 550 à 950°C en tant que source d'aluminosilicate pour la synthèse des matériaux en vrac hybrides zéolite. La question relative aux conditions optimales requises pour garantir le maintien de cette phase très réactive a été débattue à travers les différents travaux des auteurs, lesquels préconisent des températures situées approximativement autour de 600 à 800°C (Petrov and Michalev, 2012; Rios et al., 2009; Terrés et al., 1996).

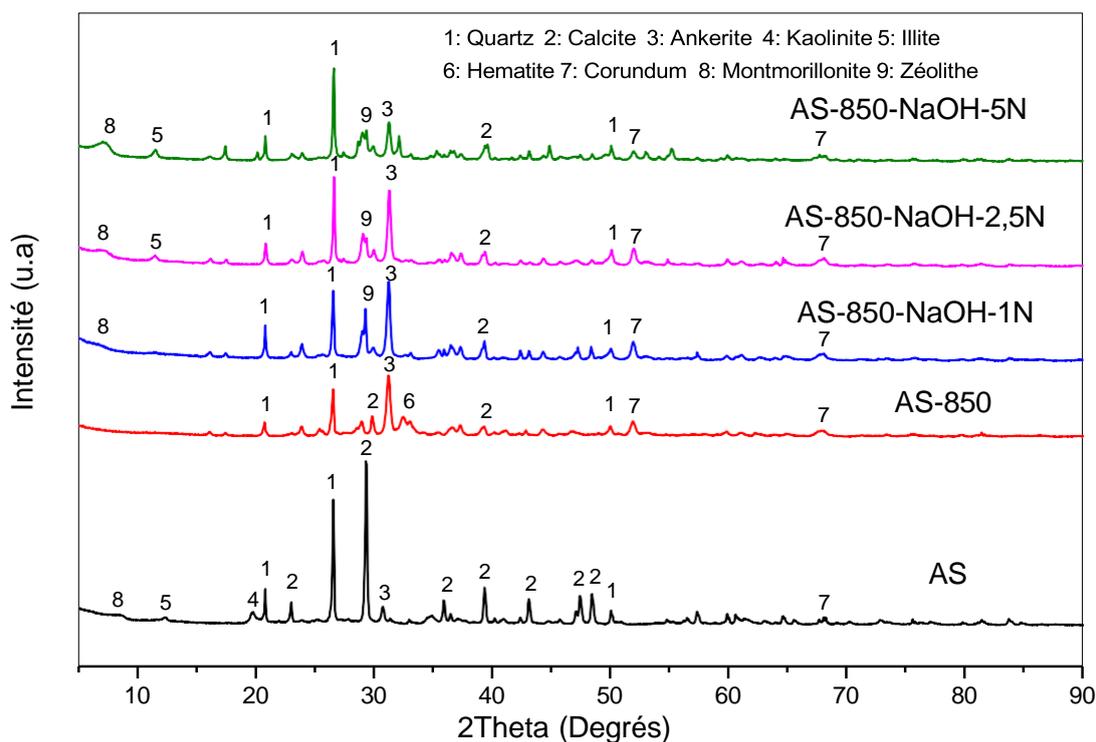


Figure III.1.11 : Diagrammes DRX du grès brut, calciné et traité thermo-chimiquement par la soude.

Des évolutions conséquentes se produisent sur les phases cristallines du quartz et de l'illite pour les échantillons de grès calcinés et soumis au lavage à l'acide sulfurique dont les concentrations de plus en plus croissantes (figure III.1.12). Une telle évolution de la structure cristalline résulte de l'amorphisation du grès par l'acide, laquelle conduit à son tour à une modification structurelle fondamentale (Panda et al., 2010). Toutefois, à des fortes doses d'acide sulfurique, une diminution est enregistrée au niveau de l'intensité des pics d'ankérite, en raison du grossissement de la taille des cristallites et/ou de la restriction de la déformation du réseau ordinaire (Panda et al., 2010).

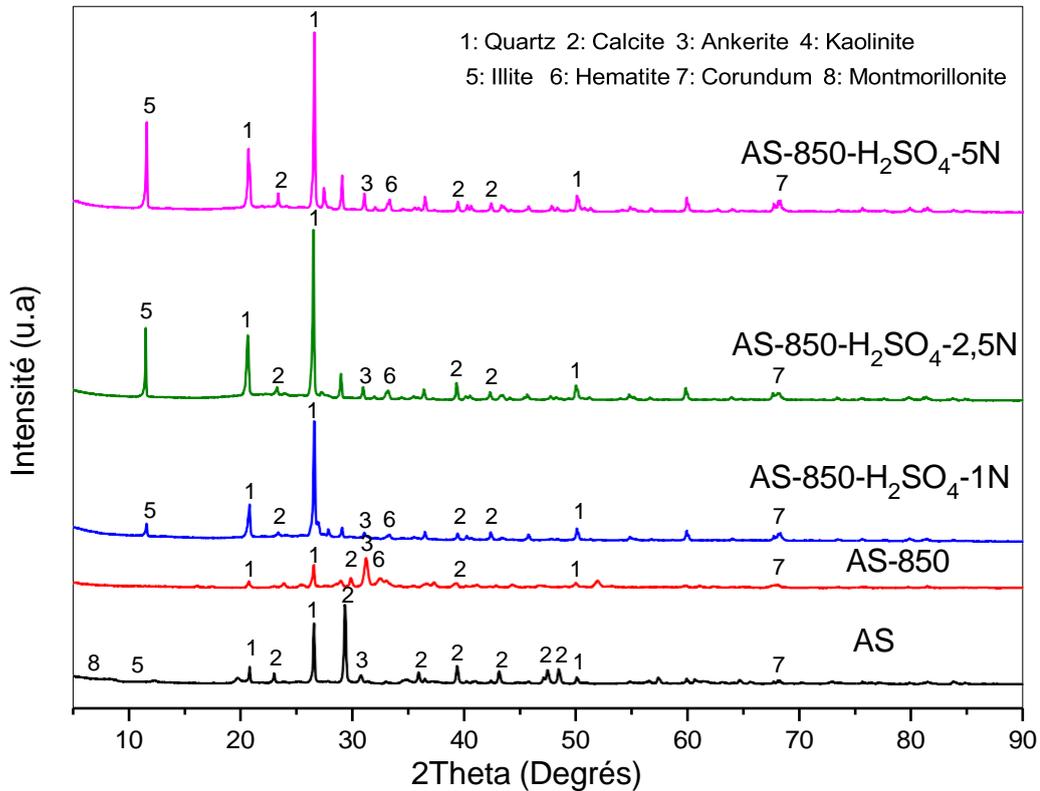


Figure III.1.12 : Diagrammes DRX du grès brut, calciné et traité thermo-chimiquement par l'acide sulfurique.

III.1.1.5. Analyse par Fluorescence des rayons X (FRX)

Les résultats de l'analyse élémentaire de la composition chimique quantitative FRX des grès argileux bruts, calcinés et modifiés sont repris dans le tableau III.1.2. Le grès naturel s'agit d'une roche sédimentaire à haute teneur en CaO (44.5%) et en SiO₂ (30.98%), ce sont des éléments dominants de cette roche. En tant que minéraux argileux, le grès brut contient d'autres entités qui sont les oxydes minéraux (Fe₂O₃, K₂O, MgO et MnO...) en faible teneur (13.5%). Le traitement thermique du grès à 850°C a entraîné un accroissement de la proportion de masse de l'élément principal CaO, il est évident que la transition de la phase du grès calciné est accomplie et accompagnée d'une légère réduction de la masse des autres éléments constitutifs. Néanmoins, la présence d'une certaine quantité d'eau a eu pour effet de contraster avec le grès argileux.

Les grès naturels et calcinés résultant de l'activation alcaline ont présenté un affaiblissement progressif de la teneur en : CaO, K₂O, MgO, et en SO₃ et un enrichissement en : SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O et ZnO. Cela ne peut être interprété que comme une conséquence des divers

Partiel 1 : Caractérisation physicochimique des adsorbants argileux traités

mécanismes de dissolution du grès naturel et calciné dans la solution alcaline (Belver et al., 2002).

Le lessivage à l'acide induit également une modification radicale de la répartition chimique des grès naturels et calcinés. Le taux de CaO, des alcalins et des minéraux est abaissé, contribuant à l'augmentation du taux de SiO₂, en raison de la dissolution partielle des cations tels que Fe³⁺, Al³⁺ et Mg²⁺ de la feuille octaédrique (Chaari et al., 2021; Suárez Barrios et al., 2001).

Ainsi aux attaques acides, les cations tétraédriques Si⁴⁺ ont tendance à être difficilement détachés par rapport aux cations octaédriques Al³⁺ (Akpomie and Dawodu, 2016; Chaari et al., 2021; Steudel et al., 2009b). Quant aux cations intercalaires tels que Na⁺, ils ont été supprimés. Dans les circonstances prévues, les cations octaédriques d'Al³⁺ et de Fe³⁺ se sont avérés inéliminables. Ces éléments sont probablement localisés sur des sites octaédriques des strates compositionnelles illitiques, non solubles (Suárez Barrios et al., 2001).

Nonobstant, la teneur en Al₂O₃ ne disparaît pas entièrement, vu le corindon restant dans les échantillons des grès acides et toute légère élévation de la teneur en SO₃ est produit de l'acide sulfurique (Benharrats et al., 2003).

Tableau III.1.2 : Composition chimique du grès algérien brut, calciné et modifié.

Matériau	Composition massique en %											
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	MnO	ZnO	NiO	P.F
AS	44.50	30.98	6.91	3.45	2.52	0.33	0.19	0.041	0.038	0.015	0.012	11.024
AS-850	46.59	29.83	5.90	3.74	2.20	0.24	0.11	0.049	0.034	0.013	0.011	11.273
AS-NaOH-5N	40.64	34.88	7.39	4.52	2.48	0.09	1.32	0.030	0.049	0.015	0.014	8.572
AS-H ₂ SO ₄ -5N	12.07	46.59	4.58	2.41	2.35	0.00	0.00	0.056	0.000	0.004	0.003	31.937
AS-850-NaOH-5N	45.52	33.80	7.09	3.85	0.39	0.00	0.91	0.024	0.051	0.023	0.014	8.352
AS-850-H ₂ SO ₄ -5N	15.51	40.28	6.56	2.03	0.13	0.00	0.00	0.067	0.000	0.000	0.000	35.423

III.1.1.6. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage associée à la Dispersion d'Energie de rayons X (MEB-EDX)

Les analyses texturales MEB et EDX des échantillons obtenus fournissent des indications qui éclairent la contribution significative des processus d'activation de grès algérien. Les images MEB du grès algérien brut et traité thermiquement et chimiquement sont respectivement illustrées sur les figures III.1.13 (a, b, c, d, e, f et g). Conformément à la figure III.1.13 (a), le

grès brut (AS) se présente comme un ensemble de plaquettes hexagonales, quasiment dénuées de pores. En revanche, la première apparition des nano-pores se sont formés lors du processus de calcination. En vertu de la figure III.1.13 (b), les effets thermiques à 700°C, mais beaucoup plus à 850°C, exercent une action majeure, qui se traduit par de régulières altérations morphologiques et micro-structurelles. Lorsque la température de calcination est élevée, comme le montre la figure III.1.13 (b) pour l'échantillon calciné à 700°C (AS-700), la fissuration thermique des particules de grès n'est pas très marquée à faible agrandissement. En effet, ces particules ont été divisées en petits grains, ce qui rend la fissuration thermique des particules plus visible, notamment dans le grand nombre de microfissures observées à la surface de cet échantillon. A cet égard, quasiment aucun pore ne peut être identifié dans la structure, si ce n'est que la génération de nombreux nano-pores est liée à la formation de défauts dans les grains apparus à partir de la température de calcination de 700°C. De fait, la surface du grès calciné (AS-850) a acquis, au terme du réchauffement à 850°C, une texture plus homogène et plus douce par rapport à la surface du grès brut. Il ressort de la figure III.1. 13 (c) que les particules furent fractionnées en grains à faible teneur en carbone de moindre taille sous l'effet de la haute température, créant une série de nano-pores parmi les microstructures tout en élaborant un feuilletage intercalaire plus fin (Xin et al., 2021).

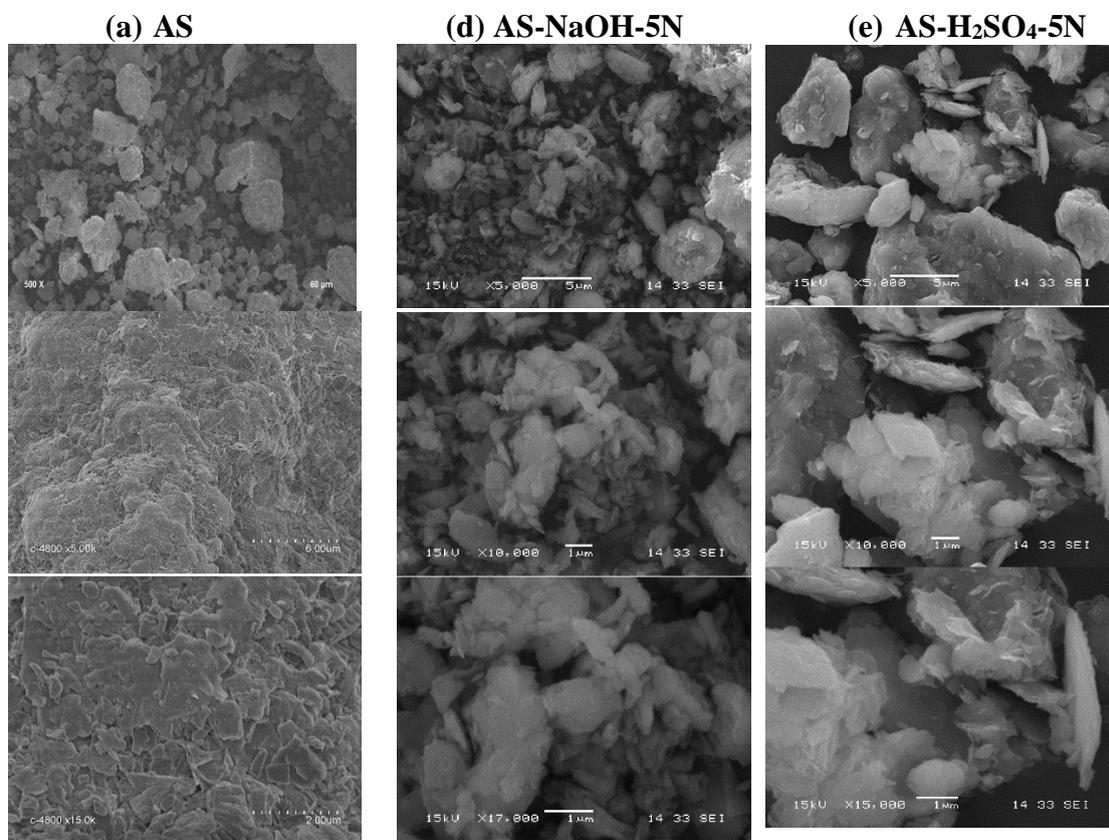
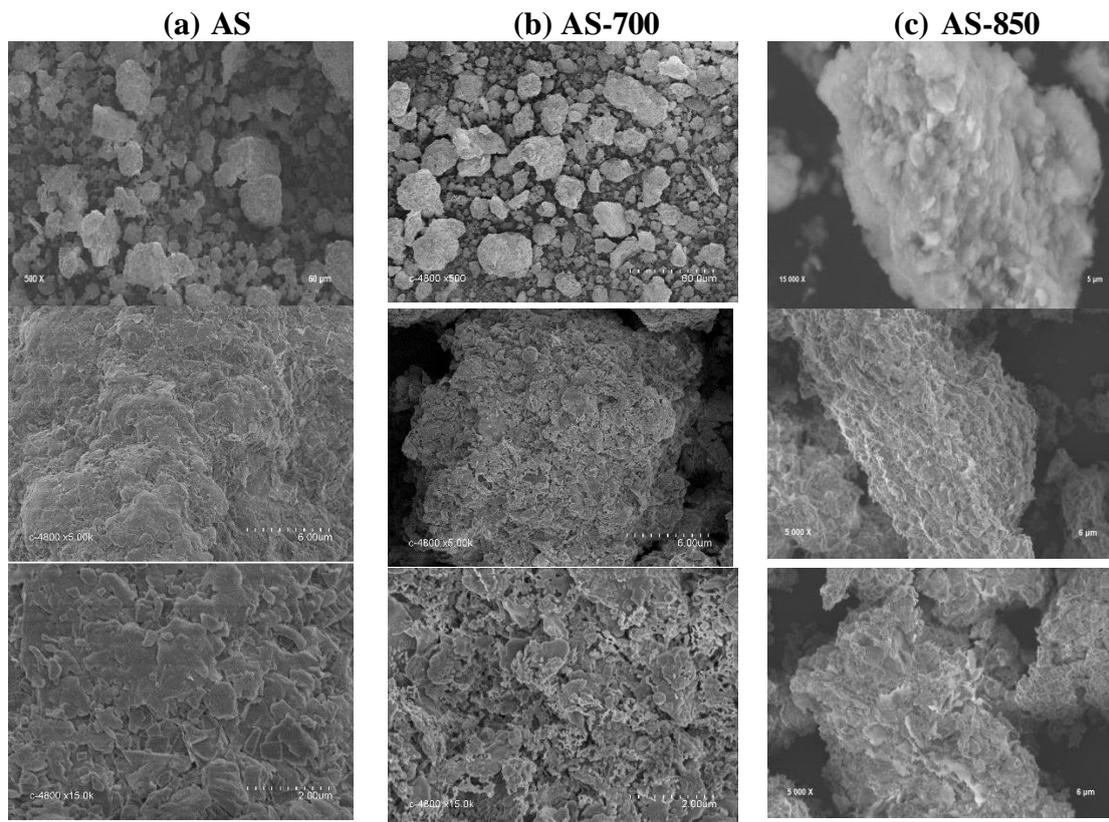
Au vu des micrographies III.1.13 (d et f) correspondantes du grès brut et calciné attaqué à la soude à une concentration élevée (AS-NaOH-5N et AS-850-NaOH-5N), de leurs cristaux rappelle les piqûres de dissolutions observées chez beaucoup de silicates comme le quartz (Brantley et al., 1986), un processus de dissolution semblable étant également relevé parmi les minéraux argileux. A priori, ce processus de dissolution dirigée dépend des propriétés structurelles du minéral concerné par des dislocations, des sites vides dans les feuillets octaédriques, voire des sites où les ions Al sont substitués par des ions Fe (N'Guessan et al., 2021).

