

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER PROFESSIONNEL

Spécialité : PHARMACIE INDUSTRIELLE

Intitulé du mémoire

RÉTENTION DU PARACÉTAMOL PAR LA
MATRICE D'HYDROXYDE DOUBLE LAMELLAIRE
DE TYPE Mg-Al-HDL

Présenté par :

REBBOUH Fatima zohra

Encadré par :

Pr Z. CHEMAT.DJENNI

Année universitaire 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce travail principalement à moi-même et à ma famille surtout à Mahfoud , Adlene, Asmaa , Mohamed El- khalil et Abd -El Matine qui ont été patients avec moi.

Remerciements

" الحمد لله الذي أعان ووفق "

" الحمد لله الذي بفضلته تتم الصالحات "

Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du département de génie des procédés à l'université de BLIDA 1 sous la direction de **Pr Z.CHEMAT** à qui j'exprime mon humble reconnaissance pour toute l'aide et le soutien qu'elle m'a accordée.

Un remerciement très spécial à **Pr A.HADJ ZIANE** pour son aide, ses encouragements et ses conseils.

Nous tenons à remercier le chef de département **Dr BOUTEMAK** et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Un remerciement particulier et chaleureux à : Ma mère, Mon mari, Ma sœur et à mes deux copines **NARDJES** et **ASSIA** et à tous qui ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

الملخص

هذه الدراسة هو تحضير هيدروكسيد الرقائقي المزدوج و إمكانية إزالة الباراسيتامول الموجود في النفايات السائلة الصيدلانية عن طريق الامتزاز متبوعا بالتكلسات عند درجة مئوية 450

أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها أن التخلص من الباراسيتامول بنسبة 52.9% على 0.1 جم من

و لمدة 5 ساعات من التلامس عند الرقم الهيدروجيني 6. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت النتائج بشكل عام أن البيانات الحركية

التجريبية جيدة. أن توازن الامتزاز يمكن تمثيله بنموذج لانجموير

الكلمات المفتاحية امتزاز ، باراسيتامول ، إطلاق دوائي ، وسط مائي, HDL

summary

this study is to synthesize Mg-Al-HDL and to study the retention of paracetamol contained in wastewater by adsorption.

The experimental results obtained showed that the elimination of paracetamol is 52.9% on 0.1 g of HDL during 5 hours of contact at pH 6. In addition, the results show overall that the experimental kinetic data are well described by the pseudo second order model and that the adsorption equilibrium can be represented by the Langmuir model.

Key words : HDL, adsorption, paracetamol, pharmaceutical rejection, aqueous medium

Résumé

Cette étude est de synthétisée le Mg-Al-HDL est d'étudier la rétention du paracétamol contenu dans les eaux usées par l'adsorption.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montrés que l'élimination de paracétamol est de 52,9% sur 0,1g de l'HDL pendant 5 heures de contact au pH de 6.

Mots clés : HDL, adsorption, paracétamol, rejet pharmaceutique, milieu aqueux.

TABLE DES MATIERES

RESUME

TABLE DES MATIERES

LISTES DES TABLEAUX ET DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. HYDROXYDE DOUBLLE LAMELLAIRE

I.1.1. Introduction1

I.1.2. Définition.....1

I.1.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires.....1

I.1.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires3

I.1.5. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....4

I.1.6. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires.....5

I.1.7. Application des hydroxydes doubles lamellaires.....5

I.2. GENERALITE SUR L'ADSORPTION

I.2.1. Introduction.....7

I.2.2. Définition.....7

I.2.3. Type d'adsorption.....7

I.2.3.1. Adsorption physique.....8

I. 2.3.2. Adsorption chimique.....8

I.2.4. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	9
I.2.5. Aperçu sur le mécanisme d'adsorption.....	10
I.2.6. Isotherme d'adsorption.....	11
I.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	11
I.2.7. Modélisation des isothermes.....	13
I.2.7.1. Modèle de Langmuir.....	13
I.2.7.2. Modèle de Freundlich.....	15
I.2.8. Cinétique de l'adsorption.....	17
I.2.8.1. Cinétique de pseudo premier ordre : Modèle de Lagergren.....	17
I.2.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	17
I.3. GENERALITE SUR LE PARACETAMOL	
I.3.1. Introduction.....	19
I.3.2. Définition.....	19
I.3.3. Structure et caractères physicochimiques du paracétamol.....	20
I.3.4. Consommation de paracétamol.....	22
I.3.5. Effet ecotoxicologique sur l'environnement.....	22
I.3.6. Travaux réalisés sur la rétention des produits pharmaceutiques sur différents adsorbants.....	24
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
II.1. Introduction.....	26

II.2. Matériels.....	26
II.3. Méthodes.....	27
II.3.1. Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire.....	27
II.3.1.1. Condition de synthèse par co-précipitation en milieu aqueux.....	27
II.3.1.2. Mode opératoire.....	27
II.4. Méthodes et techniques de la caractérisation de l' HDL.....	29
II.4.1. Méthode de la diffraction des rayons X (DRX).....	29
II.4.2. Spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier(IRTf).....	30
II.4.3. Taux d'humidité.....	31
II.4.4. Mesure de la densité.....	31
II.5. Préparation des solutions de paracétamol.....	31
II.6. Protocole expérimentaux d'adsorption.....	32
II.6.1. Effet de PH du milieu.....	32
II.6.2. Effet de temps de contact.....	32
II.6.3. Effet de la concentration.....	34
II.6.4. Effet de masse de l'adsorbant.....	34
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. Introduction.....	35
III.2. Caractérisation de l'HDL.....	35
III.2.1. Spectroscopie à transformé de Fourier(IRTf).....	35

III.2.2. Diffraction des rayons X(DRX).....	37
III.2.3. Mesure de la densité.....	38
III.2.4. Taux d'humidité.....	38
III.3. Condition d'analyse de paracétamol.....	38
III.3.1. Spectre d'adsorption de paracétamol.....	38
III.3.2. Etalonnage de l'appareil.....	38
III.3.3. Effet de PH.....	40
III.3.4. Effet de temps.....	41
III.3.5. Effet de masse de l'adsorbant.....	42
III.3.6. Effet de concentration.....	43
III.4. Modélisation de la cinétique.....	44
III.4.1. Modélisation des isothermes.....	45
III.4.1.1. Modèle de Langmuir.....	45
III.4.1.2. Modèle de Freundlich.....	46
III.4.2. Modèle pseudo premier et deuxième ordre.....	47
III.4.2.1. Modèle pseudo premier ordre.....	48
III.4.2.2. Modèle pseudo deuxième ordre.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	50

APPENDICES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.2.1 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	8
Tableau I.3.1 : Propriétés chimiques de paracétamol.....	21
Tableau I.3.2 : Consommation de paracétamol dans certain pays.....	22
Tableau I.3.3 : Exemples de concentration (ng/l) du paracétamol détectés dans différents milieu aquatique.....	23
Tableau I.3.4 : Quelques travaux réalisés sur l'adsorption des produits pharmaceutiques	24
Tableau II.1 : Produits chimiques	26
Tableau III.1 : Paramètres de Langmuir et Freundlich.....	46
Tableau III.2 : Paramètres de pseudo premier et deuxième ordre.....	49

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique d'une phase HDL.....	3
Figure 1.2.1 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption d'un matériau microporeux.....	10
Figure I. 2.2 : Différents types d'isotherme d'adsorption.....	12
Figure I.2.3: Modélisation d'isotherme de Langmuir.....	14
Figure I.2.4 : Linéarisation de l'équation de Freundlich.....	16

Figure I.2.5 : Courbe expérimentale de Freundlich.....	16
Figure I.3.1 : Formule développée de paracétamol.....	20
Figure II.1 : Synthèse du gel.....	28
Figure II.2 : Préparation de l'HDL (a,b,c).....	29
Figure II.3 : Mise en contact avec agitation des échantillons.....	33
Figure III.1 : Spectre IRTF de l'HDL calciné.....	36
Figure III.2 : Diffractogramme de l'HDL(DRX).....	37
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de paracétamol.....	39
Figure III.4 : Effet de PH sur la quantité adsorbée.....	41
Figure III.5 : Effet de temps de contact sur la quantité de paracétamol adsorbée.....	41
Figure III.6 : Effet de masse sur la quantité adsorbée de paracétamol.....	42
Figure III.7 : Effet de la concentration sur l'adsorption de paracétamol.....	43
Figure III.8 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.....	45
Figure III.9 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich.....	46
Figure III.10 : Modèle cinétique de pseudo premier ordre pour l'adsorption de paracétamol.....	48
Figure III.11 : Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de paracétamol.....	49

LISTE D ABREVIATION

BET : Brunauer, Emmett, Teller

CEA : Capacité d'échange ionique

CDTA : Centre de développement des technologie avancée Alger

DCI : Dénomination commune international

DL50 : Dose létale de 50% qui provoque la mort

DRX : Diffractomètre de rayon X

HDL : Hydroxyde double lamellaire

IRTF : Infrarouge à transformé de Fourier

M^{II} : Métaux divalents

M^{III} : Métaux trivalents

National Formulary(USA) : Formulaire National pharmaceutique des états unis

OMS : Organisation mondiale de la santé

pH : Potentiel d'hydrogène

POA : Procédé d'oxydation avancée

STEP : STation d'EPuration des eaux usées

UV : Ultra Violet-visible

INTRODUCTION GENERALE

En Algérie, l'industrie pharmaceutique est considérée comme un élément important du système de santé. Cette industrie joue un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie.

Toutefois, cette activité industrielle a des impacts environnementaux sur l'eau, l'air et le sol et selon la matière première utilisée, les équipements, les processus de production et le produit final [1].

La présence des composés pharmaceutiques dans les eaux est une préoccupation environnementale d'intérêt croissant plusieurs composés pharmaceutiques ont été détectés comme polluant secondaires dans les déchets industrielles et les eaux souterraines [2] .

Pour éviter l'accumulation de ces produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique, plusieurs recherches ont pour but d'améliorer les techniques d'élimination de ces composés en procédant de nombreux méthodes de traitement soit par adsorption sur différentes formes de matériaux(charbons actifs, zéolites ,alumine ,les gels de silice) dans différentes conditions soit par des procédés d'oxydation avancés (POA) .

Cependant, les études menées[3] au cours de ces dernières années ont porté sur l'enlèvement des polluants organiques ou inorganiques des solutions aqueux selon l'échange ionique par les deux types d'argiles cationique et anionique en raison de leurs abondances et la simplicité de la synthèse.

L'application des argiles anionique dans le domaine pharmaceutique étant des adsorbants naturels connu par leurs caractères hydrophiles et leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière[3].

L'objectif de ce travail est la synthèse d'une argile anionique appelé hydroxyde double lamellaire HDL et de la caractérisée ainsi d'étudier sa capacité d'adsorption du paracétamol.

Le présent mémoire est organisé trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur :

- Généralités sur l'hydroxyde double lamellaire ;
- Généralités sur le phénomène d'adsorption ;
- Généralités sur le paracétamol ;

Le deuxième chapitre porte sur :

- Les matériels et méthodes utilisés ;
- L'étude expérimentale de l'adsorption ;

Le troisième chapitre porte sur :

- L'interprétation des résultats ;

Et finalement une Conclusion générale.

CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

GENERALITE
SUR
L'HYDROXYDE DOUBLE LAMELLAIRE

I.1. LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

I.1.1. Introduction :

Les argiles anioniques ou les hydrotalcites, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [4].

I.1.2. Définition d'hydroxyde double lamellaire:

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), connus aussi sous le nom d'argiles anioniques ou composés de type hydrotalcite, sont des minéraux peut abondant à l'état naturel. Elles se présentent avec une couleur blanche nacréée sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, etc [5,6].

Les HDLs sont des composés lamellaires caractérisés par la formule générale $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot y H_2O$,

où **M** représente des cations métalliques (généralement divalents et trivalents),

A représente un anion intercalé dans la structure lamellaire hydratée [7,8].

Les anions intercalés **A** sont faiblement liés et souvent échangeables [9].

Les HDLs se trouvent dans la nature sous forme de minéraux, sous-produits du métabolisme de certaines bactéries, et aussi involontairement, tels que les produits de corrosion des objets métalliques (rouilles vertes)[10].

I.1.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires :

Les HDLs peuvent être considérés comme des dérivés d'hydroxydes de cations divalents, avec une structure bi-dimensionnelle formé par un empilement de feuillets typique de

couche brucite, par oxydation ou remplacement de cations dans les couches métalliques, de manière à leur donner une charge électrique positive en excès[11] ; et l'intercalation de couches d'anions supplémentaires (A) entre les couches d'hydroxyde pour neutraliser cette charge, aboutissant à la structure $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, A^{n-} l'anion intercalé assurant la neutralité de l'édifice, et x la densité de charge (comprise entre 0,2 et 0,33) proportionnelle au rapport molaire $M^{II}/(M^{II} + M^{III})$. Pour des raisons de commodité, nous adapterons dans la suite l'abréviation: **[M^{II} RM^{III}-A]**

où R représente le rapport molaire M^{II}/M^{III} . Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDL, constituée de deux parties bien distinctes dans laquelle

[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂]^{x+} : représente la composition du feuillet contenant des cations des métaux divalents ($\text{Mg}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \dots$) et trivalents ($\text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \dots$) de HDL qui appartiennent à la 3^{ème} et la 4^{ème} période de la classification périodiques des éléments.

[Aⁿ⁻_{x/n} · yH₂O] : est celle de l'espace inter-feuillet qui contient des molécules d'eau et des anion, l'anion carbonate est toujours présent qui possède la plus grande affinité avec les phases hydroxydes doubles lamellaires.

La cohésion de la structure résulte, d'une combinaison complexe d'effets électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions d'une part, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter foliaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Les HDLs peuvent être formés avec une grande variété d'anions dans les couches intercalées (A). Selon Miyata [12], la constante d'équilibre de l'échange anionique varie selon l'ordre $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ pour les ions divalents et $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ pour les ions monovalents, mais cet ordre n'est pas universel et varie selon la nature du HDL.

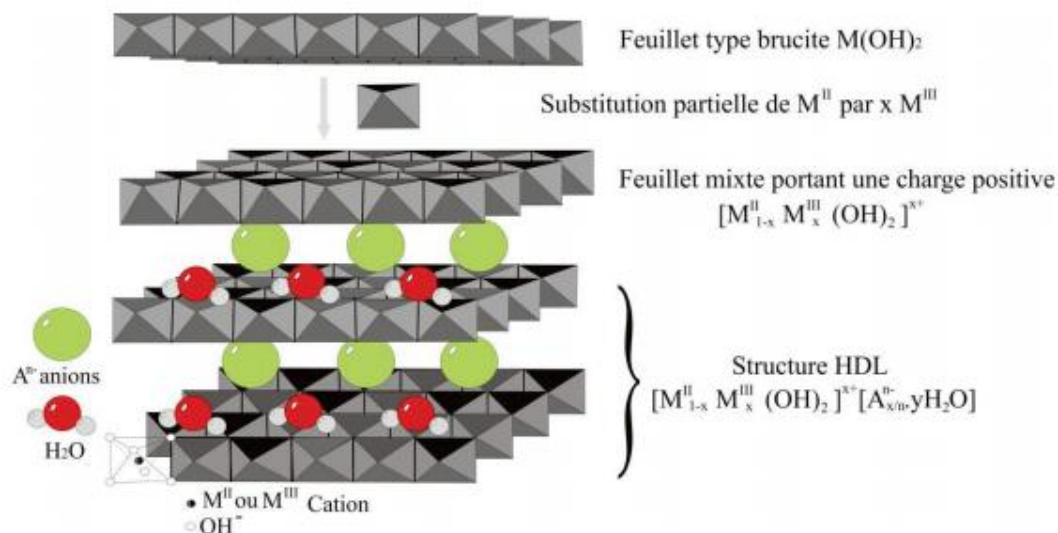


Figure I.1: Représentation schématique d'une phase de type HDL[13].

I.1.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires :

Parmi les propriétés essentielles des hydroxydes doubles lamellaires HDL, qui permettent de définir ce type d'argile de façon plus complète, on peut citer [14]:

I.1.4.1. Surface spécifique :

Les HDLs possèdent une grande surface spécifique malgré leur taille fine est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m^2/g pour l'HDL calciné et entre 50-80 m^2/g pour les HDL nom calciné.

I.1.4.2. Capacité d'échange anionique (CEA) :

La capacité d'échanges anioniques est l'une des propriétés les plus intéressantes des HDLs qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anion. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible

de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole/g.

I.1.5. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires :

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour l'obtention de HDLs.

- La méthode la plus utilisée est la co-précipitation [15], qui consiste à faire précipiter simultanément les cations divalents et trivalents par ajout d'une solution basique (NaOH, NaHCO₃ et/ou Na₂CO₃). Elle peut être réalisée à forte sursaturation ou à faible sursaturation, ou encore à pH constant ou pH variable [16,17]. Le pH joue notamment un rôle crucial dans la morphologie, structure et composition chimique du HDL [18].
- L'échange anionique est une méthode consiste à réaliser une réaction d'échange de mettre une quantité d'HDL contenant généralement des ions CO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻ en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant, les échanges s'effectuent plus facilement à partir des phases contenant les ions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés car l'affinité des ions NO₃⁻ est moindre que celle des ions Cl⁻ et CO₃⁻. Cette affinité diminue dans l'ordre suivant : CO₃⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ [19].
- La reconstruction-calcination : après calcination à température de 450°, il a été démontré que les HDLs ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution c'est « l'effet mémoire », se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler et elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air ceci par adsorption de CO₂ et de l'humidité [19].
- Il est également possible d'obtenir des HDLs en utilisant de l'urée qui s'hydrolyse lentement durant la réaction, ce qui permet d'obtenir une bonne cristallinité [20,21]. Ces procédés sont généralement suivis d'un traitement hydrothermal afin de contrôler la taille des cristallites ou d'améliorer la cristallinité [22,23].
- Les HDLs peuvent aussi être synthétisés par électrochimie [24], par procédés

sol-gel(ou solution-gélification) [25], par mécano-chimie [26], par irradiation aux

micro-ondes [27] ou encore par échange ionique à partir d'un précurseur [28].

- Les HDLs peuvent aussi être synthétisés ou déposés sur différents supports, comme les nanotubes de carbone à parois multiples [29] ou le graphène [30].

I.1.6. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires :

De nombreuses méthodes de caractérisation existent pour étudier la nature, composition et structure des HDLs [7,31]. La cristallographie aux rayons X permet notamment d'identifier les phases et le degré de cristallinité, mais également la méthode d'intercalation si la mesure est effectuée in situ.

Les techniques de microscopie électronique à balayage et en transmission permettent de visualiser la morphologie des cristaux ou les paramètres de maille de la structure.