Un plus haut niveau de concentration de NaOH utilisé comme activateur avait un impact notable sur les échantillons de grès bruts et calcinés, lesquels affichaient des microstructures significativement distinctes entre eux. Les échantillons de grès brut ont subi une réduction de leur carbonatation, contrairement aux échantillons de grès calciné. Ce dernier montre par ailleurs une quantité supérieure de C-S-H et/ou de gel de géopolymère dans sa matrice par rapport à celle du grès brut, ce qui se reflète sur le ratio Ca/Si, qui est de l'ordre de 0.58 à 0.06 dans le cas de grès brut et de 2.01 à 1.06 dans le cas du grès calciné signifiant que de fortes doses de NaOH (5N) sont suffisantes pour promouvoir la décarbonatation des matériaux de base (Dong et al., 2014).

La microstructure des matériaux alcalinisés du grès brut et calciné se caractérise en outre par des grains à très faible porosité avec développement d'un gel d'aluminosilicate, observable à un grossissement plus important (Fernández-Jiménez, A., et al., 2005 ; Rowles, M. R., & O'Connor, B. H., 2009 ; Steveson, M., & Sagoe-Crentsil, K., 2005 ; Zhang, Z., et al., 2014). Cette réaction a eu lieu au cours de la première étape de la réaction (nucléation), entraînant la dissolution du composant aluminosilicate du grès dans la solution alcaline, ce qui facilite la production d'une certaine quantité de gel d'aluminosilicate. Le taux de dissolution du grès est très lié au pH du système d'activation ainsi qu'à d'autres conditions expérimentales. La distribution de la taille des particules et la chimie locale (par exemple le pH) déterminent la variabilité des processus évoqués, lesquels diffèrent localement d'un point à l'autre de la structure du matériau (Clausi, et al., 2018 ; Fernández-Jiménez, et al., 2005).

Ainsi que l'indiquent les images MEB de la figure III.1.13 (e) obtenues pour le grès immergé à une concentration élevée dans une solution d'acide sulfurique (AS-H₂SO₄-5N), la majorité des particules et des cristaux minéraux du grès activé ont un caractère irrégulier et aléatoire entre les particules, mais aussi un développement important de la porosité au même titre que des premières microfissures de l'échantillon. Plus la couche stratifiée intermédiaire est fine, plus les petites perforations se multiplient et plus la porosité de l'échantillon s'imbrique, créant une modification apparente du squelette granulaire de la structure, qui se détache. La dissolution et la destruction des granulats minéraux dans l'échantillon à la suite de l'attaque à l'acide entraînent un abaissement de la taille de leurs particules et une nette évolution de leurs pores et de leurs fissures consécutives. Ce processus dégrade en quelque sorte la rugosité de la surface cristalline du minéral (Li, et al., 2018).

Tel qu'illustré dans la figure III.1.13 (g), lorsque le grès calciné est lavé avec une solution d'acide sulfurique (AS-850- H₂SO₄-5N), de nouveaux agrégats poreux se forment, avec des dimensions plus faibles à plus minces, comparativement avec le matériau non lavé (Steudel et al., 2009c). Grâce à la structure à porosité renforcée du grès original, celui-ci bénéficie de surfaces spécifiques étendues offrant de bonnes performances de rétention des molécules de paracétamol.



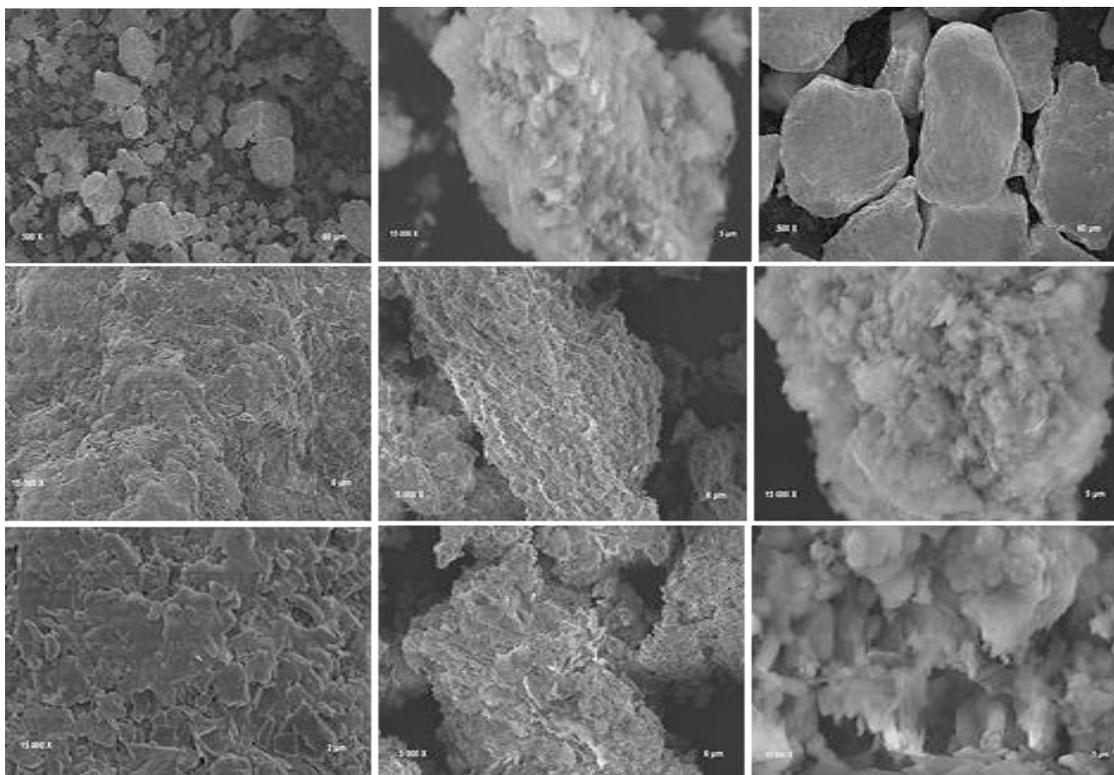
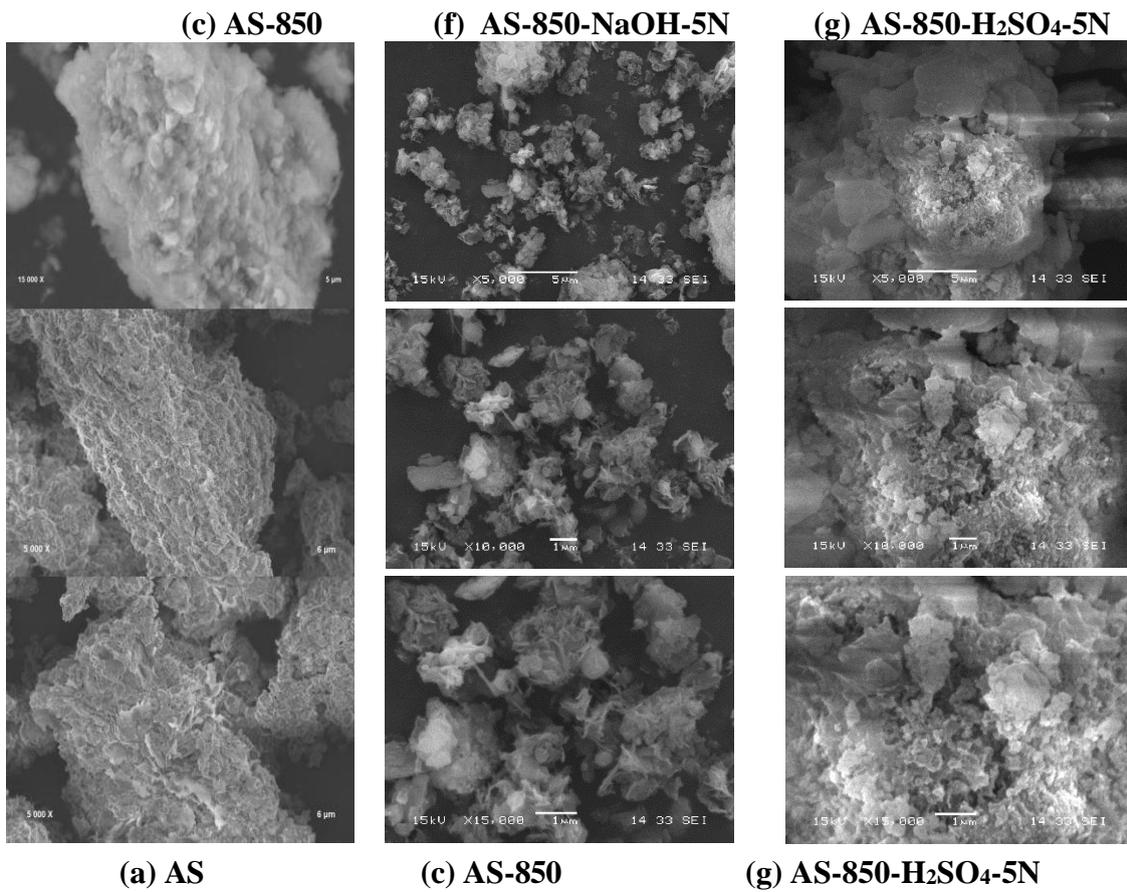


Figure III.1.13 : Images MEB du grès brut (a), du grès calciné à 700°C (b), du grès calciné à 850°C (c), du grès modifié chimiquement par la soude à 5N (d), du grès modifié chimiquement par l'acide sulfurique à 5N (e), du grès calciné à 850°C et modifié chimiquement par la soude à 5N (f) et du grès calciné à 850°C et modifié chimiquement par l'acide sulfurique à 5N (g).

Les valeurs moyennes des principales compositions massiques élémentaires tirées de l'analyse EDX des produits de différentes morphologies selon divers modes d'activation sont rassemblées dans les tableaux III.1.3 et III.1.4. Selon les données de ces tableaux, la composition chimique élémentaire de la matière première argileuse inclut majoritairement l'Oxygène et le Silicium concerne respectivement le silicate tétraédrique (T) et l'aluminium octaédrique (O) (Santos, 2001), auxquels sont adjoints dans des proportions variables quelques éléments métalliques, en particulier Calcium, Fer, Magnésium et Sodium. Le traitement thermique a affecté le contenu du grès naturel, provoquant ainsi une augmentation de la teneur en éléments majeurs tels que le calcium, ce qui laisse supposer une stratification progressive de cette phase.

Suite à la microanalyse EDX des échantillons de grès bruts/calcinés traités à la soude, le diagnostic du poids des atomes d'Aluminium et de Silicium présents révèle à son tour que les traitements évoluent favorablement. Cette tendance évolutive est moins significative dans le grès calciné traité à la soude, car elles sont implantées dans des régions particulières induisant à une légère diminution du rapport Si/Al de 2.15 à 2 contre une augmentation de ce rapport dans le grès brut traité à la soude de 2.16 à 9.35. Dans la mesure où la destruction de la couche octaédrique s'accompagne d'une importante modification de la couche tétraédrique, propice aux dissolutions superficielles des grès altérés (N'Guessan et al., 2021).

Une dissolution concordante est démontrée dans les travaux de Naderi Khorshidi et al. (2018) sur la base de la dynamique moléculaire. Le mode de dissolution des surfaces basales en milieu alcalin obéit au mécanisme décrit par les auteurs : la solution de Na^+ entraîne la dissociation des groupes hydroxyles situés en surface octaédrique, cependant que la solution de K^+ entraîne une dissociation des groupes aluminates supérieure à celle de la solution de Na^+ . La différence entre ces deux modes de dissolution des cations provient de leurs densités de charge respectives. Par sa taille plus petite (c'est-à-dire sa densité de charge surélevée), Na^+ interagit mieux avec les groupes O⁻ (ou OH) sur la surface octaédrique légèrement déprotonée dans le but de dissoudre les groupes O⁻ (ou OH) plutôt que les groupements alumineux.

Pour les informations EDX relatif à la composition chimique de l'échantillon de grès brut activé à l'acide est consultée dans le tableau III.1.3. Ce dernier met en évidence le fait que la quantité de tous les cations interchangeables dans le grès lavé avec une forte concentration de H_2SO_4

Partiel 1 : Caractérisation physicochimique des adsorbants argileux traités

(jusqu'à 5 N), est en train de reculer et/ou de stabiliser sur le reste des éléments, au moment où la teneur en Silicium se majore, de même que le rapport Si/Al qui passe de 2.16 à 9.10. Ce résultat s'explique par le remplacement de ces cations lessivés par des protons dans l'espace interlamellaire d'une part, et la chute graduelle de la teneur en aluminium des sites octaédriques en fonction de sa concentration en acide, d'autre part. Qui plus est, le Calcium a été préalablement jugé bien plus sensible au lessivage acide en comparaison avec l'Al dans ce genre de matière gréseuse (Seyama et al. 2002 ; Reinoso et al., 2020).

Table III.1.3 : Composition élémentaire du grès algérien brut, calciné et modifié.

Matériau	Composition élémentaire massique (%)									
	C	O	Al	Si	Ca	Fe	Mg	Na	K	P.F
AS	19.62	36.85	8.46	18.31	10.74	1.12	1.23	0.84	2.83	0.00
AS-700	8.98	35.32	8.41	18.10	23.69	2.03	1.11	0.31	2.05	0.00
AS-850	6.46	37.86	6.85	14.54	29.29	2.14	1.41	0.29	1.16	0.00
AS-NaOH-5N	3.65	42.47	4.62	43.22	2.65	1.20	0.78	0.21	1.20	0.00
AS-H ₂ SO ₄ -5N	1.99	36.37	5.71	51.96	0.00	1.52	0.42	1.42	0.61	0.00
AS-850-NaOH-5N	6.84	37.74	9.98	19.91	21.18	1.27	2.58	0.36	0.14	0.00
AS-850-H ₂ SO ₄ -5N	1.22	42.06	0.19	56.22	0.01	0.07	0.09	0.14	0.00	0.00

Parallèlement, une acidification du grès calciné a permis de faire progresser considérablement le taux de Si²⁺ au détriment de celui des cations octaédriques tels que Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ et Al³⁺ (Hamadi, 2015). Ce comportement découle des caractéristiques résistantes que présentent les cations tétraédriques face à la réaction acide, devant celles des cations octaédriques, les cations échangeables les plus susceptibles d'être altérés (Motlagh et al., 2008).

Table III.1.4 : Composition élémentaire du grès algérien brut, calciné et modifié à l'acide sulfurique.

Matériau	Composition élémentaire massique (%)								
	O	Al	Si	Ca	Fe	Mg	Na	K	P.F
AS	41.54	7.75	19.27	23.77	2.24	1.89	0.51	3.03	0.00
AS-850	33.15	7.83	10.00	41.95	1.93	1.86	0.60	2.31	0.00
AS-850-H ₂ SO ₄ -1N	45.57	15.14	29.87	6.90	1.29	1.23	0.00	0.00	0.00
AS-850-H ₂ SO ₄ -2.5N	37.81	10.83	48.32	0.55	1.44	1.04	0.00	0.00	0.00

AS-850-H₂SO₄-5N	22.49	1.34	70.73	1.85	3.59	0.00	0.00	0.00	0.00
--	-------	------	-------	------	------	------	------	------	------

III.1.1.7 Analyse d'adsorption de l'azote pour la description texturale de la surface

Une différence de forme prononcée des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ liquide des échantillons de poudre du grès brut et du grès modifié thermo-chimiquement à 850°C et 5N d'acide sulfurique est illustrée à la figure III.1.14, laquelle dresse un bilan qualitatif de la texture de ces matériaux poreux. Aux hautes pressions relatives, la branche d'adsorption et la branche de désorption constituent une boucle d'hystérésis évidente sur les deux isothermes due à la condensation capillaire de l'azote au niveau des pores de l'adsorbant. La jonction de ces branches se réalise à une pression relative $P/P_0 \sim 0.45$.

Fondés sur la classification des isothermes proposée par l'IUPAC (Internationale Union de Chimie Pure et Appliquée) qui est décrite par Sing (1985), Rouquerol, Rouquerol et Sing (1998, 2013), deux types d'isothermes se distinguent dans le cadre de ce travail.

Le matériau brut de grès algérien non-poreux ou macroporeux, l'isotherme se caractérise par une réversibilité totale (isotherme de type III et V, inséré dans la figure III.1.14), à savoir que l'adsorption et la désorption empruntent la même trajectoire. Cette isotherme a commencé de prendre une forme concave à des pressions relatives très basses ($P/P_0 < 0.2$), avant d'évoluer vers une région linéaire et enfin vers une forme convexe au regard de l'axe P/P_0 à des pressions relatives majeures ($P/P_0 > 0.4$). Le profil d'hystérésis H3 très restreint témoigne de la préexistence des macropores plus fins. Le volume d'azote adsorbé à une pression relative minimale ($P/P_0 < 0.01$) étant infime, il en déduit que le grès brut (AS) présente une proportion insignifiante, voire nulle, des micropores. Le modèle d'hystérésis H3 révèle en effet des agrégats de particules en plaques qui forment des pores fendus.