L'analyse thermogravimétrique permet d'estimer la teneur en eau de l'espace inter-lamellaire et de définir la composition du HDL.

Les différentes techniques spectroscopiques (absorption, infrarouge, Raman, RMN) et de diffraction permettent de suivre l'évolution structurale et la composition inter-lamellaire lors d'échanges anioniques.

I.1.7. Application des hydroxydes doubles lamellaires :

Les anions situés dans les régions intercalaires peuvent être remplacés facilement.

Une large variété d'anions peut être incorporée, allant de simples anions inorganiques (par exemple les carbonates) jusqu'aux anions organiques (par exemple benzoate, succinate [32]) et même des biomolécules complexes, y compris l'ADN [33].

Ceci a conduit à un intérêt intense pour l'utilisation des HDLs pour des applications avancées dans :

- ✓ le biomédical, où des molécules de médicament telles que l'ibuprofène peuvent être intercalées [34]. Les nanocomposites résultants ont un potentiel d'utilisation dans des systèmes à libération contrôlée, ce qui pourrait réduire la fréquence des doses de médicaments nécessaires pour traiter un trouble.
- ✓ Il est également possible d'intercaler des inhibiteurs de corrosion pour limiter les phénomènes de corrosion des métaux [35].

- ✓ Les HDLs présentent des propriétés d'intercalation sélectives de forme. L'intercalation sélective d'ions tels que les benzènedicarboxylates et les nitrophénols dans $\text{LiAl}_2\text{-Cl}$ [36] a une importance car ils sont produits dans des mélanges isomères à partir de résidus de pétrole brut et il est souvent souhaitable d'isoler une seule forme, par exemple dans la production de polymères.
- ✓ Les HDLs ont également de nombreuses applications en catalyse, électrocatalyse et photocatalyse[37,38], notamment pour l'électrolyse de l'eau [39], ou dans l'adsorption ou intercalation de CO_2 [40], et de polluants[41]. Ils peuvent être utilisés en tant que matériau d'électrode pour le stockage d'énergie (batterie, super condensateur) ou pour le développement de biocapteurs [42]. Les propriétés d'échange peuvent également être modifiées et contrôlées par polarisation électrochimique [43,44].
- ✓ Les HDLs sont également utilisés comme matrice d'immobilisation d'enzyme tel que le principe consiste à immobiliser une grande quantités d'enzymes avec le maintien de son intégralité structurale et donc son activité et permettre la diffusion du substrat de l'enzyme [19].

GENERALITE
SUR
LE PHENOMENE DE L'ADSORPTION

I.2. Généralité sur le phénomène d'adsorption

I.2.1. Introduction :

Aujourd'hui, le phénomène de l'adsorption est devenue un outil incontournable pour la séparation des substances indésirables. L'adsorption est une technique efficace à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques dans notre environnement.

Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations. L'adsorption est utilisée dans différentes industries (pétrolière, pétrochimique, chimique...), et dans des applications pharmaceutiques et environnementales [45].

I.2.2. Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. La substance qui se fixe est appelée adsorbat et le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [46].

L'adsorption est donc un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement, essentiellement pour le traitement de l'eau et de l'air. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont: l'argile, le charbon actif, le gel de silice, l'alumine et le tamis moléculaire [47].

I.2.3. Type d'adsorption:

Selon la nature de force qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

I.2.3.1. Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique se déroule à des température basses, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multi couche) avec des chaleurs d'adsorption inférieur à 20 kcal/mole [48]. Les interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont assuré par des liaison de Van Der Walls (la liaison physique est plus faible)[49], la physisorption est rapide et réversible .

I.2.3.2. Adsorption chimiques (chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, les molécules s'adsorbent sur une seule couche (mono couche) qui sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption est comprise entre 20 et 200kcal/mole [50].

Le tableau I.2 met en évidence la différence entre les deux types d'adsorption

Tableau I. 2 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [47].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à10 kcal / mole	20 à200kcal/mole
La température du processus	Inférieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation des multicouches	Conduit tous au plus à une monocouche

I.2.4. Facteurs influençant sur l'adsorption:

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, les constituants de celle-ci manifestent une tendance à la surface du solide. L'adsorption dépend alors de nombreux facteurs dont les principaux sont [51] :

- La température : l'adsorption est un processus exothermique dont le déroulement est favorisé à basse température (une augmentation de la température le phénomène de désorption devient dominant).
- La nature de l'adsorbant : l'adsorption d'une substance donnée dépend de la taille des particules de l'adsorbant. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ces composés ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ces composés.
- La nature de l'adsorbat : l'adsorption dépend de l'affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.
- La surface spécifique : l'adsorption lui est proportionnelle. C'est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux, il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité du poids d'adsorbant.
- Le pH : il a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. En effet, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles, particulièrement lors de l'adsorption de substances acides.

I.2.5. Aperçu sur le mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes [45]. Ci-dessous, sont schématisés les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques en processus d'adsorption:

- ✓ Diffusion de l'adsorbât, de la phase liquide externe, vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✓ Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



Figure I.2.1 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption d'un matériau microporeux[52].

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux

I.2.6. Isotherme d'adsorption :

L'adsorption est généralement décrite par des isothermes [47]. Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée sur un solide Q_e en fonction de la concentration (si liquide) ou avec pression (si gaz) du composé adsorbable à l'équilibre, à une température donnée. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés et classés suivant leurs formes. Parmi ces isothermes, on note l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de BET (Brunauer, Emmet et Teller).

I.2.6.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée (Figure 2. 2). On distingue 5 types d'isotherme [53].

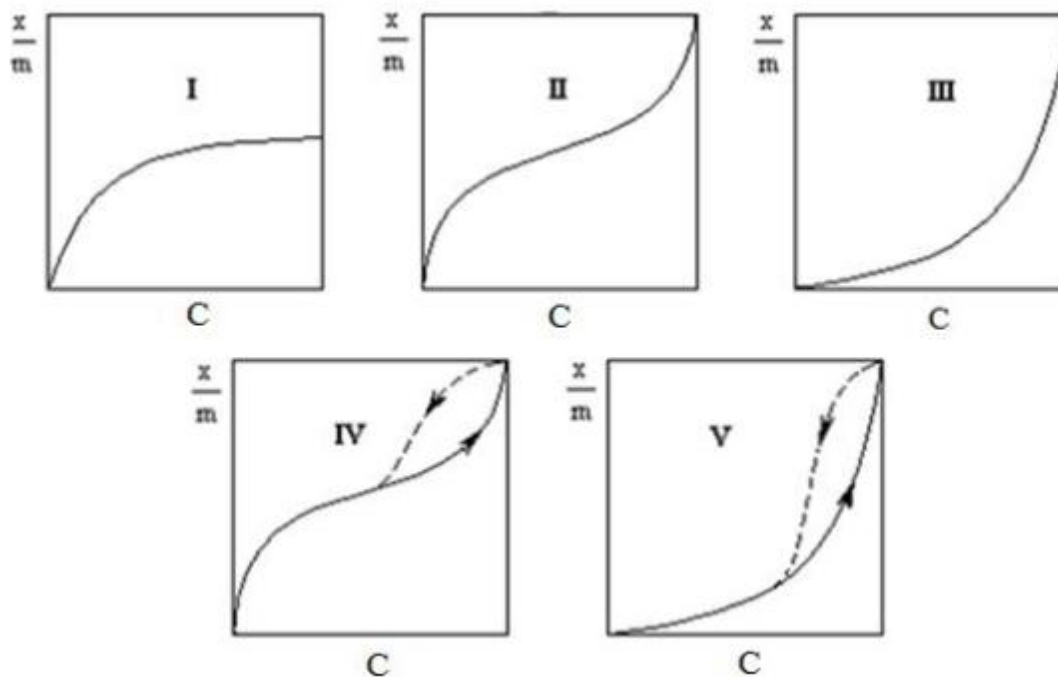


Figure I. 2.2 : Différents types d'isotherme d'adsorption

I.2.6.1. Isotherme de type I :

Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique. Il est généralement obtenu dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

I.2.6.2. Isotherme de type II :

C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie jusqu'à la condensation capillaire.

I.2.6.3. Isotherme de type III :

La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (quantité du soluté). Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. Les types II et III sont généralement observés dans le cas des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores. Généralement, ces trois types d'isotherme sont réversibles. La désorption suit la même courbe que l'adsorption.

I.2.6.4. Isotherme de type IV :

Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète.

I.2.6.5. Isotherme de type V :

Dans ce type, il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cela traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les types IV et V présentent une boucle d'hystérésis caractéristique des mésopores (des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å) et un plateau de saturation (remplissage complet des mésopores).

I.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption:

I.2.7.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption [54], il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en mono couche.
- Il n'y a pas des forces latérales entre les molécules adsorbées à la surfaces.
- La réaction est réversible (c'est-à- dire qu'il y'a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_o \cdot k C_o}{1 + k C_o} \quad (\text{eq2.1})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g) .

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre (g/l).

Q_o : capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation de monocouche

k : coefficient d'adsorption.

La transformée linéaire de ce modèle a pour l'équation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_o \cdot k C_o} + \frac{1}{Q_o} = \frac{1}{Q_o \cdot k} \times \frac{1}{C_o} + \frac{1}{Q_o} \quad (\text{eq2.2})$$

Cela permet de déterminer les paramètres Q_o et k

Nous pouvons déduire ainsi : Q_o , à partir de l'ordonnée à l'origine et k , à partir de la pente.

On également déduire Q_o à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q_o = f(C_o)$

et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme .Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation .Voir la figure ci-dessus :

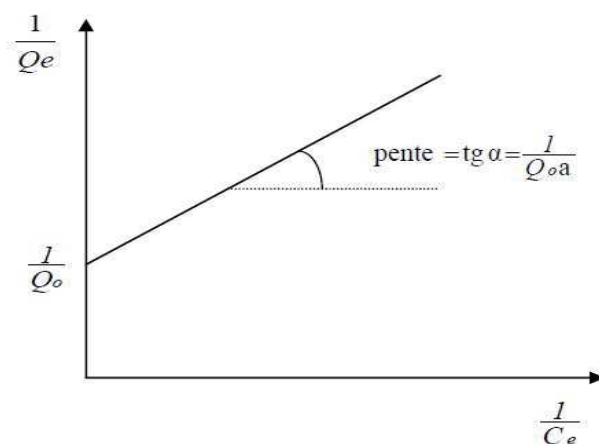


Figure I. 2.3 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir.

L'isotherme de Langmuir peuvent être exprimé essentiellement par la paramètre d'équilibre R_L , qui est utilisé pour informer si un système d'adsorption est « favorable » ou « défavorable » [55,56], il est défini par l'équation suivante [57]:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (\text{eq2.3})$$

Avec C_0 : concentration initiale maximale en corps dissous « paracétamol » (mg/l)

k_L : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (l/mg)

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

I.2.7.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogène avec les énergies de fixation différentes [45]. Généralement l'isothermes de Freundlich est donné par la relation suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{eq2.4})$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité du masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),

K_f : capacité d'adsorption (l.g^{-1}),

n : intensité d'adsorption.

La forme linéaire de cette équation est la suivante [54] :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{eq2.5})$$

Cela permet de la détermination de K_f et $\frac{1}{n}$, en représentant

$$\ln Q_e = f(\ln C_e)$$

Voir la figure ci- dessous

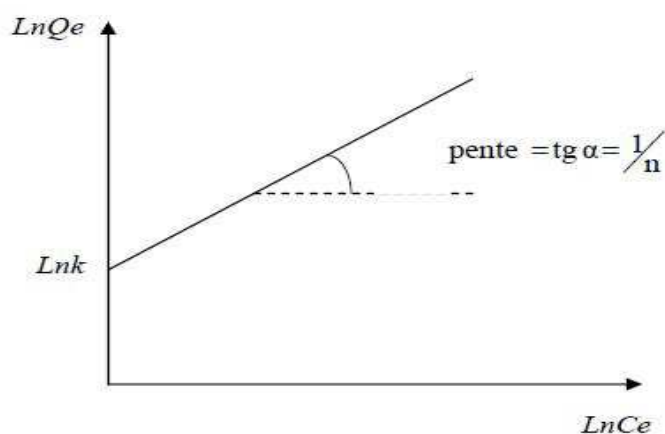


Figure I.2.4 : Linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e = f(\ln C_e)$

On note que $\frac{1}{n} > 1$, on a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n} < 1$ on a une faible adsorption. Voir la figure ci- dessous :

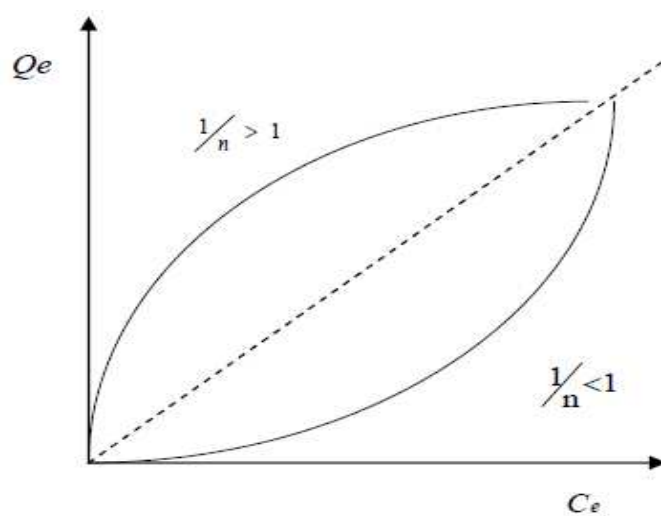


Figure I.2.5 : Courbe expérimentale de Freundlich $Q_e = f(C_e)$

I.2.8. Cinétique de l'adsorption :

I.2.8.1. Cinétique de pseudo premier ordre : Modèle de Lagergren

Ce modèle est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixée à la surface du matériau en fonction du temps [47]. De nombreux auteurs ont utilisés ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée Q_t soit :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{eq2.6})$$

Ou :

k_1 : constante cinétique pseudo premier ordre (min^{-1}).

Q_t : capacité d'adsorption au temps t (mg/g d'adsorbant).

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g d'adsorbant) .

t : temps (min) .

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente de tracé linéaire de $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$.

Après intégration avec les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t = 0$, on peut écrire l'équation sous la forme :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{eq2.7})$$

Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est également applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

I.2.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre :

Le modèle pseudo second ordre, développé par Ho et Mckay en 1998 [47], est celui qui est le plus utilisé pour décrire les données expérimentales de la cinétique. Ce modèle propose que la réaction d'adsorption est l'étape limitante qui contrôle le procédé d'adsorption, il exprime les données expérimentales sur toute la gamme de contact.

L'équation de la vitesse s'écrit comme suit :

$$Q_t = \frac{K_2 t Q_e^2}{1 + K_2 t Q_e} \quad (\text{eq2.8})$$

Ou

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

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

T : Temps de contact (min)

K_2 : constante de vitesse de pseudo- second ordre (g/mg .min)

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{eq2.9})$$

La courbe de $\left(\frac{t}{Q_t}\right)$ en fonction de t est une droite de pente $\frac{1}{Q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_2 Q_e^2}$

**GENERALITE
SUR LE PARACETAMOL**

I.3. GENERALITE SUR LE PARACETAMOL

I.3.1. Introduction :

Les produits pharmaceutiques sont largement exploités dans la médecine moderne et traditionnelle, des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter et prévenir les maladies [58].

La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'il soient développés pour avoir des effets sur l'être vivant puis rejetés même en faible quantité. En effet ces molécules sont nécessairement adsorbable, hydrosoluble ou liposoluble à fin de produire un effet persistant dans l'organisme [59].

Le paracétamol est également un produit pharmaceutique actif; il est trouvé et détecté à l'état de traces dans la nature (ng/l)[60]. Néanmoins, à long termes leurs libération continue est capable de provoquer un danger potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres.

I.3.2. Définition :

La découverte de paracétamol a plus d'un siècle, il a été synthétisés par la première fois par Morse 1878[66], c'est l'analgésique et antipyrétique le plus consommé avec ou sans prescription médicale.

Le paracétamol, aussi appelé acétaminophène, est la substance la plus consommées dans le monde. Il ne présente pas des propriétés anti-inflammatoire, C'est un analgésique et un antipyrétique qui possède peu d'effet secondaire et un des rares médicaments autorisé pour les enfants de bas âge et les femmes enceinte [61,62]. Sa dénomination commune internationale(DCI) recommandée par l'organisation mondiale de la santé(O.M.S) est « Paracétamol », mais au National Formulary¹³(U.S.A), l'appellation est : « Acétaminophène ». Il est connu aussi d'après la littérature par acétamidophénol,acétylaminophénol,hydroxy-4-acétamilide, parahydroxy-acétanilide ou encore N-acétyl-paraaminophénol [63].

Après consommation, l'acétaminophène est métabolisé essentiellement au niveau du foie. Il est transformé en métabolites sulfates et glucuroconjugés [64].

Son élimination est essentiellement urinaire : 90 % de la dose ingérée est éliminée par le rein en 24 heures, principalement sous forme glycuconjuguée (60 à 80 %) et sulfo-conjuguée (20 à 30 %). Moins de 5 % sont éliminés sous forme inchangée. La demi-vie d'élimination est d'environ 2 heures.

I.3.3. Structure et caractères physico-chimiques du paracétamol :

Chimiquement le paracétamol est désigné sous le terme de 1-hydroxy 4-acéto-mido benzène est de formule brute $C_8H_9NO_2$, appartient au groupe des anilides (les dérivés amides de l'aniline) [65]. Sa formule développée est présentée comme suit à la figure 3.1.

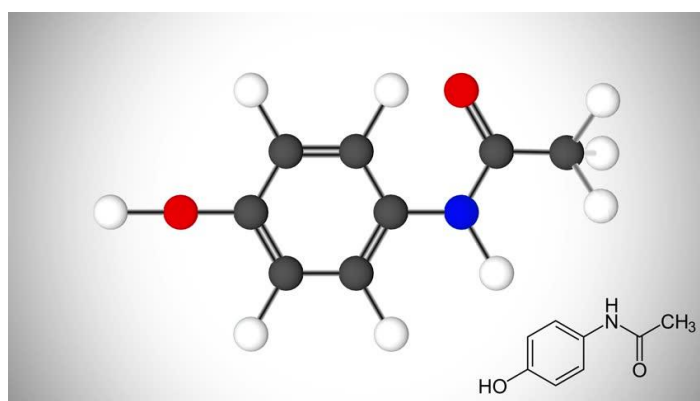


Figure I.3.1 : Formule développée de paracétamol

Le paracétamol est formé d'un cycle benzénique, substitué par un groupement hydroxyle et par un groupement amide en position para. La présence de ces deux groupements rend le cycle hautement réactif pour une substitution électrophile aromatique, les substituant étant ortho et para directeurs. Toutes les positions du cycle sont plus ou moins activées de la même manière et il n'y a donc pas de site privilégié dans le cas d'une substitution électrophile.