Une altération du grès algérien à une haute températures ainsi qu'une forte concentration d'acide sulfurique exclusivement fait apparaître une boucle d'hystérésis H2 correspondant à une pression relative forte ($P/P_0 > 0.4$), elle-même corrélée à la condensation capillaire et à l'évaporation capillaire intervenant dans les mésopores à une pression relative $P/P_0 \sim 1.0$. Cette boucle d'hystérésis est exprimée par un plateau ou une limitation de l'adsorption, traduisant un comblement complet des mésopores (isotherme de type II et IV, inséré dans la figure III.1.14). La poudre du grès activée démontre un modèle d'hystérésis considérable mais ne plafonne pas pleinement à un P/P_0 comme l'isotherme de type IV. Rouquerol et al (1998) ont recommandé de désigner ce type d'isotherme par l'appellation Type IIB. Ce type d'isotherme est révélateur quant au matériau constitué à la fois de mésopores, sources d'hystérésis, et de macropores, d'où

l'absence de plateau contrairement à l'isotherme mésoporeuse de type IV qui possède des pentes fortes dans la gamme des pressions relatives de 0.97 à 0.99. Le modèle d'hystérésis H2 dénote la disponibilité de pores aux cols serrés et aux corps étendus (dits "en forme de bouteille d'encre"). En raison de l'effet de la résistance à la traction, la branche de désorption se ferme de toute force progressivement à $0.35 < P/P_0 < 0.55$. Cette circonstance prouve la pertinence de la quantité beaucoup plus importante de petits mésopores d'un diamètre inférieur à 6 nm présents dans ce matériau (Groen et al., 2003). La capacité de rétention volumique à P/P_0 approchant de 1.0 reflète le caractère totalement poreux du matériau activé à une taille de pores de l'ordre de 200 nm. Dans cette fourchette de taille des pores, le volume des pores du grès modifié est nettement supérieur à celui du grès non modifié. Ainsi, le grès modifié dispose de zones de micropores plus nombreuses que le grès brut. Une différence visible dans le volume adsorbé sous une pression relative extrêmement réduite ($P/P_0 < 0.01$) (Kuila and Prasad, 2013).

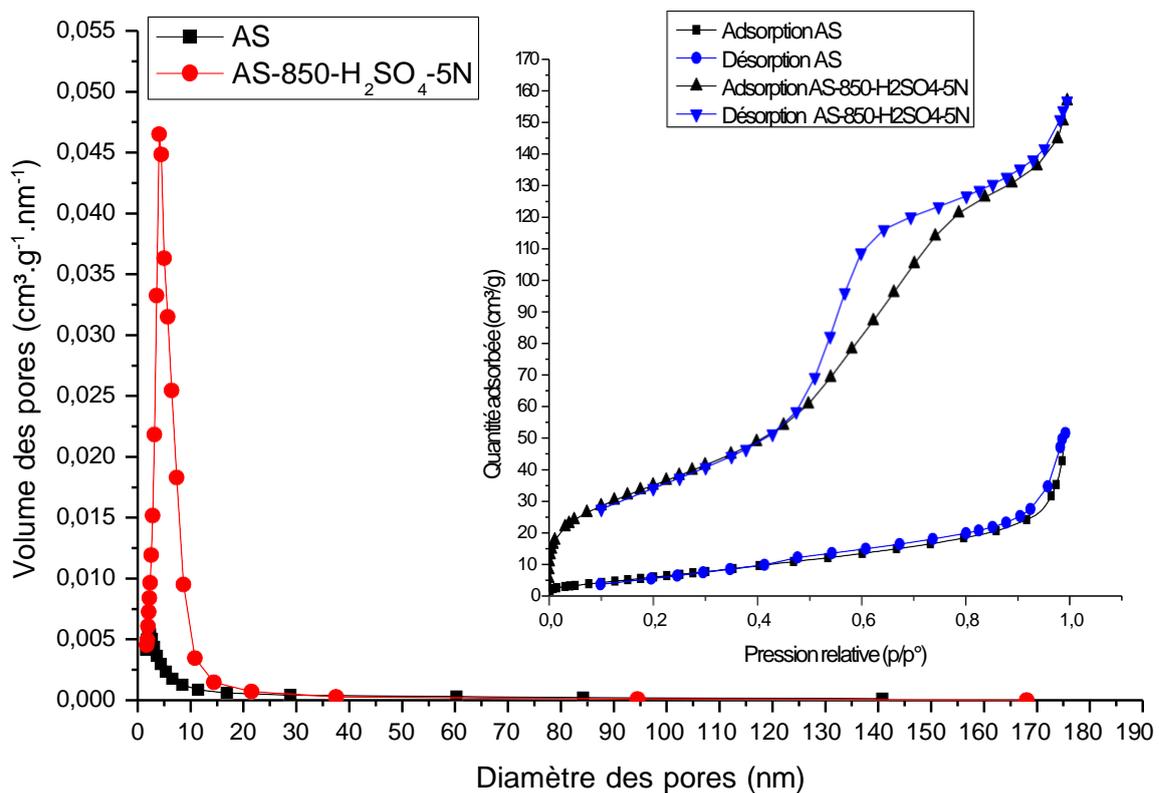


Figure III.1.14 : Courbes de distribution de la taille des particules et d'isothermes linéaires d'adsorption/désorption de l'azote (insérées) d'échantillons des grès brut et modifié thermiquement à 850°C et chimiquement par l'acide sulfurique à 5N.

De même, des paramètres concernant la surface spécifique des adsorbants minéraux analysés, déterminés à partir de l'isotherme BET, apparaissent dans le tableau III.1.5. Les valeurs de la

surface spécifique varient d'environ 26 m²/g pour l'échantillon de roche brute AS, elles atteignent environ 132 m²/g pour l'échantillon AS calciné à 850°C et activé avec de l'acide sulfurique, ce qui représente une augmentation de 80.36%. De ce fait, la surface spécifique du matériau activé par l'acide sulfurique est 5 fois supérieure à celle de matériau original, conséquence de la modification du volume et du nombre des pores.

Les volumes d'azote adsorbés sur la surface du matériau modifié équivalent à environ 5 fois plus de ceux adsorbés sur la surface du matériau naturel (figure III.1.14). La capacité d'adsorption limitée du grès brut est sans doute liée à la porosité réduite de ce minéral, ce qui se justifie notamment en raison du gain de surface spécifique et de volume poreux sur le grès suite au traitement acide, conformément aux informations du tableau III.1.5. Le traitement acide entraîne une régression du contenu en calcium, magnésium, sodium et potassium de la roche gréseuse, indiquant un échange entre les protons de l'acide sulfurique et les cations métalliques de la roche. Parallèlement, le déclin à la fois du taux d'Al₂O₃ et de Fe₂O₃ et le renforcement du taux de SiO₂ incitent à penser au transfert des ions Al³⁺ et Fe³⁺ des tétraèdres d'alumosilicate par les ions d'hydrogène, accompagné de la production additionnelle de groupements hydroxyle. De telles réactions aboutissent à la détérioration partielle de la structure primitive de la roche minérale au profit d'une porosité aménagée (Kuila and Prasad, 2013).

La méthode BJH est conçue à partir de géométries de pores idéalisées, cependant elle permet de recueillir des indications sur la distribution de la taille des pores et par conséquent sur la mésoporosité des matériaux (Jabłońska, et al., 2019), comme le montrent la figure III.1.15 et le tableau III.1.5.

Selon le tableau III.1.5, la moyenne prépondérante du diamètre des pores (dans l'hypothèse d'une forme cylindrique) se situait autour de 10 nm dans l'échantillon AS brut, tandis qu'elle était ramenée entre 6 et 8 nm dans l'échantillon AS modifié. Néanmoins, ces valeurs restent très modestes et sont comprises dans la marge d'incertitude permise par les mesures et à la technique d'analyse (Jabłońska, et al., 2019).

La fraction des mésopores est analogue tant dans le grès brut que dans le grès modifié, mais elle est environ 1.7 fois plus faible dans le cas du traitement thermo-acide. Ce dernier comporte des pores inédits, illustrés par la figure III.1.15, caractérisés ainsi par un maximum observé à un diamètre de mésopore de l'ordre de 8 nm ce qui contribue à l'augmentation de l'aire de la surface spécifique dans ce type de matériau activé (Novikova, et al., 2006 ; Jabłońska, et al., 2019).

Tableau III.1.5 : Caractéristiques dimensionnelles des surfaces d'adsorbants étudiés.

Matériau	Paramètres structuraux de la surface		
	Surface spécifique	Volume des pores	Diamètre moyenne des pores
	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{BJH} (nm)
Grès brut	25.9370	0.0452	10.2816
Grès activé	132.0409	0.2136	6.0619

Références bibliographiques

- Ajala, O.J., Nwosu, F.O., Ahmed, R.K., 2018. Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays. *Appl. Water Sci.* 8, 214. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0855-y>
- Akpomie, K.G., Dawodu, F.A., 2016. Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 5, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2016.01.003>
- Bakharev, T., 2005. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.* 35, 1233–1246. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.002>
- Barshad, I., 1972. Temperature and heat of reaction calibration of the differential thermal apparatus. *Am. Mineral.* 37, 667–694.
- Belver, C., Bañares Muñoz, M.A., Vicente, M.A., 2002. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater.* 14, 2033–2043. <https://doi.org/10.1021/cm0111736>
- Benharrats, N., Belbachir, M., Legrand, A.P., D'espinoze de la Caillerie, J.-B., 2003. ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching. *Clay Miner.* 38, 49–61. <https://doi.org/10.1180/0009855033810078>
- Biel, O., Rožek, P., Florek, P., Mozgawa, W., Król, M., 2020. Alkaline Activation of Kaolin Group Minerals. *Crystals* 10, 268. <https://doi.org/10.3390/cryst10040268>
- Brantley, S.L., Crane, S.R., Crerar, D.A., Hellmann, R., Stallard, R., 1986. 590 Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2349–2361. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90087-6)
- Chaari, I., Medhioub, M., Jamoussi, F., Hamzaoui, A.H., 2021. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye : Characterization, adsorption study and activation mechanism. *J. Mol. Struct.* 1223, 128944. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944>
- Chai, L., Navrotsky, A., 1996. Synthesis, characterization, and energetics of solid solution along the dolomite-ankerite join, and implications for the stability of ordered CaFe(CO₃)₂. *Am. Mineral.* 81, 1141–1147. <https://doi.org/10.2138/am-1996-9-1012>
- Coudrain-Ribstein, A., Gouze, P., de Marsily, G., 1998. Temperature-carbon dioxide partial pressure trends in confined aquifers. *Chem. Geol.* 145, 73–89. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00161-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00161-7)
- Clausi, M., Fernández-Jiménez, A. M., Palomo, A., Tarantino, S. C., & Zema, M., 2018. Reuse of waste sandstone sludge via alkali activation in matrices of fly ash and metakaolin. *Construction and Building Materials*, 172, 212-223. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.221>
- De Paula, F. do C., Effting, L., Arízaga, G.G.C., Giona, R.M., Tessaro, A.L., Bezerra, F.M., Bail, A., 2022. Spherical mesoporous silica designed for the removal of methylene blue from water under strong acidic conditions. *Environ. Technol.* 43, 2278–2289. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1871662>
- D'Elia, A., Pinto, D., Eramo, G., Giannossa, L.C., Ventruti, G., Laviano, R., 2018. Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their

- combination. *Appl. Clay Sci.* 152, 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.036>
- Elert, K., Sebastián, E., Valverde, I., Rodriguez-Navarro, C., 2008. Alkaline treatment of clay minerals from the Alhambra Formation: Implications for the conservation of earthen architecture. *Appl. Clay Sci.* 39, 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.05.003>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., & Criado, M., 2005. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and concrete research*, 35(6), 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>
- Gallouze, H., Akretche, D.-E., Daniel, C., Coelhoso, I., Crespo, J.G., 2021. Removal of Synthetic Estrogen from Water by Adsorption on Modified Bentonites. *Environ. Eng. Sci.* 38, 4–14. <https://doi.org/10.1089/ees.2020.0048>
- Gaucher, E.C., Blanc, P., 2006. Cement/clay interactions – A review: Experiments, natural analogues, and modeling. *Waste Manag.* 26, 776–788. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.027>
- Goldsmith, J.R., Graf, D.L., Witters, J., Northrop, D.A., 1962. Studies in the System CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 : 1. Phase Relations; 2. A Method for Major-Element Spectrochemical Analysis; 3. Compositions of Some Ferroan Dolomites. *J. Geol.* 70, 659–688. <https://doi.org/10.1086/626865>
- Gomri, F., Boutahala, M., Zaghouane-Boudiaf, H., Korili, S.A., Gil, A., 2016. Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites. *Desalination Water Treat.* 57, 26240–26249. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1162208>
- Groen, J. C., Peffer, L. A., & Pérez-Ramírez, J., 2003. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and mesoporous materials*, 60(1-3), 1–17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)
- Hamadi, D.A.S., 2015. Beneficiation Pretreatment and Chemical Activation Method For Preparation and Characterization of Nano Structure Bentonite 10.
- Jabłońska, B., Busch, M., Kityk, A. V., & Huber, P., 2019. Natural and chemically modified post-mining clays—Structural and surface properties and preliminary tests on copper sorption. *Minerals*, 9(11), 704. <https://doi.org/10.3390/min9110704>
- Karunadasa, K.S.P., Manoratne, C.H., Pitawala, H.M.T.G.A., Rajapakse, R.M.G., 2019. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. *J. Phys. Chem. Solids* 134, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.023>
- Khalifa, A.Z., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Heath, A., Patureau, P., Bernal, S.A., Marsh, A.T.M., 2020. Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cem. Concr. Res.* 132, 106050. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050>
- Komadel, P., 1996. Dissolution of Hectorite in Inorganic Acids. *Clays Clay Miner.* 44, 228–236. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440208>
- Komadel, P., Schmidt, D., Madejová, J., Čížel, B., 1990. Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions. *Appl. Clay Sci.* 5, 113–122. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(90\)90017-J](https://doi.org/10.1016/0169-1317(90)90017-J)

- Kooli, F., Liu, Y., Al-Faze, R., Al Suhaimi, A., 2015. Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *Appl. Clay Sci.* 116, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.044>
- Kuila, U., Prasad, M., 2013. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophys. Prospect.* 61, 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
- Kumar, A., Lingfa, P., 2020. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Mater. Today Proc.* 22, 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>
- Kumar, P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G., 1995. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1440–1448. <https://doi.org/10.1021/ie00043a053>
- Kumar, S., Panda, A.K., Singh, R.K., 2013. Preparation and Characterization of Acid and Alkaline Treated Kaolin Clay. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 8, 61–69. <https://doi.org/10.9767/bcrec.8.1.4530.61-69>
- Li, S., Huo, R., Wang, B., Ren, Z., Ding, Y., Qian, M., & Qiu, T., 2018. Experimental study on physicomaterial properties of sandstone under acidic environment. *Advances in Civil Engineering.* <https://doi.org/10.1155/2018/5784831>
- Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M., Komadel, P., 1998. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 54, 1397–1406. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00040-7)
- Mahanta, B., Ranjith, P.G., Vishal, V., Singh, T.N., 2020. Temperature-induced deformational responses and microstructural alteration of sandstone. *J. Pet. Sci. Eng.* 192, 107239. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107239>
- Manuella, F.C., Carbone, S., Barreca, G., 2012. Origin of Saponite-Rich Clays in a Fossil Serpentinite-Hosted Hydrothermal System in the Crustal Basement of the Hyblean Plateau (Sicily, Italy). *Clays Clay Miner.* 60, 18–31. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600102>
- Marsh, A., Heath, A., Patureau, P., Evernden, M., Walker, P., 2018. Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 166, 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.011>
- Mendioroz, S., Pajares, J.A., Benito, I., Pesquera, C., Gonzalez, F., Blanco, C., 1987. Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 to H2 type of hysteresis. *Langmuir* 3, 676–681. <https://doi.org/10.1021/la00077a017>
- Moronta, A., Ferrer, V., Quero, J., Arteaga, G., Choren, E., 2002. Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium-exchanged clays. *Appl. Catal. Gen.* 230, 127–135. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)01001-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)01001-8)
- Motlagh, M.M.K., Rigi, Z.A., Yuzbashi, A.A., 2008. to evaluate an acid activated bentonite from khorasan (iran) for use as bleaching 7.
- Naderi Khorshidi, Z., Tan, X., Liu, Q., Choi, P., 2017. Influence of structural Al and Si vacancies on the interaction of kaolinite basal surfaces with alkali cations: A molecular

- dynamics study. *Comput. Mater. Sci.* 140, 267–274.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.09.004>
- N'Guessan, N.E., Joussein, E., Courtin-Nomade, A., Paineau, E., Soubrand, M., Grauby, O., Robin, V., Cristina, C.D., Vantelon, D., Launois, P., Fondanèche, P., Rossignol, S., Texier-Mandoki, N., Bourbon, X., 2021. Role of cations on the dissolution mechanism of kaolinite in high alkaline media. *Appl. Clay Sci.* 205, 106037.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106037>
- Novikova, L. A., Bel'chinskaya, L. I., & Roessner, F., 2006. Effect of treatment with acids on the state of the surface of natural clay minerals. *Russian journal of physical chemistry*, 80(Suppl 1), S185-S188. <https://doi.org/10.1134/S0036024406130292>
- Panda, A.K., Mishra, B.G., Mishra, D.K., Singh, R.K., 2010. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 363, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022>
- Pentrak M, Hronsky V, Palkova H, Uhlik P, Komadel P, Madejova J., 2018. Alternation of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: A combined XRD, FTIR, MASNMR and AES study. *Appl Clay Sci.* 163:204–213.
- Petrov, I., Michalev, T., 2012. Synthesis of Zeolite A: A Review.
- Plevová, E., Vaculíková, L., Kožušníková, A., Daněk, T., Pleva, M., Ritz, M., Simha Martynková, G., 2011. Thermal study of sandstones from different Czech localities. *J. Therm. Anal. Calorim.* 103, 835–843. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1129-6>
- Provis J.L., Duxson P., Kavalerova E., Krivenko P.V., Pan Z., Puertas F., van J.S.J. Deventer, Historical aspects and overview, in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.), *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014, pp. 11–57, , https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2_2.
- Qiao, Z., Liu, Z., Zhang, S., Yang, Y., Wu, Y., Liu, L., Liu, Q., 2020. Purification of montmorillonite and the influence of the purification method on textural properties. *Appl. Clay Sci.* 187, 105491. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105491>
- Rakhimova, N.R., Rakhimov, R., Morozov, V., Eskin, A., 2020. Calcined Low-grade Clays as Sources for Zeolite Containing Material. *Period. Polytech. Civ. Eng.* <https://doi.org/10.3311/PPci.14084>
- Reinoso, D.M., Angeletti, S., Cervellini, P.M., Boldrini, D.E., 2020. Study of structural properties of acid-treated natural sediment and its application as a sustainable catalyst. *Braz. J. Chem. Eng.* 37, 679–690. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00066-2>
- Rios, C., Williams, C., Fullen, M., 2009. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* 42, 446–454. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.05.006>
- Ristić, M., Krehula, S., Reissner, M., Musić, S., 2017. ⁵⁷Fe Mössbauer, XRD, FT-IR, FE SEM Analyses of Natural Goethite, Hematite and Siderite. *Croat. Chem. Acta* 90. <https://doi.org/10.5562/cca3233>
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K., 2013. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press.