Les propriétés chimiques de la molécule de paracétamol (acétaminophène) sont présentées dans le tableau 3.1.

Tableau I.3.1 : Propriétés chimiques de paracétamol [63 ,65]

Nom	Paracétamol-Acétaménophène
Formule brute	$C_8H_9NO_2$
Masse molaire	151.16 g/mole
pKa	9.5
Température de fusion	168-172°C
Solubilité	-dans l'eau : 14g/l à 20°C -dans l'éthanol : très soluble -dans l'éther et chloroforme : très peu soluble [67]
Densité (masse volumique)	1.293 g/l à 21°C
Hydrophobicité log kow	0.46
λ max	243nm 245 nm dans une solution acide 257 nm dans une solution alcaline
Analyse élémentaire	C :63,56% ;H :6% ;N :9 ,27% ;O :21,17%[68]
Caractères organoleptiques	se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, inodore, de saveur amère [69].

I.3.4. Consommation de paracétamol :

La production actuelle mondiale de paracétamol est très importante près de 150000 tonne /an [70], d'après la littérature la consommation de ce dernier de quelques pays est cité dans le tableau I.3.2.

Tableau I.3.2 : Consommation de paracétamol dans certains pays

Pays	La consommation par an	références
Angleterre	16 g/personne/ an	[71]
France	47 g/personne / an avec consommation totale de 3303 tonnes / an	[72]
Allemagne	4.5 g/ personne /an	[72]
Italie	9 g / personne /an avec consommation totale de 500 tonnes /an	[73]
Espagne	3.6 g/ personne /an	[71]
Australie	295 tonnes / an	[74]

Les français sont les plus grands consommateurs de paracétamol en comparaison aux anglais, allemands et espagnols.

I.3.5. Effet écotoxicologique sur l'environnement :

Des études de toxicité [75], a proposé que le paracétamol à faible concentration inférieur à quelques ng/l peut perturber les systèmes vitaux tel que le système endocrinien dans les organismes aquatiques.

Les algues, les flocons d'eau et les embryons de poisson sont soumis à des tests pour savoir la dose létale qui provoque 50% de mortalité(DL₅₀) dans la population d'organisme exposés[76], l'espèce la plus sensible est de crustacés (Daphnia magna) pour laquelle la DL₅₀ est de 30,1 mg/l [77], de 50mg/l[78] et de 11,85 mg/l[79].

Tableau I.3.3 : Exemples de concentration (ng/L) de paracétamol détectés dans différents milieux aquatiques

Pays	Echantillon	C(ng/l)	Réf	Taxon	Données d'écotoxicité(mg/l)	Réf
Espagne	-eaux d'effluents de STEP	32-4300	[80]	-Bactérie	2,68	[81]
	-eaux hospitalières	500-29000	[82]	-Poisson	267,5	[85]
	-eaux de surface	2-112	[83]	/	>160	[85]
Royaume – uni	-eaux des effluents de STEP	<50	[84]	-Céiliates	112	[86]
	-eaux de surface	299	[87]	-Poisson	378	
Serbie	-eaux des rivières (Danube)	78,17	[89]	-Bactérie	650	[86]
France	-eaux de surface	10	[88]	/	/	
		103	[90]			
	-eaux potable	45	[91]			
	210	[91-92]				

En Espagne, La plus grande concentration de paracétamol détectée dans le poisson est dans les eaux hospitalières par rapport aux eaux des effluents de STEP et les eaux de surface en raison de l'utilisation de paracétamol dans les hôpitaux,

La concentration de paracétamol dans le poisson des eaux de surface est la plus élevée pour le Royaume Uni en comparaison avec l'Espagne et la France.

La concentration d'écotoxicité dans les bactéries dans les eaux des rivières (Danobe) est plus élevée à ceux des autre pays.

I.3.6. Travaux réalisés sur la rétention des produits pharmaceutiques sur différents adsorbants :

Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'adsorption pour éliminer des polluants pharmaceutiques sur différents types d'adsorbants naturels ou synthétiques en phase aqueuse, nous citons quelques travaux regroupés dans le tableau3.4.

Tableau I.3.4 : Quelques travaux réalisés sur l'adsorption des produits pharmaceutiques

Adsorbants	Adsorbats (polluant pharmaceutique)	Paramètres influençant	%d'adsorption ou Quantité max d'adsorption	Auteurs
Grignons d'olives(GO)	Paracétamol	Temps=30min Ci=100umole/l T=700°C	92.7% Q _{max} =37.12mg/g	Madjdoub Fatima et al, 2018[63]
Noyau de datte(ND)	Paracétamol	Temps=30min Ci=100umole/l T=700°C	55.56% Q _{max} =29.74mg/g	
			Taux de relargage	

Hydroxydes doubles lamellaire	-Ibuprophéne -Oxaciline	-Mg-Al-HDL -Zn-Ti-HDL -Mg-Al-Ibu -Mg-Al-Oxa	43% 25.5% 75% 90%	Djaballah Rima et al , 2020[93]
Mg-Al-HDL	Diclofenac de sodium	-pH=7à8 -Temps=4h	Q _{max} (ads)= 46.53umole/g	Amamra Samra et al, 2009[94]
Argile brute de Maghnia		-Energie d'activation= 40 kj/mole	Q _{max} (ads)= 46.75umole/g	
Charbon actif en poudre F400	Ibuprofène	C=8mg/l	50%	A.Mellah , D.Harik et O.Haouchine et al, 2014[95]
	Phénobarbital	C=4mg/l	60%	
Zn-Al-HDL calciné	Diclofénac de sodium	C=20mg/l R=2	NC=40.1% C=87.8%	Boukhalfa Nadia et al, 2014 [96]
Zn-Al-HDL nom calciné		R=3	NC=26% C=86.6%	
		R=4 ($R = \frac{[Zn]^{2+}}{[Al]^{3+}}$)	NC=11.2% C=68.5%	
MK10 (montmorillonite organophile)			90.9%	
Bentonite naturelle	Potassium de diclofenac	C=100mg/l	70<Q _{max} <80 (mg/g)	H.Mabouki, D E Akreche et al, 2015 [97]
Bentonite purifié		C=100mg/l	Q _{max} =80mg/g	
Argile à piliers de fer		C=60mg/l	80<Q _{max} <90 (mg/g)	
Argile locale deDaloa (Cote d' Ivoir)	Ciprofloxacine	Cuite à 500°C Temps180min pH=4	96%	Yéo Katchéné Marie-Mireille 2017 [47]

CHAPITRE II:
MATÉRIELS ET MÉTHODES

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction:

Le but de cette partie d'étude après des recherches approfondie sur notre sujet est de présenter le protocole de la préparation de l'HDL et les techniques de caractérisation.

Ensuite l'utilisation de cette argile anionique dans la rétention du paracétamol dans un milieu aqueux.

II.2. Matériels :

L'ensemble des produits chimiques et le matériel de laboratoire utilisés sont représentés dans le tableau 4.1.

Tableau II.1 : Produits chimiques

	Produits chimiques
Pour la synthèse de l'HDL	<p>-AlCl₃,6H₂O : chlorure d'aluminium hexahydrate (99% ,Honeywell/Fluka)</p> <p>-MgCl₂,6H₂O : chlorure d'aluminium hexahydrate (99-101% ,Honeywell/Fluka)</p> <p>-NaOH : hydroxyde de sodium (99% -Specilab)</p> <p>-NaCO₃ : carbonate de sodium (BiochemChemopharma)</p> <p>-AgNO₃ :nitrate d'argent(99.8-100.5% , Sigma –Aldrich)</p>
Pour l'adsorption	<p>-HCl : Acide chloridrique 37%</p> <p>-NaOH : hydroxyde de sodium</p>

	(99% - Specilab) -paracétamol (Acétaminophène)*
--	--

*Le paracétamol utilisé dans cette étude, fourni par SAIDAL d'Alger, est un solide blanc, soluble dans l'eau. Sa pureté est de 99.23%.

II.3. Méthodes :

II.3.1. Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire de type Mg-Al-HDL

II.3.1.1. Conditions de synthèse par co-précipitation en milieu aqueux :

Pour la préparation de l'hydrotalcite Mg-Al-CO₃²⁻ par co-précipitation en milieu aqueux, les paramètres suivants ont été respectés.

- Le rapport molaire $R = \frac{[Mg^{2+}]}{[Al^{3+}]} = 2$
- pH de solution égale à 10.
- Température du traitement hydrothermal égale à 60°C
- Le temps du traitement hydrothermal égal à 24 heures

II.3.1.2. Mode opératoire :

Une solution mixte de Mg²⁺ et Al³⁺ a été préparée par dissolution de quantités appropriées de chlorure de magnésium et d'aluminium dans 200 ml d'eau distillée pour chacune selon les données suivantes [98] :

$$R = [Mg^{2+}] / [Al^{3+}] = 2$$

$$[Mg^{2+}] + [Al^{3+}] = 1$$

$$[Mg^{2+}] = 0,66M$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 0,33\text{M}$$

$$m_{(\text{MgCl}_2)} = [\text{Mg}^{+2}] * V * M_{(\text{MgCl}_2)} \quad (\text{eq4.1})$$

$$m_{(\text{MgCl}_2)} = 0,66 * 0,2 * 203,307 = 26.83\text{g}$$

$$m_{(\text{AlCl}_3)} = [\text{Al}^{3+}] * V * M_{(\text{AlCl}_3)} \quad (\text{eq4.2})$$

$$m_{(\text{AlCl}_3)} = 0,33 * 0,2 * 241.33 = 31,85 \text{ g}$$

De la même manière et séparément une solution de concentrations 1 et 2 moles/l de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium (NaOH) a été préparée respectivement, comme l'indique la figure 4.1 .

$$m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = [\text{Na}_2\text{CO}_3] * V * M_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad (\text{eq4.3})$$

$$m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 1 * 0,2 * 106 = 21,2 \text{ g}$$

$$m_{(\text{NaOH})} = [\text{NaOH}] * V * M_{(\text{NaOH})} \quad (\text{eq4.4})$$

$$m_{(\text{NaOH})} = 2 * 0,2 * 40 = 16 \text{ g}$$

On verse le mélange la solution de ($\text{AlCl}_3 + \text{MgCl}_2$) dans une ampoule à décanter et de la même manière on fait pour le mélange de ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Sous une agitation importante et à température ambiante les deux mélanges sont versés goutte à goutte jusqu'à atteindre le pH fixe à 10 pendant 90 minute, un gel dense se forme figure 4.2.