- Rouquerol J., Rouquerol F. and Sing K.S.W., 1998. Absorption by Powders and Porous Solids. Academic press, ISBN 0080526012.
- Rowles, M. R., & O'Connor, B. H., 2009. Chemical and structural microanalysis of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(10), 2354-2361. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03191.x>
- San Cristóbal, A.G., Castelló, R., Martín Luengo, M.A., Vizcayno, C., 2010. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins A comparative study. *Appl. Clay Sci.* 49, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.012>
- Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E.C., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., 2017. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 5918–5932. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8304-7>
- Seyama H, Kinoshita K, Soma M (2002) Surface alteration of plagioclase during acid dissolution. *Surf Interface Anal* 34(1):289–292
- Sing, K. S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Somerton, W.H., 1992. Thermal Properties and Temperature-Related Behavior of Rock/fluid Systems. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands.
- Souri, A., Kazemi-Kamyab, H., Snellings, R., Naghizadeh, R., Golestani-Fard, F., Scrivener, K., 2015. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. *Cem. Concr. Res.* 77, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.017>
- Sruthi, P. L., 2017. Characterization of kaolinitic clays subjected to alkali contamination. *Applied Clay Science*, 146, 535-547. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.012>
- Stedel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G., Emmerich, K., 2009a. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Appl. Clay Sci.* 44, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.002>
- Stedel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G., Emmerich, K., 2009b. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Appl. Clay Sci.* 44, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.001>
- Stedel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G., Emmerich, K., 2009c. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Appl. Clay Sci.* 44, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.002>
- Stevenson, M., & Sagoe-Crentsil, K., 2005. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers: Part I Metakaolin-derived inorganic polymers. *Journal of materials science*, 40, 2023-2036. <https://doi.org/10.1007/s.10853-005-1226-2>
- Stromberg, J.M., Barr, E., Banerjee, N.R., 2018. Early carbonate veining and gold mineralization in the Timmins camp: Depositional context of the Dome mine ankerite veins. *Ore Geol. Rev.* 97, 55–73. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.022>
- Stuart, K.H.I., B.H., Thomas, P.S., Ray, A.S., 2007. Thermal characterization of the clay binder of heritage Sydney sandstones. URL:

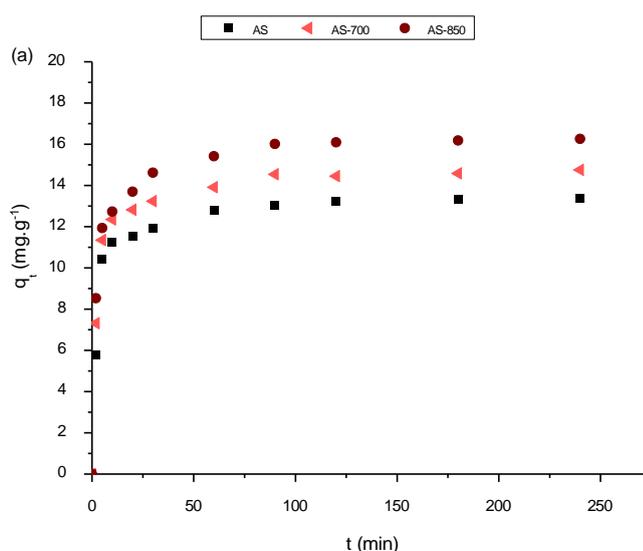
- Suárez Barrios, M., de Santiago Buey, C., García Romero, E., Martín Pozas, J.M., 2001. Textural and structural modifications of saponite from Cerro del Aguila by acid treatment. *Clay Miner.* 36, 483–488. <https://doi.org/10.1180/0009855013640003>
- Sun, Q., Lü, C., Cao, L., Li, W., Geng, J., Zhang, W., 2016. Thermal properties of sandstone after treatment at high temperature. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 85, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2016.03.006>
- Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzlberger, C., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H., 2007. An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. *Environ. Chem. Lett.* 5, 9–12. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0079-5>
- Terrés, E., Ramírez, S.S., Domínguez, J.M., Montoya, A., Navarrete, J., Gómez-Cisneros, M., 1996. Influence of the Synthesis Parameters on Textural and Structural Properties of MCM-41 Mesoporous Materials. *MRS Proc.* 431, 111. <https://doi.org/10.1557/PROC-431-111>
- Tyagi, B., Chudasama, C.D., Jasra, R.V., 2006. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 64, 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018>
- Vaičiukyniene, D., Baltakys, K., & Kantautas, A., 2009. Hydrosodalite ion exchange in saturated Ca (OH) 2 solution. *Materials Science-Poland*, 27(2).
- Xin, L., Li, C., Liu, W., Xu, M., Xie, J., Han, L., An, M., 2021. Change of sandstone microstructure and mineral transformation nearby UCG channel. *Fuel Process. Technol.* 211, 106575. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106575>
- Zatta L, Ramos LP, Wypych F., 2012. Acid activated montmorillonite as catalysts in methyl esterification reactions of lauric acid. *J Oleo Sci.* 61(9):497–504. <https://doi.org/10.5650/jos.61.497>
- Zhang, Z., Wang, H., Zhu, Y., Reid, A., Provis, J. L., & Bullen, F. (2014). Using fly ash to partially substitute metakaolin in geopolymer synthesis. *Applied Clay Science*, 88, 194-201. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.025>

III.2.1 Optimisation expérimentale des paramètres d'adsorption

L'étude d'optimisation implique des tests préliminaires en mode batch comme des initiations nécessaires à la définition des paramètres de fonctionnement du processus d'adsorption contribuant à la perfection du système de fixation des molécules du paracétamol à la surface de chacun des matériaux élaborés et à la clarification du mécanisme associé.

III.2.1.1 Détermination du temps d'équilibre

Tel qu'il est indiqué dans la figure III.2.1 (a, b et c) qui représentent l'effet du temps de contact sur l'adsorption du paracétamol dans des conditions du pH de la solution et de température du milieu ambiant et des quantités équitables du solide et du liquide. Le phénomène de captage des molécules du PCTML est similaire chez tous les matériaux expérimentés. Dans un premier temps, le processus se déroule assez vite après 30 minutes de contact. Comme il y a de multiples sites actifs vacants à occuper, il en résulte une force motrice intense lorsque les molécules passent de la solution et arrivent à la surface de l'argile, ce qui traduit par un phénomène d'adsorption précoce (Wamba et al., 2017; Zhang et al., 2014). Au bout des 60 premières minutes, le phénomène en terme quantité de rétention est à son maximum de saturation. Puis une brève progression survenant après 1 heure (continue jusqu'à 120 minutes), imputable au recouvrement de tous les sites actifs de la surface. Finalement, une ultime adsorption accompagnée par un faible pouvoir de suppression au-delà de 2 heures (suite à 240 minutes), cette phase du processus est marquée et caractérisée principalement par la diffusion intraparticulaire (Rad et al., 2015).



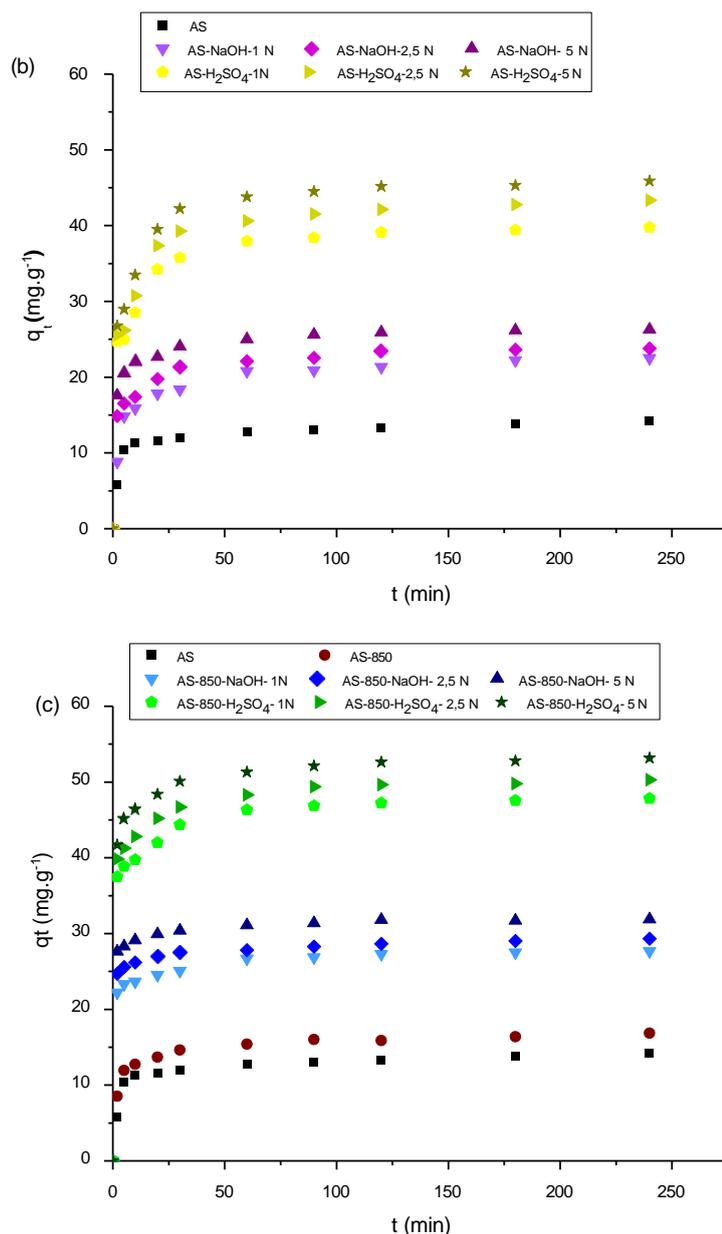


Figure III.2.1 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de PCTML sur : (a) AS brut et calciné, (b) AS activé chimiquement et (c) AS activé thermo-chimiquement ($S/L=1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{PCTML}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, $T= 20^\circ\text{C}$).

Les faibles quantités adsorbées de paracétamol au moment de l'équilibre sont enregistrées variant entre 13.43, 14.75 et 16.11 mg.g⁻¹ pour le grès brut et les grès calcinés à 700 et 850 °C, respectivement. Tandis que, la quantité adsorbée s'améliore de plus en plus avec les différentes combinaisons du traitement du grès investigué et également leurs degrés d'activation. Les importantes quantités de PCTML adsorbées à la surface de chacun des meilleurs matériaux activés atteignent 25.80 et 31.58 mg.g⁻¹ pour AS-NaOH-5N et AS-850-NaOH-5N ainsi que 44.92 et 52.38 mg.g⁻¹ pour AS-H₂SO₄ -5N et AS-850-H₂SO₄ -5N, respectivement. La rapidité

et la grande capacité d'adsorption du PCTML sur ces grès activés reviennent aux dimensions des sites d'adsorption provenant des grands volumes des pores et des surfaces spécifiques qui facilitent encore plus le passage des molécules de ce produit pharmaceutique aux zones poreuses actives par la diffusion à travers la paroi des pores très fins (Wamba et al., 2017; Zhang et al., 2014).

De ce fait, pour une élimination efficace des molécules de PCTML du milieu aqueux, il convient d'utiliser une concentration maximale d'agents activateur acide/base de 5N. Parallèlement, le temps de contact requis pour assurer l'équilibre des prochaines évaluations est de 120 minutes.

III.2.1.2. Détermination du pH de solution optimal

Le paracétamol fait partie de la classe des électrolytes faibles et possède un pKa de 9.38. Cet électrolyte coexiste à la fois en tant que composé ionique (base) et non ionique (acide) (Bernal et al., 2017). Le degré de coexistence de ces deux formes, acide et basique, varie exclusivement en fonction du pH du milieu (Jiang et al., 2013; Mohd, 2015), jusqu'à pH 7, une proportion de 90 % du PCTML se présente entièrement protonée, tandis que dans les conditions alcalines, soit à un pH dépassant 7, la fonction phénolique du PCTML connaît une transformation par déprotonation qui le rend donc neutre. Entre le pH 7 et 9.38, voire au-delà, il se trouve en état anionique (Thakur et al., 2020).

La figure III.2.2 (a, b et c) représentent l'influence du pH initial de la solution sur la capacité d'adsorption du PCTML par le grès brut, le grès calciné et aussi par le grès modifié. La capacité d'adsorption du PCTML pour les différents adsorbants argileux examinés à tendance d'augmenter à mesure que le pH grimpe de 2 à 7, pour ensuite diminuer dès que le pH monte. L'élimination maximale du PCTML est atteinte 11.93, 14.62, 25.24, 31.21, 43.78, 51.30 mg.g⁻¹ respectivement pour l'AS brut, l'AS-850 calciné, l'AS-NaOH-5N, l'AS-850-NaOH-5N, l'AS- H₂SO₄-5N, et l'AS-850-H₂SO₄-5N à pH optimale égale à 7. Effectivement, le pourquoi du chargement maximal à pH = 7 se réfère aux forces d'attraction et de répulsion électrostatiques entre les grès utilisées et le médicament relevant de la surface de chacune de ces structures. Les interactions charge-charge suffisent amplement à justifier la contribution du changement du pH sur la charge du paracétamol (Anirudhan et al., 2014).

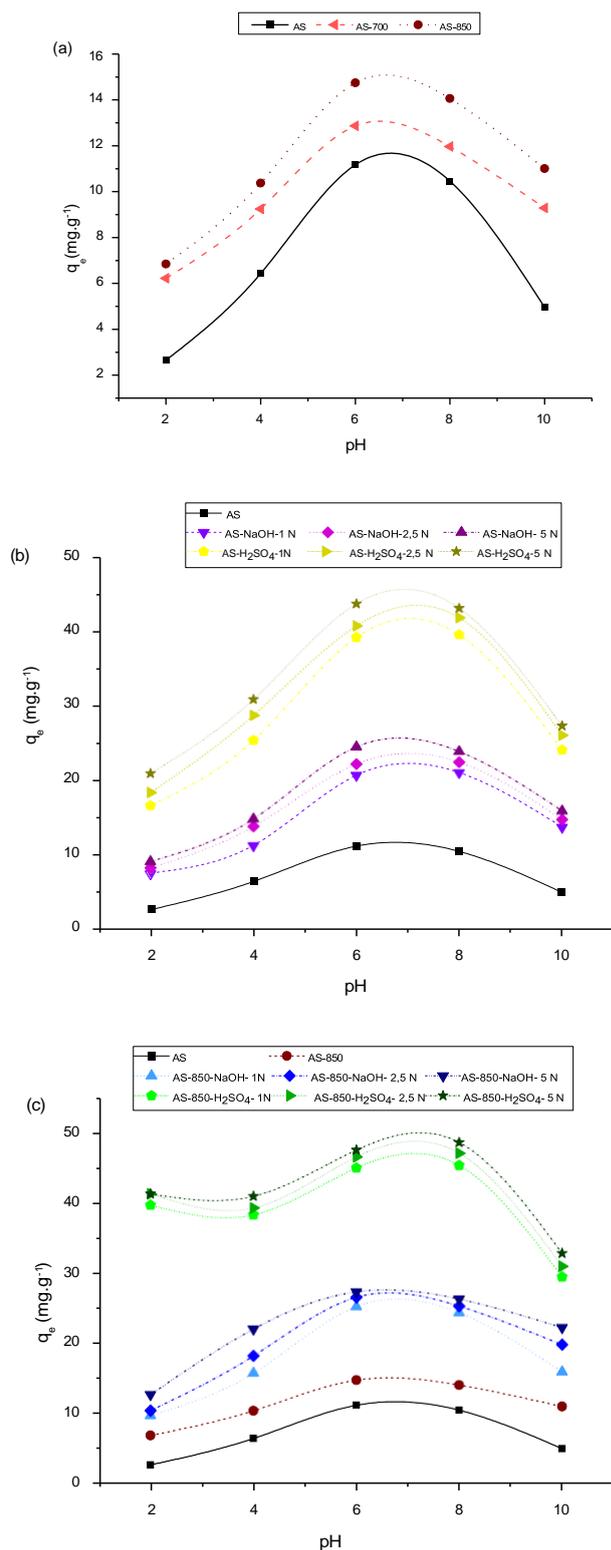


Figure III.2.2 : Effet du pH sur l'élimination du PCTML sur : (a) le grès activé thermiquement, (b) le grès activé chimiquement et (c) le grès activé thermo-chimiquement.

($S/L=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{PCTML}} = 70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t= 120 \text{ min}$, $T= 20^\circ\text{C}$).

En fait, la majorité de leurs molécules étaient donc non chargées dans les plages de pH examinées (compris entre pH 4-8). Il semble à présent le rôle marginal des interactions électrostatiques lors de la réception de ces molécules sur le grès (Kryuchkova et al., 2021).

À pH initial neutre, la surface de la partie acide du grès brut, du grès calciné (figure III.2.2a) ainsi que le grès attaqué par un agent activateur (figures III.2.2b et III.2.2c) aura une charge faiblement protonée alors que le groupe -OH du paracétamol sera neutre contribuant ainsi à renforcer l'interaction d'attraction et à faciliter le processus d'adsorption à ce pH. Pour des valeurs de pH plus basses (pH acide $< p\text{H}_{\text{PZC}}$), les liants acides des adsorbants vont en outre être protonés et suscitent ainsi une répulsion entre les molécules de PCTML de la forme protonées avec la surface de grès chargée positivement. Tandis qu'en élevant le pH, il y aura un recul du degré de déprotonation de la liaison acide et un accroissement de la charge. Lorsque le pH excède 7, ces charges deviennent de plus en plus faibles. En conséquence, quand le pH est plus aigu (pH basique $> p\text{H}_{\text{PZC}}$), l'ion -OH du paracétamol est déprotoné, et il en résulte une répulsion électrostatique forte et une charge réduite entre les surfaces négatives du grès Algérien et la forme anionique des molécules de PCTML. La répulsion électrostatique a nettement influencé cette réduction de charge associée aux valeurs accrues du pH. Ce phénomène se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption du paracétamol (Anirudhan et al., 2014).

Cette étude signe évident du rôle fondamental joué à cet égard par le pH de la solution lors du processus de fixation des molécules de PCTML.

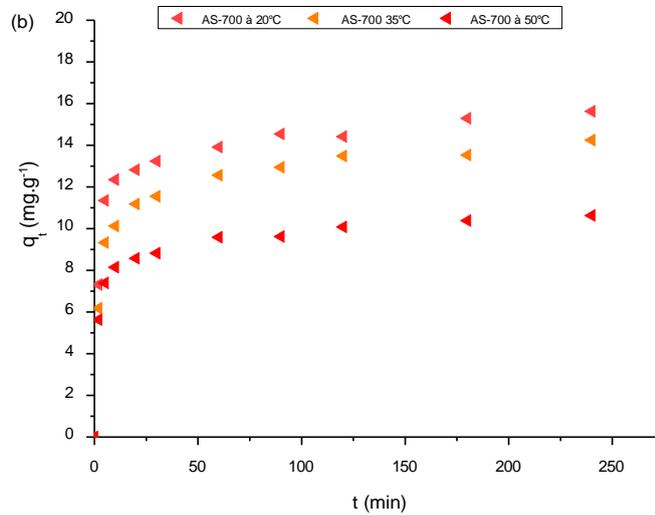
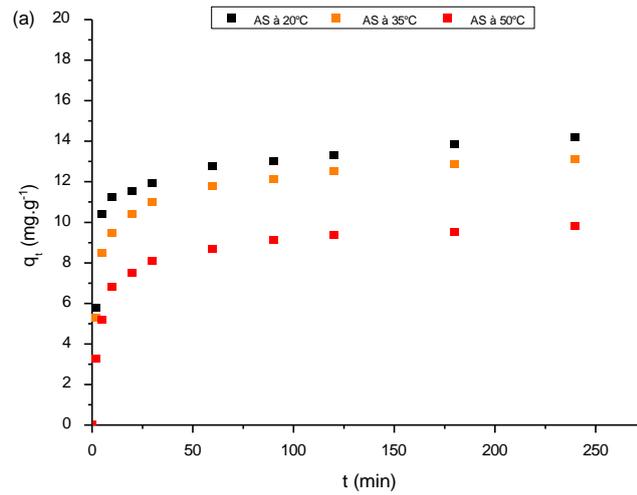
La décision du pH optimal pour l'adsorption de la matière organique est dictée par le caractère chimique de l'adsorbant, la solubilité de l'adsorbat mais aussi par le pH du milieu et la force ionique. La totalité des expérimentations étudiées précédemment à pH 7 au cours de plusieurs recherches, car c'est le pH habituel des eaux usées chargées en produits pharmaceutiques, lesquelles sont censées en principe être neutralisées en amont de leur libération dans la nature (Saucier et al., 2017). Cela explique la sélection du pH neutre comme le pH optimal dans la poursuite des travaux, compte tenu de la très haute affinité des argiles modifiées envers ce produit organique.

III.2.1.3. Détermination de la température d'adsorption optimale

Les propriétés d'adsorption des matériaux argileux : brut, calcinés et modifiés chimiquement ont été évaluées à des températures de 20, 35 et 50 °C en vue de vérifier l'influence de la température sur le pouvoir d'élimination. Comme le montre la figure III.2.3 (a, b et c) et aussi la figure III.2.4, l'effet de la température est négligeable sur la capacité d'élimination et ce, pour tous les adsorbants. Ainsi, lors des essais suivants, la température optimale était fixée à la

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

température ambiante de 20 °C, dont une légère atténuation des capacités d'adsorption est observée à 35°C, sauf que l'adsorption décroît sensiblement à plus haute température, jusqu'à 50°C. Cette atténuation du potentiel d'adsorption de l'argile en fonction de la température élevée est probablement due au phénomène de déstabilisation des forces physiques intervenant dans l'interaction adsorbat-adsorbant (Khazri et al., 2017)



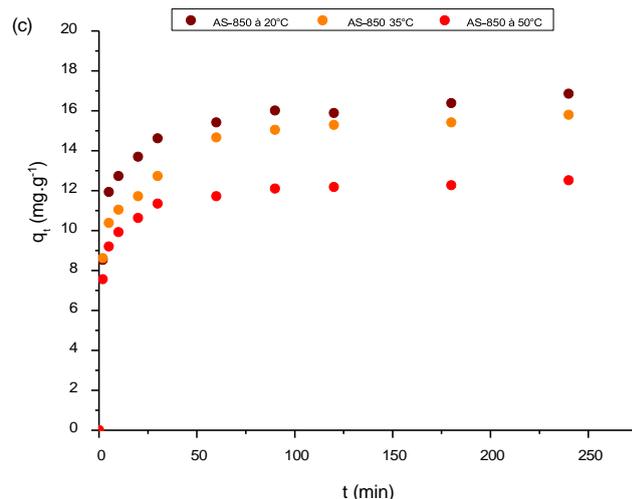


Figure III.2.3 : Effet de la température du milieu sur l'adsorption de PCTML sur :
 (a) l'AS brut et l'AS calciné : (b) à 700°C et (c) à 850°C. ($S/L=1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{PCTML}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 7$, $t = 240 \text{ min}$).

Il est intéressant globalement à noter que la température du milieu ne modifiera pas considérablement la capacité d'adsorption du paracétamol, donc la réalisation des interconnexions adsorbat-adsorbant à l'interface liquide/solide ne demande pas d'énergie supplémentaire et ce notamment dans le cas d'une activation acide forte exercée sur le grès brut ou voire calciné par rapport aux autres types d'activation. Il en découle un échange d'énergie survenant conjointement au procédé d'adsorption, qui se traduit par un dégagement de chaleur vers l'environnement extérieur résultant des interactions entre les espèces présentes dans le système (Errais, 2011).

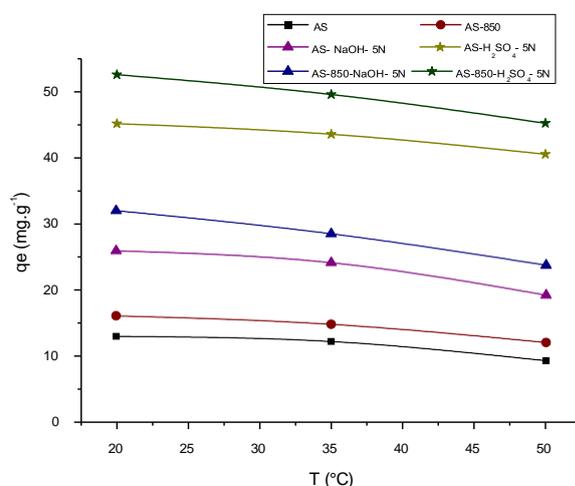
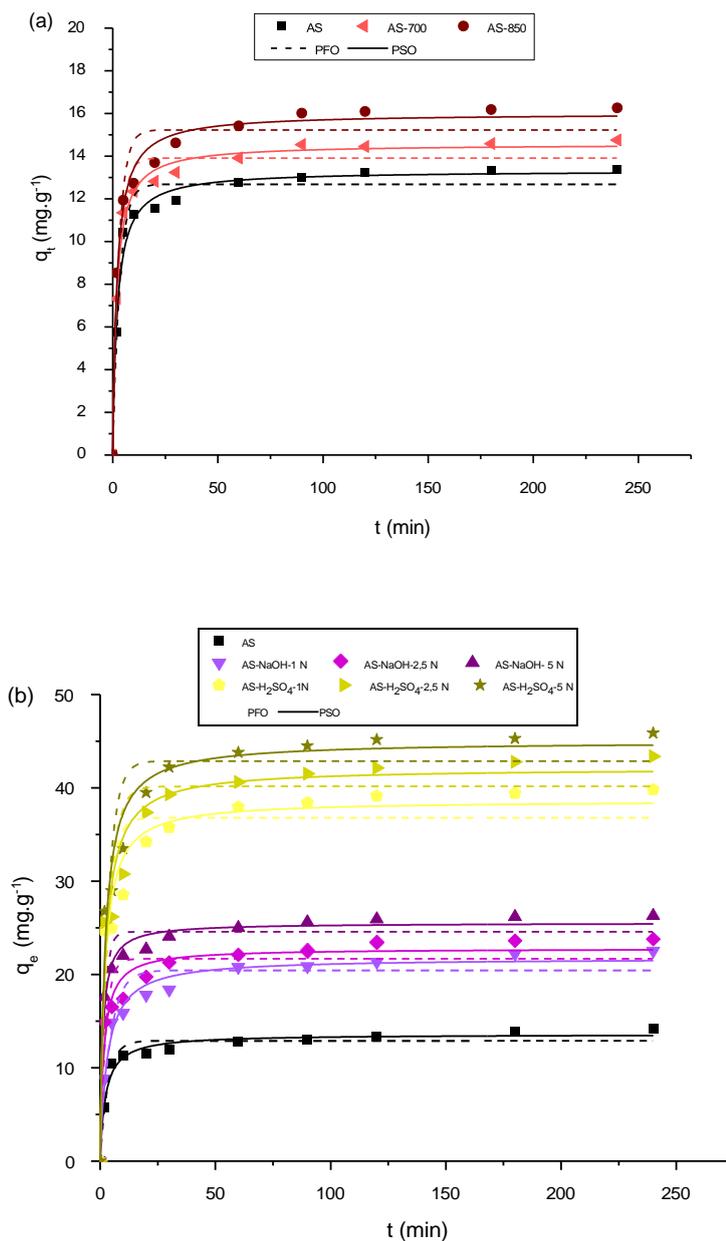


Figure III.2.4 : Effet de la température sur l'adsorption de PCTML sur les différents types des matériaux traités. ($S/L=1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{PCTML}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $t = 240 \text{ min}$).

II.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les courbes de la vitesse de la réaction d'adsorption présentées dans la figure III.2.5 (a, b et c) et le récapitulatif des résultats de l'ajustement est donné dans le tableau III.2.1 concernant les divers types d'activation du grès, sont établies de façon à déterminer le modèle cinétique le plus approprié entre le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre, permettant de suivre le déroulement du processus d'adsorption.



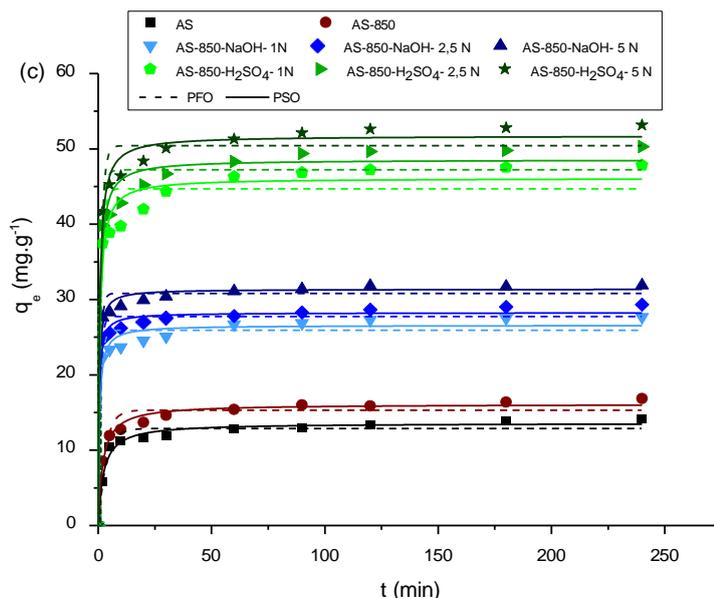


Figure III.2.5 : Résultats expérimentaux de la cinétique d'élimination de PCTML selon le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO) : (a) AS activé thermiquement, (b) AS activé chimiquement (c) AS activé thermo-chimiquement. ($S/L=1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{PCTML}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t=240 \text{ min}$).

D'après ces résultats exposés, la bonne modélisation du phénomène d'adsorption correspond exactement au modèle de pseudo-second ordre, vu la proximité entre les valeurs de la quantité adsorbé q_e expérimentale et celle donnée par ce modèle avec une erreur relative, ERM %, beaucoup plus faible ainsi qu'un coefficient de détermination, R^2 , bien supérieur aux estimations du modèle pseudo-premier ordre.

Table III.2.1 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation pour différents modèles cinétiques d'élimination de PCTML par les grès activés.

Type d'activation	Adsorbant	Pseudo premier ordre					Pseudo second ordre			
		q_e, exp (mg.g^{-1})	q_e, calc (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	ERM %	R^2	q_e, calc (mg.g^{-1})	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	ERM %	R^2
Activation thermique	AS	13.40	12.88	0.75	4.33	0.959	13.59	0.032	3.81	0.979
	AS-700	14.75	14.13	0.71	4.71	0.956	14.84	0.034	3.96	0.984
	AS-850	16.09	15.31	0.72	4.87	0.941	16.11	0.031	2.52	0.986
Activation chimique	AS-NaOH-1N	21.48	20.44	0.80	5.07	0.935	21.75	0.015	3.24	0.983
	AS- NaOH-2,5N	23.26	21.67	0.66	6.83	0.896	22.79	0.028	2.50	0.963
	AS- NaOH-5N	26.06	24.57	0.58	4.76	0.951	25.53	0.037	1.88	0.987
	AS-H ₂ SO ₄ -1N	38.93	36.80	0.72	5.44	0.879	38.63	0.014	1.71	0.956

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

	AS- H ₂ SO ₄ -2,5N	42.08	40.16	0.76	4.52	0.889	42.17	0.011	1.92	0.961
	AS- H ₂ SO ₄ -5N	44.92	42.87	0.74	4.56	0.905	44.98	0.010	1.38	0.970
Activation	AS-850-NaOH-1N	27.21	25.92	0.40	4.72	0.960	26.58	0.073	2.30	0.981
thermo-	AS-850-NaOH-2,5N	28.62	27.74	0.34	3.05	0.980	28.25	0.098	1.90	0.992
chimique	AS-850-NaOH-5N	31.81	30.66	0.32	2.93	0.984	31.19	0.098	1.35	0.993
	AS-850-H ₂ SO ₄ -1N	47.15	44.71	0.43	5.17	0.946	46.10	0.034	2.22	0.976
	AS-850-H ₂ SO ₄ -2,5N	49.48	47.22	0.42	4.56	0.957	48.57	0.035	2.04	0.983
	AS-850-H ₂ SO ₄ -5N	52.39	50.41	0.44	3.76	0.971	51.73	0.033	1.57	0.990

La modélisation cinétique par PSO en utilisant différents adsorbants est récurrente dans des études similaires mentionnant les charbons actifs (Nadolny et al, 2020 ; Ouazene et al., 2022 ; Wong et al, 2018) qui sont largement utilisés pour l'adsorption du paracétamol.

Selon les indications fournies sur la Figure III.2.6 (a, b et c) et celles des Tableaux III.2.2, la modélisation de la diffusion intra-particulaire qui a été optée aux données expérimentales de la cinétique d'adsorption de PCTML montre nettement la linéarisation des deux droits tracés pour tous les adsorbants. Ceci révèle que le phénomène d'adsorption comporte deux étapes distinctes : la première plus rapide fait référence à la diffusion dans des macropores et des mésopores (Asfour et al., 2007; Crank, 1979 ; McKay, 1980), alors que la seconde plus lente évoque la diffusion dans les micropores des molécules de PCTML (Allen et al., 1989; Fierro et al., 2008), pour les grandes différences entre les constantes de vitesses ($K_{i1} > K_{i2}$). En outre, les courbes linéaires tracées affichent une caractéristique de déviation par rapport à l'origine, qui désigne une augmentation de l'épaisseur de la couche limite ($C_2 > C_1$) qui est déterminée en reportant ces courbes sur l'axe des ordonnées. Ces déviations sont généralement justifiées par des taux de transfert massique plus variés aux stades initial et final de l'adsorption et permettent de supposer que l'effet de la diffusion interstitielle ne commande pas uniquement le taux de fixation, mais aussi les apports de diffusion de la couche limite ou de la diffusion en masse externe des solides (Fierro et al., 2008).