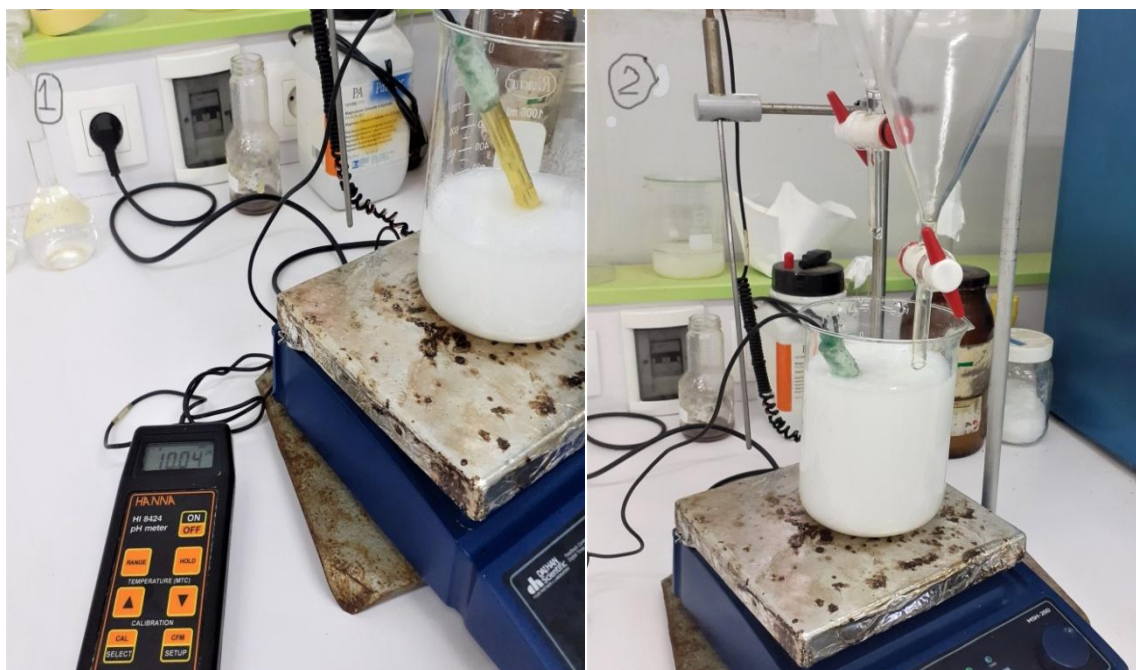
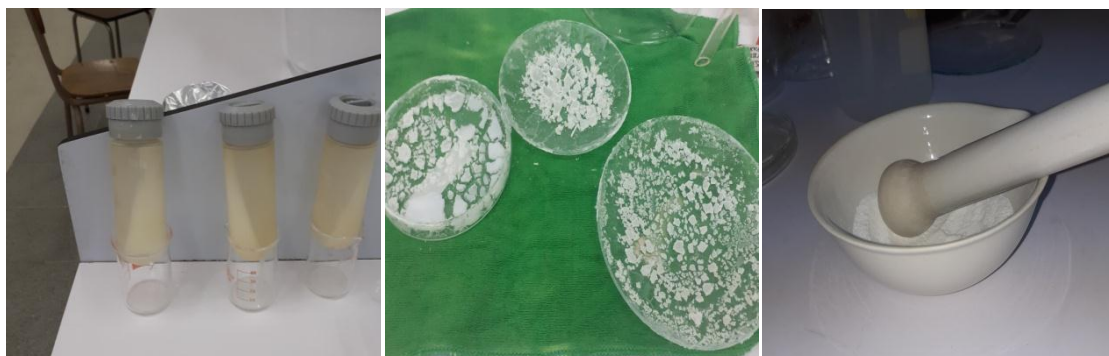


Figure II.1 : synthèse du gel

Le gel obtenu est ensuite transvasé dans un ballon soumis à un bain d'huile pendant 18 heures à une température fixée à 60° afin de permettre la formation des cristaux.

Le produit de synthèse est ensuite séparé par centrifugation, la centrifugeuse de type SIGMA et lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer le sel NaCl qui se forme lors de la réaction de synthèse figures 4.2.

A cet effet le test au nitrate d'argent (AgNO_3) a été utilisé. Enfin le produit final est séché à l'étuve pendant 24 heures à une température de 60°C.



(a) séparation de deux phases

(b) séchage

(c) poudre de l'HDL

Figure II.2 : Préparation de l'HDL (a,b,c)

Pour la phase calcinée Mg-Al-HDL, le matériau est mis dans le four pour subir un traitement thermique par calcination à une température de 400°C pendant 4 heures ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) dont le but d'éliminer les molécules d'hydroxyle OH^- et carbonate CO_3^{2-} .

II.4. Méthodes et techniques de la caractérisation du HDL :

II.4.1. Méthode de la diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse DRX est basée sur le principe que les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires [99]. Ces plans sont séparés par des

distances caractéristiques (d) selon la nature du cristallin de minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettant une reconstitution du réseau cristallin du minéral. Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ en sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure ou il rencontre des plans un certain angle θ dite angle de Bragg, tel que :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{eq4.5})$$

ou λ : la longueur d'onde de rayonnement (\AA)

d : la distance réticulaire

θ : l'angle de diffraction

n : ordre de diffraction

II.4.2.Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier(IRTF):

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode qui complète bien celle de DRX.

Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et elle est très utilisée pour l'étude des structures de type hydroxyde double lamellaire (HDL)[99].

Elle permet d'identifier les groupements moléculaires présents dans ces composés : anions, groupement moléculaires et molécules d'eau. Les spectres d'absorption Infrarouges ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, dans la gamme $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ de Al-Mg-HDL

L'allure générale de ces spectres est commune à toutes les phases de type HDL.

II.4.3.Taux d'humidité :

Le taux d'humidité est la détermination de la quantité d'eau existante dans Mg-Al-HDL en poudre, une masse de Mg-Al-HDL (m) est pesé et mis en étuve à température 105° et par plusieurs prise de poids jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Le taux d'humidité est calculé par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m_o - m_f}{m_o} * 100 \quad (\text{eq4.6})$$

D'où m_o : masse initiale de Mg-Al-HDL en poudre(g).

m_f : masse finale de Mg-Al-HDL en poudre(g).

II.4.4.Mesure de la densité :

La mesure de la densité réelle de Mg-Al-HDL en poudre a été réalisé par la méthode de déplacement volumétrique qui consiste à peser une quantité(m) de Mg-Al-HDL et placer dans une éprouvette graduée de volume mesuré, l'augmentation du volume après l'ajout de Mg-Al-HDL a été mesuré et la densité a été calculer [99].

II.5. Préparation des solutions de paracétamol :

Une masse de 0,16g de poudre de paracétamol a été dissoute dans un volume de 1000mL d'eau distillée [2]. Le mélange a été agité jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. La concentration de la solution mère de paracétamol est de 160mg/L.

Les solutions filles ont été préparées par dilution de la solution mère, et nous avons utilisé le spectromètre pour mesure l'absorbance de nos échantillons par l'utilisation des cuves en

quartz d'épaisseur ($L=1\text{ cm}$) dont la longueur d'onde de paracétamol est obtenu par balayage entre 200 et 400 nm.

II.6. Protocole expérimentaux d'adsorption :

Dans cette partie nous avons effectué des tests ayant une influence sur le phénomène d'adsorption notamment : le pH du milieu, le temps de contact, la concentration de paracétamol et la masse de l'adsorbant.

II.6.1. Effet de pH du milieu :

Le principe consiste à préparer plusieurs solution du paracétamol de concentration $C=10\text{ mg/L}$ et de volume $V=100\text{ ml}$ et on ajustant le pH aux différentes valeurs (3 ; 4 ; 6 ; 7 ; 8) et on n'ignore la valeur de 12 à cause que le pK_a (paracétamol) = 9,5.

L'ajustement de pH se fait goutte à goutte par les solutions de la soude NaOH à 0,1M et de l'acide chlorhydrique à 0,1 M. Le pH a été suivi à l'aide d'un pH mètre de type HANNA instrument. La masse d'HDL ajoutée est $m=100\text{ mg}$ à température ambiante et ils sont placés sur un agitateur à oscillation horizontal pendant 300min.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes donnant la quantité adsorbée en fonction de pH.