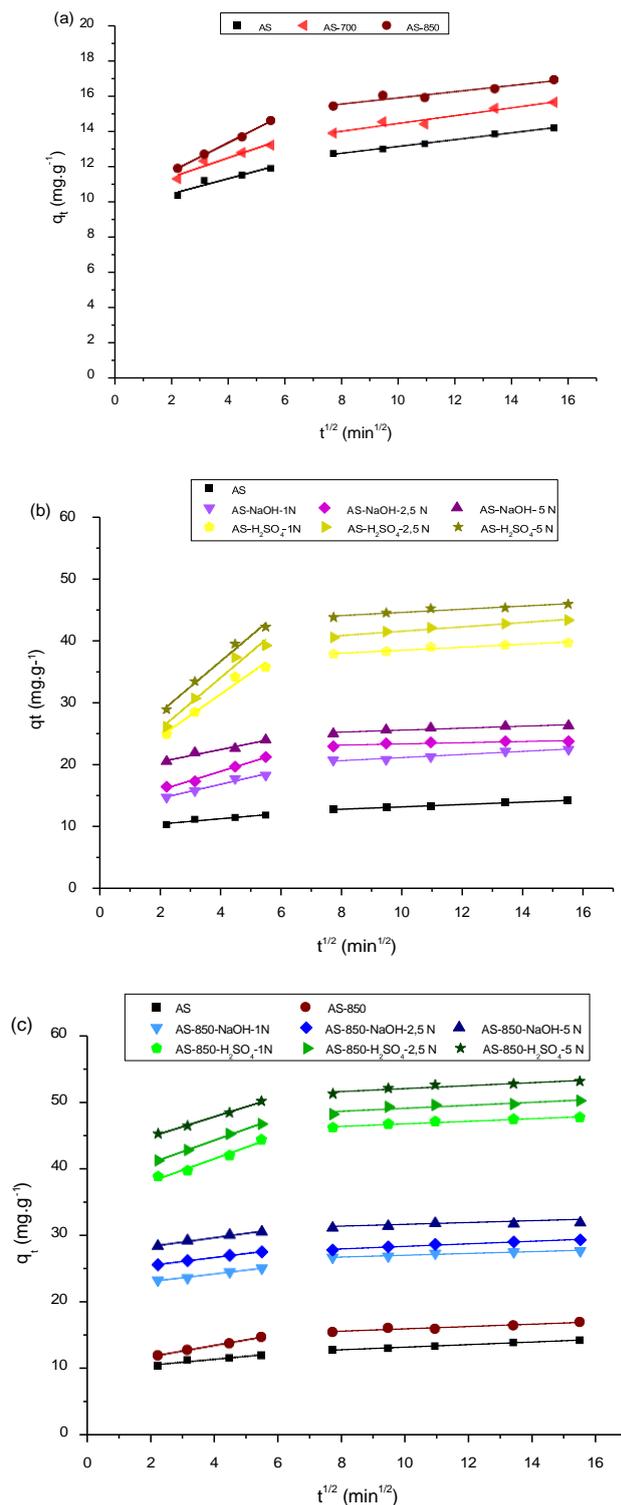


Figure III.2.6 : Modèles expérimentaux de diffusion intra-particulaire de l'élimination de PCTML par : (a) AS activé thermiquement, (b) AS activé chimiquement (c) AS activé thermo-chimiquement. ($S/L=1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{PCTML}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

Les hautes valeurs de K_i des grès chimiquement modifiés par rapport aux celles des grès bruts et calcinés sont probablement associées à leur porosité et à leur surface spécifique élevées (Coulbaly et al., 2016). Il en résulte des pores plus larges pour les molécules de PCTML qui favorisent la circulation de ces molécules au sein de ces matériaux (Mestre et al., 2011).

Tableau III.2.2 : Constantes de vitesse et coefficients de corrélation pour le modèle de diffusion intra-particulaire de l'élimination de PCTML par les grès activés.

Type d'activation	Adsorbant	Diffusion intraparticulaire					
		K_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{1/2}$)	C_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	K_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{1/2}$)	C_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Activation mécanique	AS	0.43	9.64	0.873	0.19	11.26	0.994
Activation thermique	AS-700	0.55	10.33	0.895	0.21	12.52	0.922
	AS-850	0.81	10.11	0.997	0.17	14.14	0.903
Activation chimique	AS-NaOH-1N	1.14	12.34	0.964	0.25	18.72	0.943
	AS- NaOH-2.5N	1.52	12.89	0.984	0.10	22.42	0.736
	AS- NaOH-5N	0.99	18.52	0.943	0.16	24.00	0.840
	AS-H2SO4 -1N	3.6	17.57	0.959	0.24	36.22	0.930
	AS- H2SO4 -2.5N	4.17	17.38	0.960	0.34	38.18	0.968
	AS- H2SO4 -5N	4.15	20.08	0.982	0.25	42.06	0.896
Activation thermo- chimique	AS-850-NaOH-1N	0.56	21.98	0.985	0.13	25.66	0.920
	AS-850-NaOH-2.5N	0.58	24.30	0.997	0.19	26.43	0.970
	AS-850-NaOH-5N	0.64	26.98	0.982	0.10	30.54	0.690
	AS-850-H2SO4-1N	1.70	34.70	0.963	0.18	45.00	0.938
	AS-850-H2SO4-2.5N	1.69	37.49	0.998	0.22	46.98	0.797
	AS-850-H2SO4-5N	1.49	41.81	0.995	0.21	49.89	0.857

III.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

A partir des caractéristiques des isothermes d'adsorptions illustrées dans les figures ci-dessous, les isothermes des matériaux argileux traités présentent une allure de type S conformément à la classification de Giles en solution à des niveaux de concentration inférieurs et un point d'inflexion est le signe typique de la mise en œuvre de deux modes d'adsorption, ce comportement se manifeste quand la première couche du soluté est adsorbée dans un premier temps, suivie de plusieurs autres couches (Giles et al., 1974).

Comme discuté précédemment, la température du milieu n'a pas d'influence significative sur le processus d'adsorption. Le potentiel d'adsorption varie selon une relation inversement proportionnelle à la température (figure III.2.7 a, b et c). En effet, la quantité de PCTML adsorbée est décroissante avec l'augmentation de la température de 293 à 323 K.

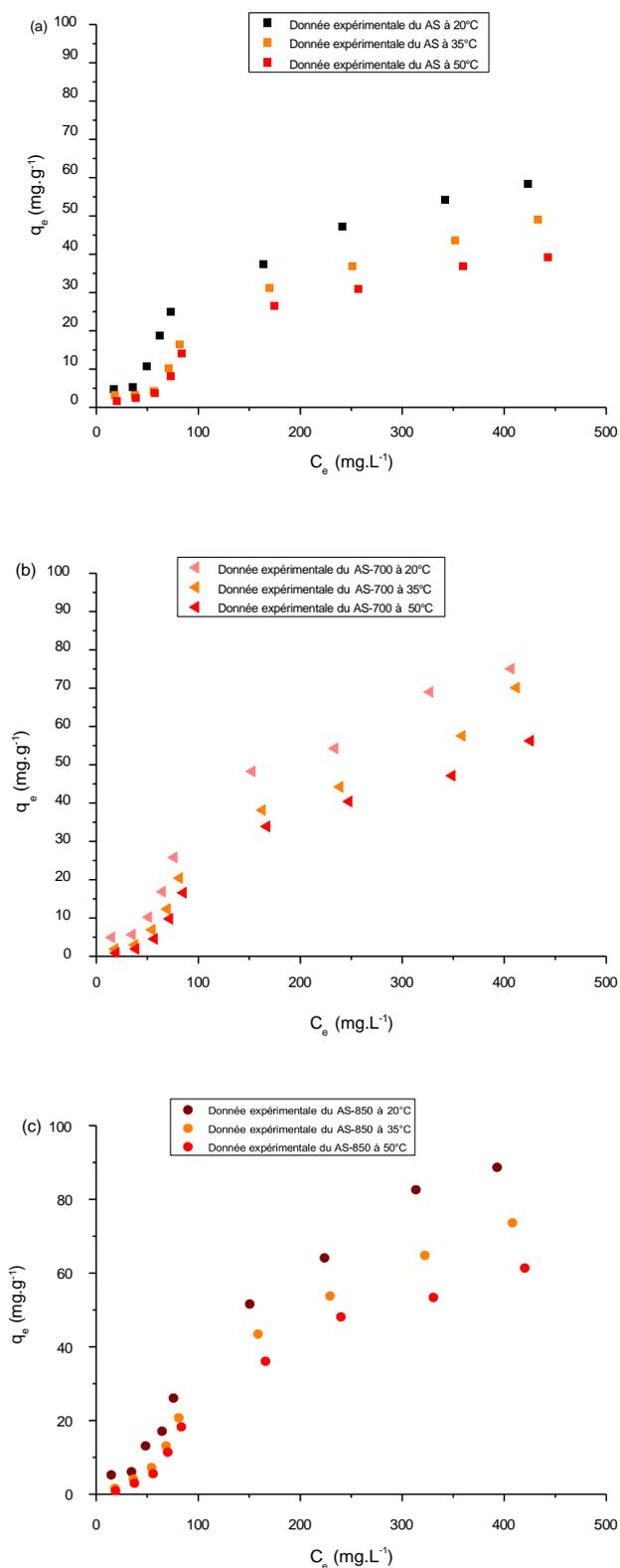
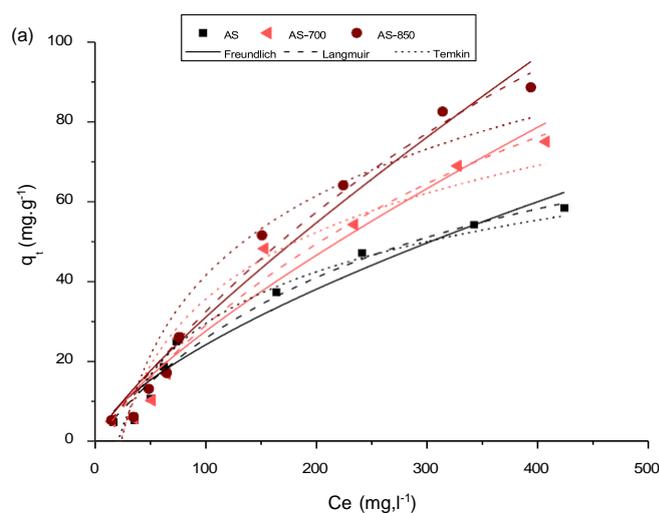


Figure III.2.7 : Isotherme d'adsorption de PCTML sur (a) AS brut et AS calciné : (b) à 700°C et (c) à 850°C. (S/L=1 g.L⁻¹, pH =7, t=120 min, T= 20°C).

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

Parmi les modèles isothermes répertoriés dans la littérature, tels que : isotherme de Langmuir, de Freundlich et de Temkin retenus dans la présente étude (Figure III.2.8). Le modèle de Langmuir convient le mieux à l'adaptation non linéaire des résultats expérimentaux sur les grès bruts et calcinés en raison des faibles valeurs de l'erreur relative, ERM%, et des coefficients de corrélation, R^2 , rapprochant l'unité. En plus de cela, la favorabilité du processus est expliquée par les valeurs du facteur de séparation, R_L , comprises entre 0 et 1, révélant un phénomène de fixation régi par un remplissage des sites homogènes réparties sur des surfaces limités en monocouche d'adsorbat.

De surcroît, les modèles de Freundlich par rapport à celui du Temkin apparaissent le plus approprié pour l'ajustement non linéaire des profils expérimentaux du processus d'adsorption des molécules organiques sur les surfaces des différents matériaux modifiés chimiquement, car ils ont, en contraste avec les modèles de Langmuir, des valeurs d'ERM% plutôt basses. Ces modèles conçus pour répondre au mécanisme et aux interactions adsorbats-adsorbants, lesquels avalisent la théorie d'adsorption en multicouches (Wang and Guo, 2020).



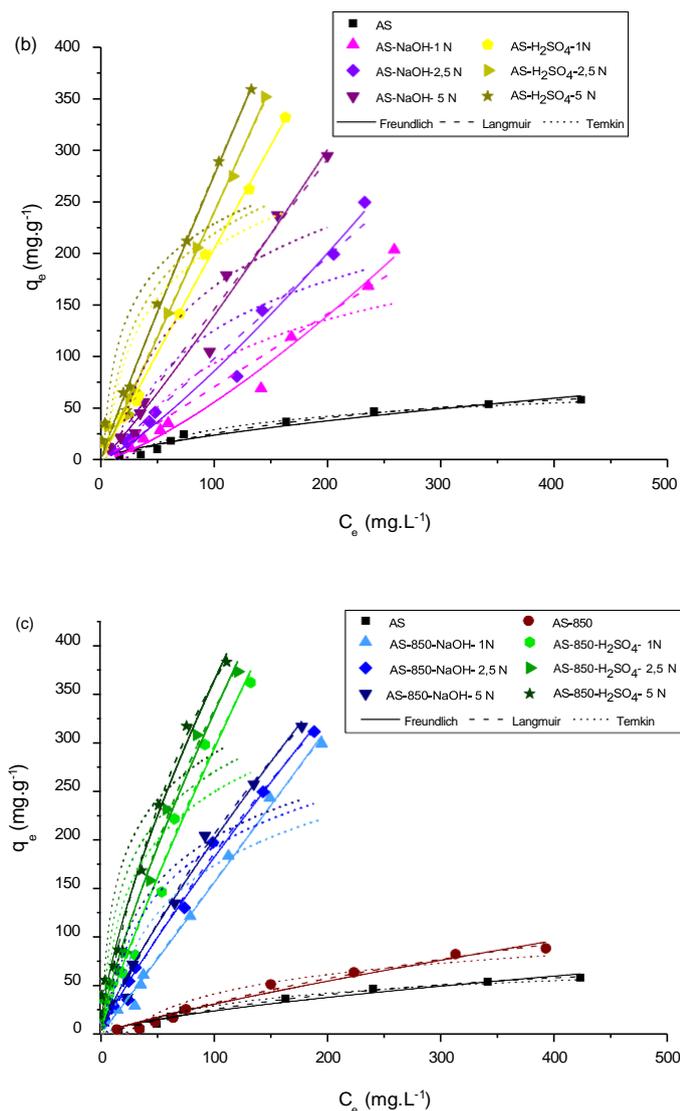


Figure III.2.8 : Modèles d'isotherme expérimentaux relatifs aux équilibres d'adsorption de PCTML sur : (a) AS brut et AS calciné (b) AS activé chimiquement et (c) AS activé thermo-chimiquement. ($S/L=1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, $t=120 \text{ min}$, $T=20^\circ\text{C}$)

Le modèle d'isotherme de Freundlich est jugé le plus représentatif des résultats obtenus par les grès modifiés au moyen de AS-NaOH et AS-H₂SO₄, compte tenu des facteurs d'hétérogénéité $n > 1$ et des valeurs de R^2 . Idem avec le grès modifié AS-850-NaOH et AS-850-H₂SO₄ à part que le facteur d'hétérogénéité est de $0 < n < 1$, donnant à penser à un phénomène d'adsorption du médicament en multicouches dont les propriétés de surface des matériaux sont altérées et constituées a priori par des sites irréguliers.

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

Table III.2.3 : Différents paramètres issus de la modélisation de l'adsorption de PCTML.

Type d'activation	Adsorbant	Paramètres Langmuir					Paramètres Freundlich				Paramètres Temkin			
		q_{max} (mg·g ⁻¹)	K_L (L·mg ⁻¹)	R_L	ERM %	R^2	K_F	n	ERM %	R^2	K_T (L·g ⁻¹)	B	ERM %	R^2
Activation mécanique	AS	100.24	0.035	0.24	5.58	0.975	1.18	0.66	6.09	0.950	0.050	18.66	2.09	0.952
Activation thermique	AS-850	166.49	0.021	0.32	4.85	0.972	0.84	0.76	3.55	0.955	0.044	24.13	5.89	0.912
	AS-850	248.42	0.015	0.36	1.10	0.983	0.73	0.82	5.20	0.970	0.042	28.85	6.53	0.900
Activation chimique	AS-NaOH-1N	802.82	1.03 E-06	0.78	37.63	0.958	0.13	1.32	11.83	0.963	0.04	61.24	11.34	0.764
	AS- NaOH-2,5N	723.26	1.46 E-06	0.77	39.88	0.964	0.32	1.22	6.24	0.977	0.06	69.49	6.01	0.752
	AS- NaOH-5N	621.97	3.10 E-06	1.00	59.86	0.973	0.86	1.11	4.87	0.978	0.08	82.47	6.92	0.755
	AS-H ₂ SO ₄ -1N	528.21	1.34 E-04	0.97	56.52	0.983	2.19	0.98	12.29	0.991	0.18	70.83	16.45	0.706
	AS- H ₂ SO ₄ -2,5N	424.28	1.47 E-05	0.99	59.97	0.987	2.23	1.03	15.40	0.993	0.21	72.06	12.37	0.658
	AS- H ₂ SO ₄ -5N	408.17	7.26 E-04	0.72	50.16	0.971	3.53	0.95	13.44	0.987	0.39	62.48	14.00	0.616
Activation thermo- chimique	AS-850-NaOH-1N	2012.43	2.23 E-05	0.99	21.54	0.990	1.43	1.02	14.40	0.992	0.11	71.71	18.79	0.697
	AS-850-NaOH-2,5N	1391.56	1.53 E-03	0.80	23.69	0.987	3.22	0.88	11.03	0.990	0.15	70.84	15.30	0.745
	AS-850-NaOH-5N	1075.45	2.35 E-03	0.74	26.04	0.986	4.32	0.83	9.85	0.988	0.19	68.61	14.20	0.735
	AS-850-H ₂ SO ₄ -1N	1868.69	1.87 E-03	0.65	35.03	0.971	5.21	0.87	6.73	0.974	0.32	71.87	15.65	0.709
	AS-850-H ₂ SO ₄ -2,5N	1130.91	4.16 E-03	0.55	30.31	0.982	8.77	0.79	3.47	0.984	0.44	71.45	13.59	0.737
	AS-850-H ₂ SO ₄ -5N	849.76	7.43 E-03	0.52	28.29	0.981	14.35	0.70	2.96	0.986	0.64	69.31	11.80	0.770

III.2.4 Etude thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques de l'adsorption fournies sur la figure III.2.9 ainsi que sur le tableau III.2.4 parachèvent le raisonnement portant sur les conséquences de la température quand les molécules du paracétamol coopèrent aux surfaces des grès activés. Les investigations sur l'application de l'équation de Van't Hoff et de l'équation d'adsorption d'Henry à l'équilibre thermodynamique permettent de tracer la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, laquelle à son tour conduit au calcul de : la variation de l'énergie libre de Gibb (ΔG), l'enthalpie standard (ΔH) et l'entropie standard (ΔS).

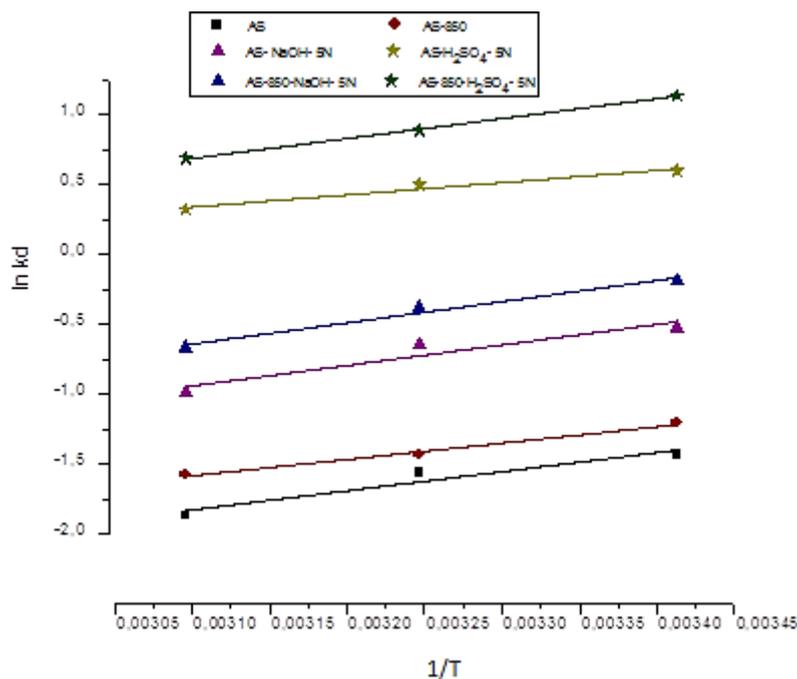


Figure III.2.9 : Courbe de Van't Hoff pour l'adsorption de PCTML sur les grès bruts et activés. ($S/L=1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{PCTML}} = 70 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $t=120 \text{ min}$)

Le phénomène d'adsorption des molécules du paracétamol sur les grès brut et calciné et même modifiés par la solution alcaline est intervenu de manière non spontanée en augmentant la température du milieu au vu des valeurs positives de ΔG° obtenues. Concernant le grès thermoalcalin, la valeur de l'énergie libre ΔG° est près de zéro, signifiant que le processus est plus équilibré à une température ambiante. Au contraire, la faisabilité thermodynamique se déroule spontanément et décroît à mesure de la température du phénomène d'adsorption sur les grès brut/calciné modifiés par l'acide sulfurique en raison de la négativité des valeurs de l'enthalpie libre ΔG° . Cette évolution est certainement le fruit du déploiement uniforme de nombreux sites énergétiques vides produits sur les surfaces de ces adsorbants.

Le caractère physisorption suggéré plus haut est certifié par les valeurs négatives et très réduites de ΔH° ($< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$), lesquelles témoignent de la nature exothermique de l'adsorption du paracétamol sous forme de transfert de chaleur vers le milieu ambiant résultant de la création des liaisons électrostatiques d'adsorbat-adsorbant poussés par de faibles forces d'attraction de Van der Waals.

Similairement, le degré de désordre du système d'adsorption a connu une forte réduction relative à toutes les valeurs négatives de l'entropie ΔS° étant attribuée à un affinement particulièrement limité des grès : brut, calciné et activé par NaOH aux molécules adsorbées, en opposition aux grès activés par H₂SO₄, ayant un affinement élevé, entraînant ainsi une amélioration de la capacité d'adsorption par rapport aux grès susmentionnés.

Table III.2.4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de PCTML sur du grès algérien brut, calciné et modifiés.

	<i>Matériau</i>	<i>Temp. (K)</i>	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
<i>Activation mécanique</i>	AS	293	3.41	-11.34	-50.31
		308	4.16		
		323	4.92		
<i>Activation thermique</i>	AS-850	293	2.87	-9.59	-42.52
		308	3.51		
		323	4.15		
<i>Activation chimique</i>	AS-NaOH-5N	293	1.17	-12.18	-45.58
		308	1.86		
		323	2.54		
	AS-H₂SO₄-5N	293	-1.49	-7.26	-19.69
		308	-1.20		
		323	-0.90		
<i>Activation thermo-chimique</i>	AS-850-NaOH-5N	293	0.40	-12.60	-44.40
		308	1.07		
		323	1.74		
	AS-850-H₂SO₄-5N	293	-2.76	-11.86	-31.04
		308	-2.30		
		323	-1.83		

Les études thermodynamiques d'adsorption du paracétamol sur différentes plages de température réalisées sur différents adsorbants tel que le charbon actif dérivé de os de poulet (Yusoff N.A. et al., 2017), les matériaux composites pour conteneurs (Ait Hamoudi et al., 2021) et l'argile montmorillonite à piliers de titane (Chauhan et al., 2020) ont abouti à des conclusions similaires.

III.2.5 Comparaison des taux d'adsorption des grès traités dans les conditions optimales

Ainsi qu'il est présenté dans la figure ci-dessous qui met en évidence le taux d'adsorption de chacun des grès activés obtenus aux conditions d'opération optimales de pH, de température et de temps de contact (figure III.2.10). Un rendement élevé du processus d'adsorption a été réalisé par les grains bruts/calcinés à 850°C soumis à un traitement chimique via l'acide sulfurique avec des teneurs variées, où il se rejoint entre 69.09-76.53 % celui des grès calcinés modifiés

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

et entre 56.84- 65.55 % celui des grès bruts modifiés. Ce rendement se situe dans les proportions suivantes : 38.96-45.65% pour les grès calcinés et 32.39-37.82 % pour les grès bruts suite à un traitement chimique à la soude sous diverses concentrations. D'autre part, les grès bruts et calcinés se sont avérés être les moins efficaces par rapport aux traitements chimiques dont leur efficacité d'adsorption tourne autour de 21.06-24.98%. Cette disparité des résultats détiend aux caractéristiques particulières des adsorbants préparés et autant aux mécanismes d'adsorption saillants envers les molécules du paracétamol.

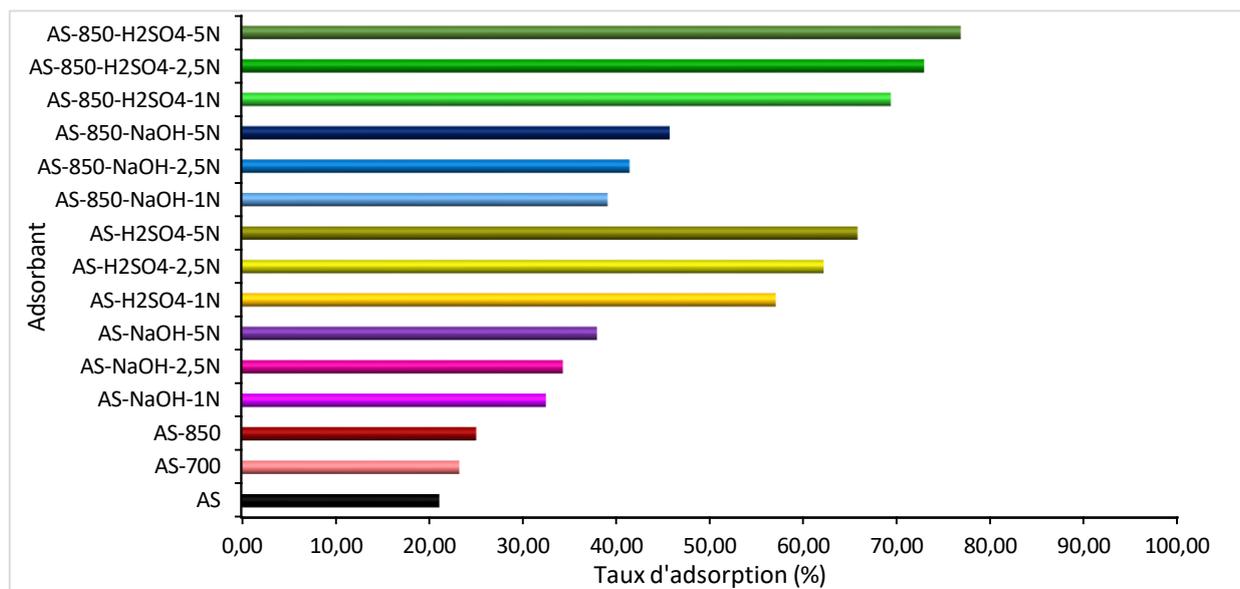


Figure III.2.10 : Histogramme du taux d'adsorption des différents matériaux adsorbants.

(S/L=1 g.L⁻¹, C_{PCTML} = 70 mg.L⁻¹, pH =7, T= 20°C, t=240 min).

III.2.6 Étude comparative des capacités d'adsorption des PCTML obtenues par des travaux antérieurs

Une comparaison entre les capacités d'adsorption de PCTML réalisées avec des grès brutes et modifiées et celles des autres travaux de recherche portant sur des adsorbants issus de sources variées a été dressée. Ainsi, il ressort des données fournies par le tableau III.2.5 que de plus grandes quantités ont été adsorbées par les AS activés thermo-chimiquement que celles résultant de l'utilisation du charbon actif provenant de poils d'animaux, de glands de chêne, de cosse de riz et de déchets de thé. De même, il est possible que les propriétés d'adsorption rivalisent avec celles du matériau Mobil Catalytic, l'oxyde de graphène réduit (MCM-41-G).

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

Tableau III.2.5 : Comparaison des capacités d'adsorption obtenues par le grès algérien brut et modifié avec celles obtenues par d'autres adsorbants.

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Référence
AS	58.40	
AS-850	88.65	
AS-850-H ₂ SO ₄ -1N	361.71	Présente étude
AS-850-H ₂ SO ₄ -2.5N	373.05	
AS-850-H ₂ SO ₄ -5N	382.71	
Matériau catalytique Mobil oxyde de graphène réduit (MCM-41-G)	555.6	(Akpotu and Moodley, 2018)
Matériau catalytique Mobil encapsulé avec de l'oxyde de graphène (MCM-41-GO)	322.6	
Charbon actif issu de poils d'animaux	233	(Mashayekh-Salehi and Moussavi, 2016)
Nanotubes de carbone multi-parois traités à l'ozone (MWCNT)	250	(Yanyan et al., 2018)
<i>Synechocystis sp.</i>	58.8	(Escapa et al., 2017)
Pelures d'orange	28.09	(Afolabi et al., 2020)
Nanocomposites halloysite-carbone	30.7	(Szczepanik et al., 2020)
Cendres volantes	200	(Galhetas et al., 2014)
Charbon actif à partir de déchets de thé	99.42	(Dutta et al., 2015)
Charbon actif issu de glands de chêne	45.45	(Nourmoradi et al., 2018)
Charbon actif provenant de la balle de riz (RH-NaOH-800/35)	50.25	(Paredes-Laverde et al., 2019)

III.2.7 Mécanisme d'adsorption du paracétamol

Dans les environnements aqueux infectés avec des produits pharmaceutiques, le procédé de décontamination par adsorption se concrétise différemment, avec des échanges électroniques, des liaisons hydrogène et des effets électrostatiques. La coordination entre les propriétés de l'adsorbat (pKa, taille moléculaire, répartition électronique, pH de la solution...) d'un côté et les caractéristiques de l'adsorbant (point de zéro charge pHPZC, groupements fonctionnels,

surface spécifique, dispersion et dimension des pores...) de l'autre côté renseigne sur le fonctionnement du processus d'adsorption (Tran et al., 2020).

De plus, le pH de la solution qui contribue grandement à l'élimination de la pollution, influençant à la fois la charge de surface des adsorbants de même que la spécificité chimique de l'adsorbat (Yanyan et al., 2018). La figure III.2.11 schématise le mécanisme d'adsorption des molécules de PCTML sur le grès algérien modifié thermo-chimiquement à l'acide sulfurique. Conformément aux explications de Bernal et al, (2017), la chute du pouvoir d'adsorption en milieu acide et alcalin se comprend de la manière suivante :

- Dans le milieu acide, la protonation des molécules de PCTML se produit par l'effet de carbocation et l'intense occurrence d'ions hydronium engendre la protonation au niveau de tous les groupements fonctionnels à la surface du matériau. Ainsi, en raison de ces charges positives de part et d'autre, une interaction répulsive importante s'établit entre les molécules de PCTML et la surface du grès algérien (Bernal et al., 2017).
- Le même phénomène de répulsion électrostatique a été observé en milieu alcalin. Effectivement, tout en étant chargée négativement par les ions hydroxyles à la surface du grès algérien, les molécules de PCTML se retrouvent à leur forme anionique dissociée (Bernal et al., 2017).

Une forte aptitude d'adsorption se manifeste au point de charge zéro, dans lequel le matériau ne comporte ni de charge positive ni de charge négative ainsi que des molécules de PCTML majoritairement présentes dans leur état neutre (Bernal et al., 2017). Cette élimination est imputable à de multiples interactions avec les groupes fonctionnels dominants apparaissant sur la surface du grès algérien.

- Une liaison hydrogène est créée entre les groupes silanols et le groupe carbonyle des molécules de PCTML. Cette liaison hydrogène se forme également avec les groupes siloxane, hydroxyle et amide (Shishkin et al., 2021).
- Une liaison de type n- π peut être nouée entre le cycle aromatique de PCTML et les groupes siloxanes (Sajid et al., 2022; Shishkin et al., 2021).

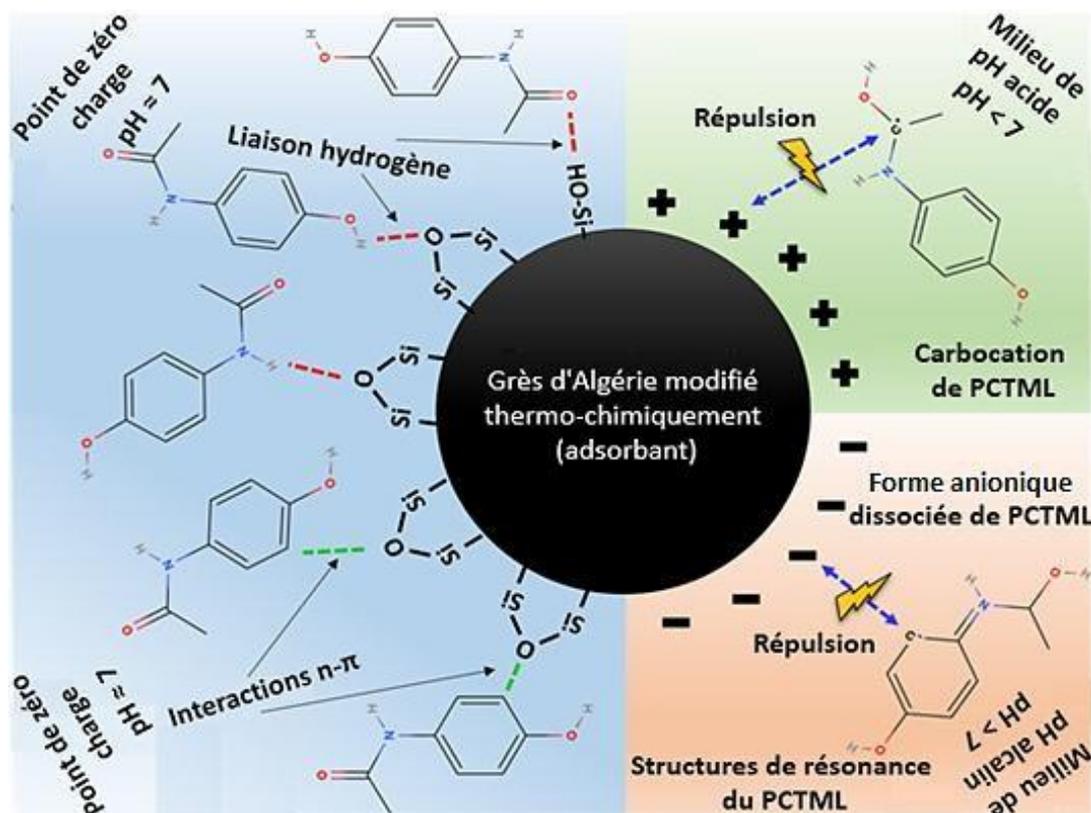


Figure III.2.11 : Mécanisme du processus d'adsorption des molécules du paracétamol sur la surface du grès activé thermo-chimiquement.

III.2.8. Evaluation de la régénération du matériau adsorbant

Les objectifs ciblés sont ici focalisés sur le processus de récupération et de réutilisation du matériau saturé tout en veillant à un profit économique et écologique (Banerjee et al., 2019), ainsi qu'un éclaircissement sur le déroulement de désorption du micropolluant organique attaché à la surface du grès activé par voie thermo-chimique à l'intermédiaire de l'acide sulfurique repéré par l'AS-850- H₂SO₄-5N.

Les résultats de la régénération du matériau AS-850- H₂SO₄-5N à l'aide de quatre éluants : l'eau distillée, le méthanol, l'éthanol et l'acétone pendant cinq cycles de réutilisation sont reproduits dans la figure III.2.12. Le recours à ces éluants est motivé par leur application étendue à la solubilité des produits pharmaceutiques.

Le pouvoir d'adsorption exprimé par le taux d'élimination du paracétamol décline continuellement en fonction du nombre de cycles. L'efficacité de l'adsorption se maintient à un niveau sensiblement acceptable lors du premier et du deuxième cycle, mais elle décroche brusquement à partir du troisième cycle de réplification suite à un changement minime de l'aire

de contact du matériau. Ce comportement peut être associé à l'encrassement des zones d'adsorption provoqué quant au décollage temporaire des molécules du paracétamol déposées dans les phases d'adsorption et de désorption (Akpotu and Moodley, 2018; Foo, 2018). Le lavage périodique du matériau au cours des cycles subséquents, induisant à une perte de masse entraînant un appauvrissement des sites actifs d'adsorption (Foo, 2018).