II.6.2. Effet du temps de contact :

Dans des bouteilles ambrés, des volumes de 100ml du paracétamol de concentration $C=10\text{ mg/l}$ et a pH optimale obtenu précédemment, ont été mis en contact avec une masse $m=100\text{ mg}$ d'HDL. L'ensemble de bouteille sont placés sous l'agitation, à une température ambiante dans un secoueur à vitesse de 200 tours par minute. Des prélèvements sont effectués selon les temps définis suivants : [0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 150, 200, 300] min. Les suspensions obtenus sont filtrés à l'aide des micro filtres ensuite analysé par UV à la longueur

d'onde $\lambda=243$ nm pour déterminer le temps d'équilibre correspondant à la quantité d'adsorption maximale figure 4.4.



Figure II.3 : Mise en contact avec agitation des échantillons.

La quantité du paracétamol adsorbée par l'HDL est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) v/m \quad (\text{eq4.7})$$

Et le taux d'élimination est calculé par :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (\text{eq4.8})$$

D'où **R** : taux d'élimination du paracétamol (%)

Q_e : la quantité de paracétamol adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

C₀ : la concentration initiale (mg/l).

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l).

v : le volume de l'adsorbat (l) , **m** : la masse de l'adsorbant (g) .

II.6.3. Effet de la concentration de paracétamol :

Dans le but de tracer la quantité adsorbée en fonction de la concentration de paracétamol à l'équilibre, nous avons augmenté, de façon progressive, la concentration du substrat de 30 à 200 mg/l tout en gardant fixe la quantité du paracétamol utilisé $m=0,1g$, on ajustant les solutions à la valeur de pH optimale obtenu précédemment et au temps optimum. Les résultats ont été donnés sous forme de courbe dans le chapitre prochain.

II.6.4. Effet de masse de l'adsorbant :

Pour étudier l'effet de masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du paracétamol, on fait varier la masse initiale de l'adsorbant (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5)g tout en conservant constante la concentration initiale de paracétamol à 10 mg/l avec volume de 100ml pour chaque échantillon. Les résultats sont donnés sous forme de courbe dans le chapitre résultats et discussion.

CHAPITRE III:
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III .1. Introduction :

Nous abordons dans ce dernier chapitre, l'étude de l'efficacité de l'HDL pour éliminer le paracétamol contenant dans des solutions aqueuses et nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption tel que le pH (3-8), le temps de contact (0-300) min et la concentration du polluant (30-200) mg/l, ainsi que l'application des lois cinétiques : loi de Langmuir est la loi de Freundlich.

III.2. Caractérisation de l'HDL :

Pour connaître les propriétés physico-chimiques et structurales des HDLs et les phénomènes d'adsorption, des analyses de caractérisation sont réalisés comme :

III.2.1. Spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF) :

Le spectre obtenu par spectroscopie infrarouge, pour l'échantillon Mg-Al-HDL donné sur la figure III.1, montre les différentes bandes caractéristiques enregistrés entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ de l'HDL préparé.

L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé au bromure de potassium(KBr) sous forme de pastille.

L'examen du spectre fait apparaitre les bandes d'adsorption suivantes [99] :

- Une large bande aux environs de 3400 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes (OH⁻).

- Une bande de vibration observée au voisinage de 1630 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées .
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1400 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates inter-lamellaires (CO_3^{2-})
- Au bas nombre d'onde ($<1000\text{ cm}^{-1}$) se manifestent les vibrations propres aux feuillets ou vibrations $\nu(\text{M-O})$ et $\delta(\text{O-M-O})$ du feuillet de Mg-Al-HDL (M représente le métal divalent ou trivalent, ici Mg ou Al).

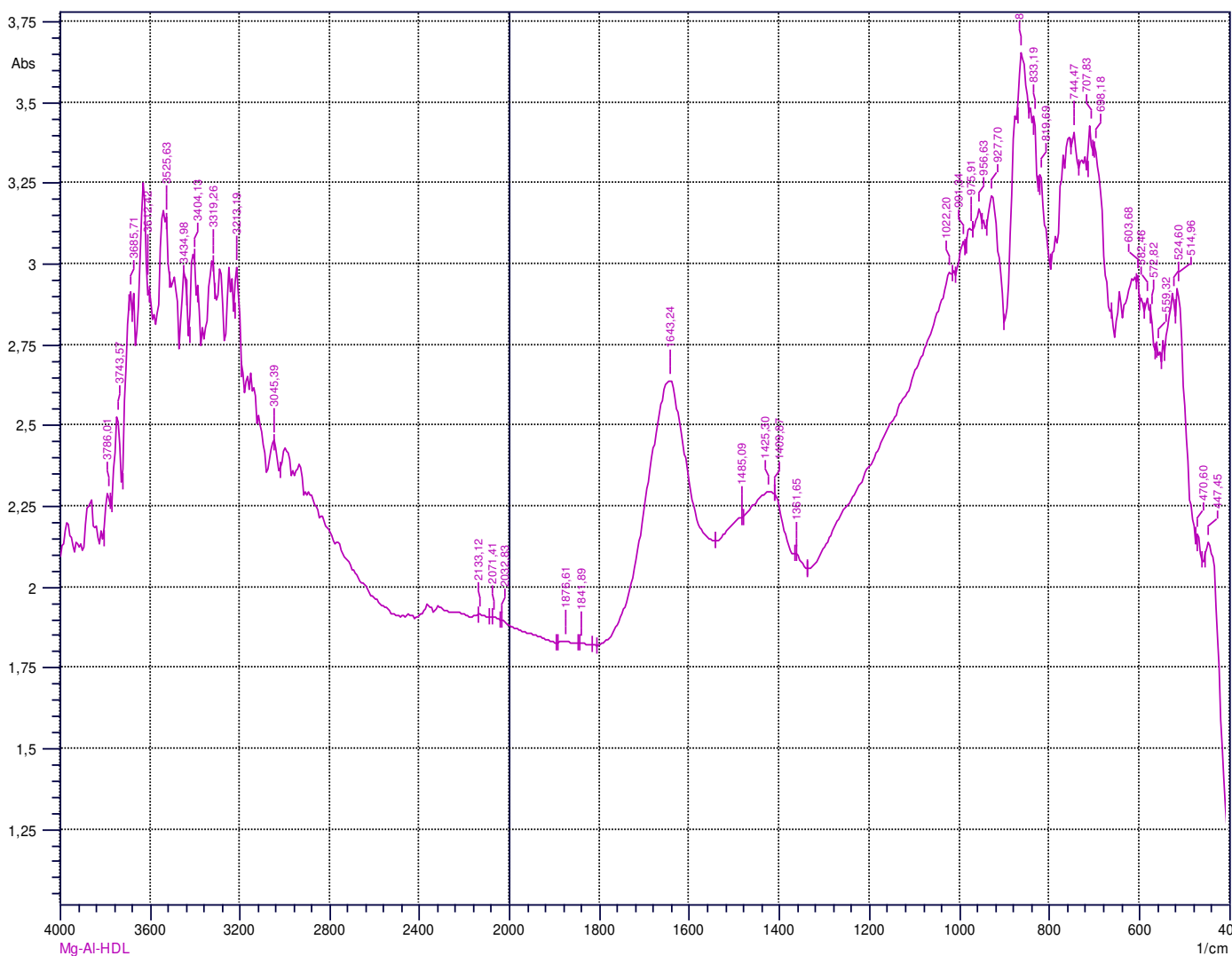


Figure III.1 : Spectre FTIR d'hydroxyde double lamellaire

III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

On fait appel à cette technique d'analyse pour déterminer la nature des HDL, pour vérifier la bonne cristallinité et mesurer la distance réticulaire séparant les feuillets.

Le diffractogramme de Mg-Al-HDL est représenté sur la figure III.2.

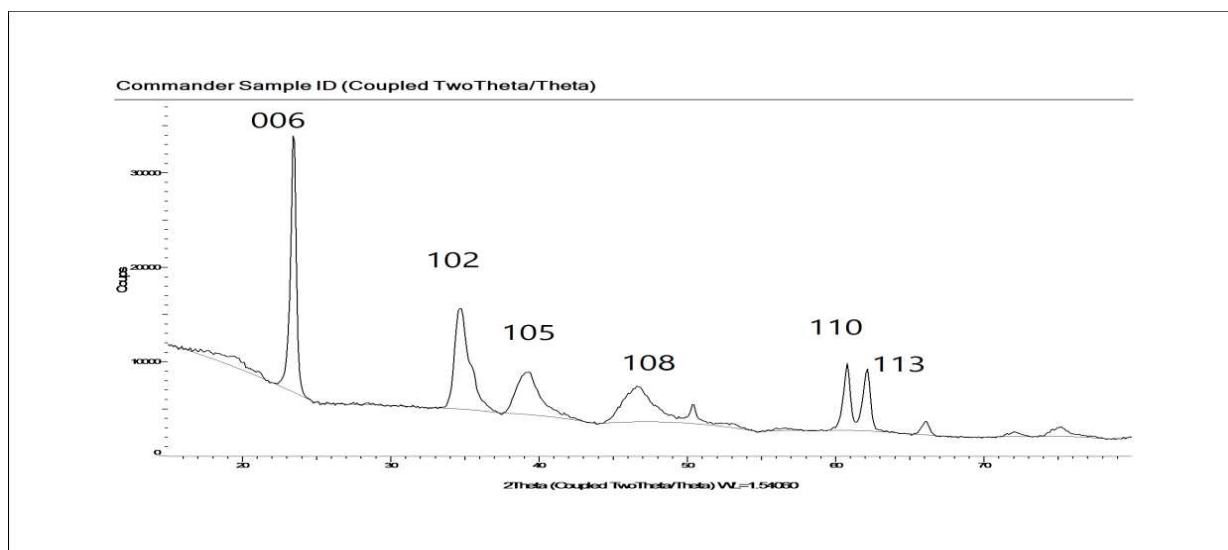


Figure III.2 : Spectre DRX de Mg-Al-HDL calciné.

Le diffractogramme montre que l'allure est tout à fait caractéristique d'un hydroxyde double lamellaire bien cristallin du fait de la présence de plusieurs pics caractérisant l'hydroxyde double lamellaire notamment les raies (006) et (009) rencontrées dans ces composés à structure lamellaire. Résultats confirmés par A. Deroy en 1992.

Nous remarquons la présence de la raie (110) rencontrées dans ces composés à structure lamellaire qui correspond que la distance inter réticulaire $d_{(110)}$ représentant la moitié de la distance métal-métal dans les feuillets. Alors que la raie (003) qui correspond à

la distance inter réticulaire $d(003)$ correspond à la distance inter feuillet est inexistante à cause de la détection de l'appareil qui commence à partir de 2θ égale à 15.

III.2.3. Mesure de la densité :

La masse volumique a été calculée à partir de la masse de l'HDL et le volume de la même masse.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Avec} \quad m = 0,16\text{g} \text{ et } v = 0,09 \text{ ml}$$

$$\rho = 1,78\text{g.cm}^{-1}$$

Cette valeur est identique a celle de la littérature [100]

III.2.4. Taux d'humidité :

La quantité de l'eau éliminée dans l'HDL est égale à 1,71%

$$(m_i = 3.49\text{g}, m_f = 3.43\text{g})$$

Cette valeur est très faible qui assure que notre HDL est bien calciné.

III.3. Condition d'analyse du paracétamol :

III.3.1. Spectre d'absorption du paracétamol :

Le spectre d'absorption obtenu après analyse d'une solution du paracétamol de concentration 10mg/l. L'absorbance maximale du paracétamol observé est à la longueur d'onde de 243nm. (voir annexe)

III.3.2. Etalonnage de l'appareil :

La courbe d'étalonnage est obtenue à partir des solutions étalons du paracétamol qui ont été préparées par dilution de la solution mère du paracétamol.

Les concentrations des solutions étalons sont respectivement : (3,5, 7.5, 9.75, 13.5, 20) mg/l.

Les résultats obtenus nous ont permis de réaliser la courbe d'étalonnage figure III.3, avec les caractéristiques suivantes:

- Equation de la courbe d'étalonnage : $y = 0,050x + 0,007$
- Coefficient de corrélation : $R^2 = 0,981$ (satisfaisant)

Avec y : Absorbance du paracétamol

x : concentration du paracétamol

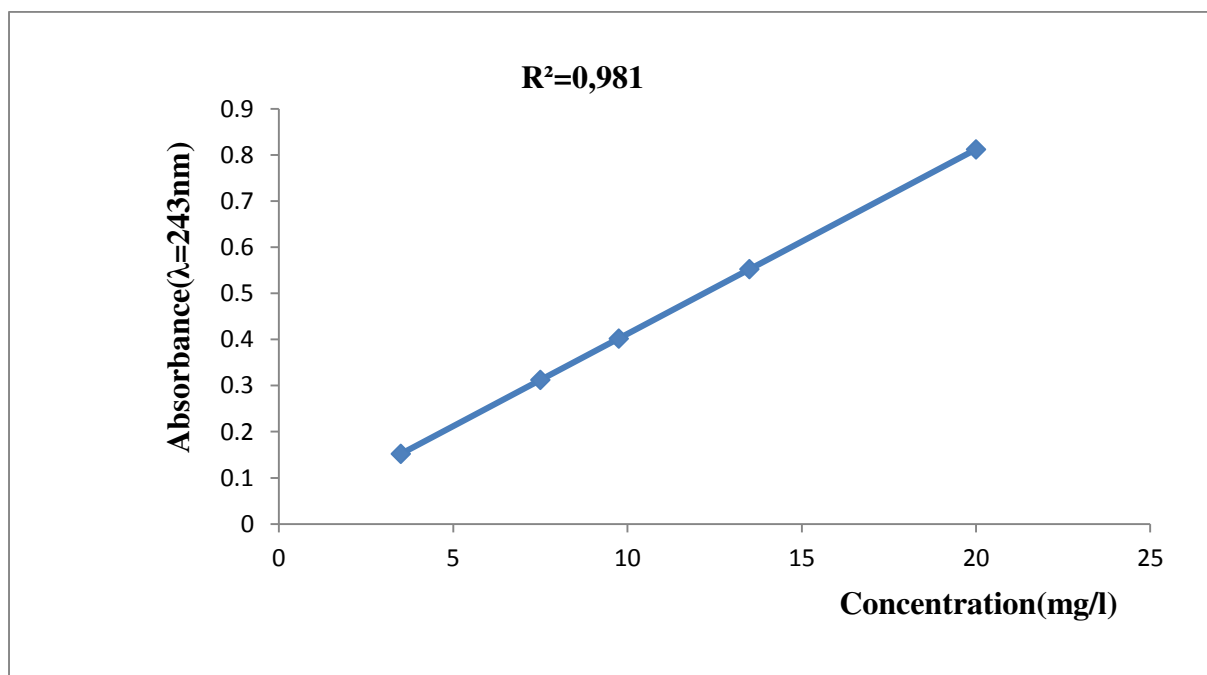


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du paracétamol.

III.3.3. Effet de pH :

Le pH de la solution est l'un des paramètres le plus influençant sur l'adsorption car il affecte sur la charge de surface de l'adsorbant et également sur le degré d'ionisation des produits pharmaceutiques [55].

L'effet du pH de milieu sur la quantité adsorbée et sur le taux d'élimination de paracétamol sur l'HDL est représenté dans la figure (III,4).

On observe une quantité d'adsorption de paracétamol presque constant au pH 3 et 4 et de même pour le taux d'élimination ensuite une augmentation rapide de la quantité adsorbée à une valeur maximale de $7,21\text{mg.g}^{-1}$ avec un rendement de 97,82% à pH égale à 6 ensuite une diminution de la quantité adsorbée de $3,9\text{mg.g}^{-1}$ avec 49,87% d'élimination

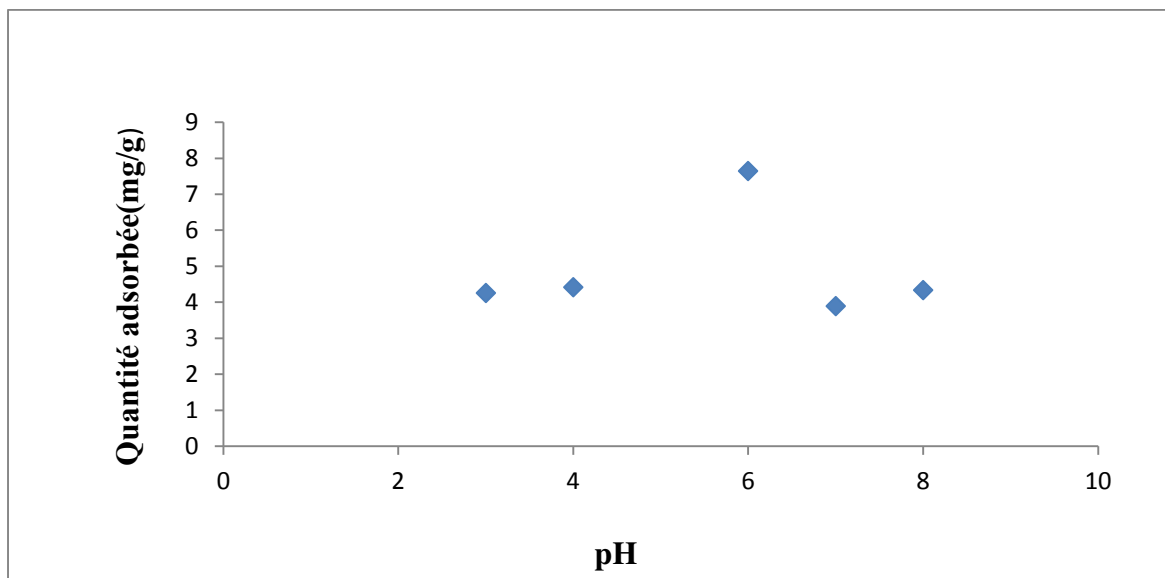


Figure III.4: Effet de pH sur la quantité adsorbée du paracétamol

($m_{HDL}=0.1\text{ g}$; $C_{\text{paracétamol}}=10\text{ mg/l}$; $V_{\text{solution}}=100\text{ ml}$; $\text{pH}=[3-8]$, $\text{Temps}=300\text{ min}$)

III.3.4. Effet de temps :

On remarque une augmentation rapide de la quantité adsorbée de paracétamol a eu lieu aux alentours de 20 minutes comme l'indique la figure (III.5), peut s'expliquer par la disponibilité d'un grands nombres de sites d'adsorption et ce qui indique que l'adsorption était contrôlée par le processus de diffusion des molécules de paracétamol à la surface des particules de l'adsorbant [63].

On constate également un taux d'élimination rapide de l'adsorbat jusqu'à une valeur de 52.9% au début puis une diminution (voir l'annexe), l'occupation des sites profonds d'adsorption nécessite une diffusion de l'adsorbât au sein des micropores de l'adsorbant. On observe entre 20 à 150 minutes un palier de saturation.