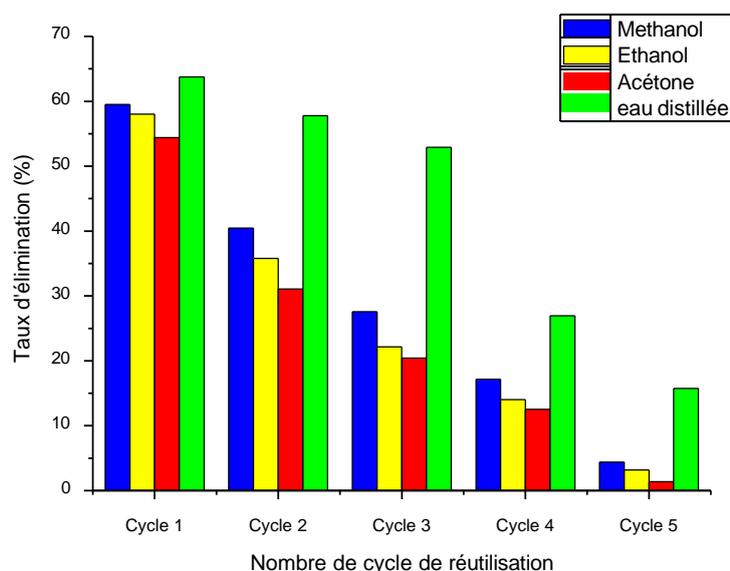


Figure III.2.12 : Recyclage de l'AS-850- H₂SO₄-5N avec divers éluents pour 5 cycles de régénération.

Un succès remarquable est à signaler pour la récupération du grès calciné et modifié via de l'eau distillée légèrement chaude laquelle a assuré un bon taux d'élimination comparativement aux solvants organiques et a permis de garantir une capture des molécules du paracétamol de 52.90% au bout de 3 cycles.

Les performances de régénération d'adsorbant se détériorent avec l'utilisation des solvants organiques de façon progressive, comme suit : méthanol > éthanol > acétone. La solubilité accrue de la substance organique en présence d'alcools est à mettre sur le compte des groupements hydroxyle de ceux-ci. Parallèlement, une meilleure désorption est également obtenue grâce aux alcools de faible poids moléculaire (Alizadeh Fard and Barkdoll, 2018).

Tous ces renseignements attestent de la faiblesse des interactions existantes entre le paracétamol et le grès activé thermo-chimiquement, lesquelles affirment la nature physisorption du procédé de fixation sur l'adsorbant sélectionné (Aguedal et al., 2018).

Cette vérification de la désorption a fait émerger le potentiel de valorisation post-emploi du grès activé au moyen d'eau distillée qui se révèle être un excellent éluant est cohérente avec

Partie 2 : Etude d'adsorption du paracétamol sur les différents grès traités

ceux trouvés pour les nanotubes de carbone multiparois traités par $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, dont le taux d'élimination du paracétamol passe de 84 au 59 % après le 4^{ème} cycle de la réutilisation (Yanyan et al., 2018).

Références bibliographiques

- Afolabi, I.C., Popoola, S.I., Bello, O.S., 2020. Machine learning approach for prediction of paracetamol adsorption efficiency on chemically modified orange peel. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 243, 118769. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118769>
- Aguedal, H., Iddou, A., Locs, J., 2018. Optimization of the adsorption process of bezaktiv turquoise blue «VG» textile dye onto diatomite using the Taguchi method, in: *Key Engineering Materials. Trans Tech Publ*, pp. 81–86. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.762.81>
- Ait Hamoudi, S., Brahimi, M., Boucha, M., Hamdi, B., Arrar, J., 2021. Removal of paracetamol from aqueous solution by containment composites. *Open Chem.* 19, 49–59. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0188>
- Akpotu, S.O., Moodley, B., 2018. Application of as-synthesised MCM-41 and MCM-41 wrapped with reduced graphene oxide/graphene oxide in the remediation of acetaminophen and aspirin from aqueous system. *J. Environ. Manage.* 209, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.037>
- Alizadeh Fard, M., Barkdoll, B., 2018. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 249, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.039>
- Allen, S.J., McKay, G., Khader, K.Y.H., 1989. Intraparticle Diffusion of a Basic Dye During Adsorption onto Sphagnum Peat. *Environmental Pollution*, 56(1), 39-50. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90120-6)
- Anirudhan, T.S., Gopal, S.S., Sandeep, S., 2014. Synthesis and characterization of montmorillonite/N-(carboxyacyl) chitosan coated magnetic particle nanocomposites for controlled delivery of paracetamol. *Appl. Clay Sci.* 88–89, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.039>
- Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., El-Geundi, M.S., 2007. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol.* 35, 21–27. <https://doi.org/10.1002/jctb.5040350105>
- Banerjee, M., Basu, R. kumar, Das, S.K., 2019. Adsorptive removal of Cu(II) by pistachio shell: Isotherm study, kinetic modelling and scale-up designing — continuous mode. *Environ. Technol. Innov.* 15, 100419. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100419>
- Bernal, V., Erto, A., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J., 2017. Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules* 22, 1032. <https://doi.org/10.3390/molecules22071032>
- Chauhan, M., Saini, V.K., Suthar, S., 2020. Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *J. Hazard. Mater.* 399, 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>
- Coulibaly, L.S., Akpo, S.K., Yvon, J., Coulibaly, L., 2016. Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy investigation, dose effect, kinetics and adsorption capacity of phosphate from aqueous solution onto laterite and sandstone. *J. Environ. Manage.* 183, 1032–1040. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.061>
- Crank J., 1965. *The Mathematics of Diffusion* (1st Ed.), 84 Oxford Clarendon Press London.

- Dutta, M., Das, U., Mondal, S., Bhattachriya, S., Khatun, R., & Bagal, R., 2015. Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. *International Journal of Environmental Sciences*, 6(2), 270-281. <https://doi.org/10.6088/ijes.6031>
- Erris E., 2011. Réactivité de surface des argiles naturelles, étude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- Escapa, C., Coimbra, R., Nuevo, C., Vega, S., Paniagua, S., García, A., Calvo, L., Otero, M., 2017. Valorization of Microalgae Biomass by Its Use for the Removal of Paracetamol from Contaminated Water. *Water* 9, 312. <https://doi.org/10.3390/w9050312>
- Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., Celzard, A., 2008. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 111, 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.002>
- Foo, K.Y., 2018. Preparation of eco-friendly activated carbon as a refining solution for the adsorptive treatment of analgesic acetaminophen. *DESALINATION WATER Treat.* 114, 332–340. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22354>
- Galhetas, M., Mestre, A.S., Pinto, M.L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., Carvalho, A.P., 2014. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chem. Eng. J.* 240, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.067>
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Jiang, W.-T., Chang, P.-H., Wang, Y.-S., Tsai, Y., Jean, J.-S., Li, Z., Krukowski, K., 2013. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. *J. Hazard. Mater.* 250–251, 362–369. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.015>
- Khazri, H., Ghorbel-Abid, I., Kalfat, R., Trabelsi-Ayadi, M., 2017. Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *Appl. Water Sci.* 7, 3031–3040. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0414-3>
- Kryuchkova, M., Batasheva, S., Akhatova, F., Babaev, V., Buzyurova, D., Vikulina, A., Volodkin, D., Fakhrullin, R., Rozhina, E., 2021. Pharmaceuticals Removal by Adsorption with Montmorillonite Nanoclay. *Int. J. Mol. Sci.* 22, 9670. <https://doi.org/10.3390/ijms22189670>
- Mashayekh-Salehi, A., Moussavi, G., 2016. Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl. *Desalination Water Treat.* 57, 12861–12873. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051588>
- McKay, G., 1980. The removal of colour from effluent using various adsorbents—III. Silica: Rate processes. *Water Res.* 14, 15–20. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90037-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90037-8)
- Mestre, A.S., Bexiga, A.S., Proença, M., Andrade, M., Pinto, M.L., Matos, I., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., 2011. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 102, 8253–8260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.024>
- Mohd, N., M.F.A.E. Sudirman, S.F.S. Draman, 2015. isotherm and thermodynamic study of paracetamol removal in aqueous solution by activated carbon *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 10 (20) 9516–9520.

- Nadolny, B., Heineck, R. G., Bazani, H. A. G., Hemmer, J. V., Biavatti, M. L., Radetski, C. M., & Almerindo, G. I., 2020. Use of brewing industry waste to produce carbon-based adsorbents: Paracetamol adsorption study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 55(8), 947-956. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1759320>
- Nourmoradi, H., Moghadam, K.F., Jafari, A., Kamarehie, B., 2018. Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 6807–6815. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>
- Ouazene, N., Belhaneche-Bensemra, N., Khelifi, A., Benbatta, A., 2022. Medicinal product (Paracetamol) removal by adsorption in aqueous solution; Investigation of kinetic parameters, equilibrium and mass transfer.
- Paredes-Laverde, M., Salamanca, M., Silva-Agredo, J., Manrique-Losada, L., Torres-Palma, R.A., 2019. Selective removal of acetaminophen in urine with activated carbons from rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk: Effect of activating agent, activation temperature and analysis of physical-chemical interactions. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103318. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103318>
- Rad, L.R., Haririan, I., Divsar, F., 2015. Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 136, 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>
- Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E.C., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., 2017. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 5918–5932. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8304-7>
- Shishkin, A., Aguedal, H., Goel, G., Peculevica, J., Newport, D., Ozolins, J., 2021. Influence of waste glass in the foaming process of open cell porous ceramic as filtration media for industrial wastewater. *J. Clean. Prod.* 282, 124546. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124546>
- Szczepanik, B., Banaś, D., Kubala-Kukuś, A., Szary, K., Słomkiewicz, P., Rędzia, N., Frydel, L., 2020. Surface Properties of Halloysite-Carbon Nanocomposites and Their Application for Adsorption of Paracetamol. <https://doi.org/10.3390/ma13245647>
- Thakur, A., Sharma, N., Mann, A., 2020. Removal of ofloxacin hydrochloride and paracetamol from aqueous solutions: Binary mixtures and competitive adsorption. *Mater. Today Proc.* 28, 1514–1519. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.833>
- Tran, H.N., Tomul, F., Thi Hoang Ha, N., Nguyen, D.T., Lima, E.C., Le, G.T., Chang, C.-T., Masindi, V., Woo, S.H., 2020. Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *J. Hazard. Mater.* 394, 122255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122255>
- Wamba, A.G.N., Lima, E.C., Ndi, S.K., Thue, P.S., Kayem, J.G., Rodembusch, F.S., dos Reis, G.S., de Alencar, W.S., 2017. Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 21807–21820. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9825-4>

- Wang, J., Guo, X., 2020. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wong, S., Lim, Y., Ngadi, N., Mat, R., Hassan, O., Inuwa, I. M., & Low, J. H., 2018. Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Powder Technology*, 338, 878-886. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.075>
- Yanyan, L., Kurniawan, T.A., Albadarin, A.B., Walker, G., 2018. Enhanced removal of acetaminophen from synthetic wastewater using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) chemically modified with NaOH, HNO₃/H₂SO₄, ozone, and/or chitosan. *J. Mol. Liq.* 251, 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.051>
- Yusoff N.A., Ngadi N., Alias H., Jusoh M., 2017. Chemically treated chicken bone waste as an efficient adsorbent for removal of acetaminophen. *Chem. Eng. Trans.* 56, 925–930. <https://doi.org/10.3303/CET1756155>
- Zhang, S., Zeng, M., Li, Jiaying, Li, Jie, Xu, J., Wang, X., 2014. Porous magnetic carbon sheets from biomass as super adsorbent for fast removal of organic pollutants from aqueous solution. *J. Mater. Chem. A.* <https://doi.org/10.1039/C3TA14604A>

Conclusion

Les effets induits des diverses stratégies d'activation sur le grès algérien ont été évalués de manière à appréhender leur impact physico-chimique et minéralogique, afin de pouvoir les utiliser comme dans le domaine de purification des eaux usées, spécialement pour l'adsorption du paracétamol.

À cette fin, du grès collecté de la région de Mostaganem (Algérie) a été exposée à une succession de traitements d'activation thermiques et chimiques en vue de mesurer leur efficacité. La mise en jeu de conditions opératoires variables au cours des transformations thermiques et chimiques a été éprouvée, ceci afin de tester la potentialité positive de la prise en considération de minéraux argileux particuliers et de parvenir au meilleur rendement possible lors de la phase d'adsorption.

Les résultats d'optimisation classique en mode batch du processus d'adsorption montrent que les adsorbants à base du grès naturel algérien traité mécaniquement a montré une capacité d'adsorption inférieure à ceux traités thermiquement, ainsi qu'à ceux traités chimiquement et même avec une combinaison de ces traitements dans des conditions des paramètres opératoires de $\text{pH} = 7$, de température ambiante = 20°C et de temps de contact = 120 min.

La modélisation cinétique des processus d'adsorption est cohérente avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre, doté sur tous les types de matériaux produits d'un paramètre de régression plus élevé que celui du modèle cinétique de pseudo-premier ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir, lequel ajuste parfaitement le profil expérimental des grès bruts et calcinés, contrairement au modèle de Freundlich valable quant aux autres adsorbants envisagés, où la quantité maximale d'adsorption oscille entre 58,40 et 382,71 mg.g^{-1} pour le grès naturel et activés respectivement.

Il ressort des résultats des mesures thermodynamiques que l'adsorption des molécules du paracétamol par les grès brut et calciné, et même pour le grès traité par NaOH, est non spontanée, cependant, dans le cas du grès thermo-alcalin est pratiquement nulle, ce qui laisse supposer que le processus est assez équilibré. En revanche, la faisabilité du processus d'adsorption est bien marquée sur le grès brut/calciné soumis à un traitement à l'acide sulfurique. Les valeurs négatives de ΔH° attestent de caractère exothermique de l'adsorption du paracétamol sur tous les adsorbants utilisés. De même, les valeurs négatives de l'entropie ΔS° se voient imputer à la diminution du degré de désordre du système d'adsorption par rapport à tous les adsorbants.

D'après les résultats des tests de désorption et de revalorisation en 3 cycles du grès activé thermo-acide simplement par de l'eau distillée en guise d'une reproductivité avantageuse.

Sur la base des résultats de la caractérisation et des paramètres cinétiques et isothermes, la formation de liaisons hydrogène et n- π a été, à titre indicatif, constituée le mode d'adsorption privilégié des molécules du paracétamol.

Conclusion générale

Dans le cadre de la présente recherche, des matériaux à base du grès naturel algérien riches en carbonates ont été préparés par activation mécanique simple (broyage), activation thermique (calcination à 700°C et 850°C), activation chimique (NaOH/H₂SO₄) et une combinaison de ces traitements ont été investigués comme adsorbants candidats et écologiques à faible coût pour le traitement de la pollution pharmaceutique environnementale, spécialement les molécules du paracétamol à partir d'une solution aqueuse via le processus d'adsorption.

Les analyses approfondies se poursuivent sur la caractérisation des différents matériaux préparés par diverses méthodes analyses a fait apparaître des changements dans les propriétés structurales, minéralogiques et morphologiques de ces matériaux activés, ce qui a permis d'améliorer ces performances en matière d'adsorption.

Le traitement mécanique a rendu l'échantillon du grès brut en poudre afin d'augmenter sa surface de contact, le traitement thermique a fait disparaître le carbonate pour obtenir une structure du gré plus amorphe, quant au traitement chimique, il a permis de faire accroître la porosité du matériau. En combinant ces traitements physicochimiques, il en résulte un adsorbant doté des propriétés améliorées, d'une grande capacité d'adsorption, l'aptitude et la sélectivité d'adhésion des molécules du paracétamol aux surfaces compte tenu du coût quasi nul de l'adsorbant argileux.

La modification du grès naturel par des combinaisons d'activation thermochimique a considérablement amélioré son pouvoir adsorbant. La performance des grés minéraux argileux bruts et modifiés au cours de la phase pilote de l'adsorption a été obtenue dans les conditions suivantes : le pH neutre, la température de 20°C et la concentration de 500 mg.L⁻¹ de la solution du paracétamol, le dosage du grès 1g.L⁻¹, pendant un temps de contact de 120 min, qui constitue les conditions optimales pour obtenir une capacité d'adsorption maximale du gré minéral argileux brut et modifiés comprise entre 58,40 à 382,71 mg.g⁻¹ respectivement.

Les résultats de la modélisation cinétique des processus d'adsorption sont conformes au modèle de pseudo-second ordre avec un coefficient de régression proche de l'unité. Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont bien décrites par le modèle de Langmuir, qui est avéré le mieux adapté aux données expérimentales pour les grés bruts et calcinés, alors que le modèle de Freundlich s'applique mieux aux autres matériaux.

L'étude des paramètres thermodynamiques de l'adsorption y compris l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre de Gibb de l'adsorption qui a été établies entre 293 et 323 K, montre que l'adsorption des molécules du paracétamol sur le grès brut et calciné, et même sur le grès modifié par NaOH, n'est pas spontanée, étant donné les valeurs positives de ΔG° . Mais dans le cas du grès thermoalcalinisé, la valeur de l'énergie libre ΔG° est proche de zéro, suggérant le caractère relativement équilibré du processus. La viabilité thermodynamique de l'adsorption sur le grès brut/calciné traité à l'acide sulfurique procède spontanément par la négativité des valeurs de l'enthalpie libre ΔG° . Le caractère exothermique du désordre de l'adsorption du paracétamol apparaît dans les valeurs négatives de l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° .

En s'appuyant ainsi sur les conclusions dégagées à partir de ces résultats des études qualitatifs et quantitatifs du système grès-paracétamol, le mécanisme principal d'adsorption de ces molécules a été défini comme étant basé les liaisons hydrogènes engendrés entre les groupes silanols du grès et le groupe carbonyle des molécules de PCTML, et liaisons n- π créées entre le cycle aromatique de PCTML et les groupes siloxanes.

Selon les résultats de la désorption et des tests de réutilisation, le grès activé via un traitement thermo-acide serait un moyen efficace et économique pour séparer les molécules du paracétamol de l'eau après 3 cycles.

Enfin, dans la perspective de cette thèse, quelques réflexions à proposer :

- ✚ La recherche et la mise en œuvre de méthodes d'activation des minéraux argileux écologiques, moins coûteuses à envisager afin d'améliorer encore plus les performances du grès naturel.
- ✚ Élaboration d'une approche cohérente visant à optimiser l'utilisation et la régénération des argiles minérales pour diverses classes de contaminants, lesquels sont de véritables challenges associés au placement d'adsorbants à base d'argile en situation concrète, lorsque les polluants pharmaceutiques se trouvent en mélange dans les eaux résiduaires.

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات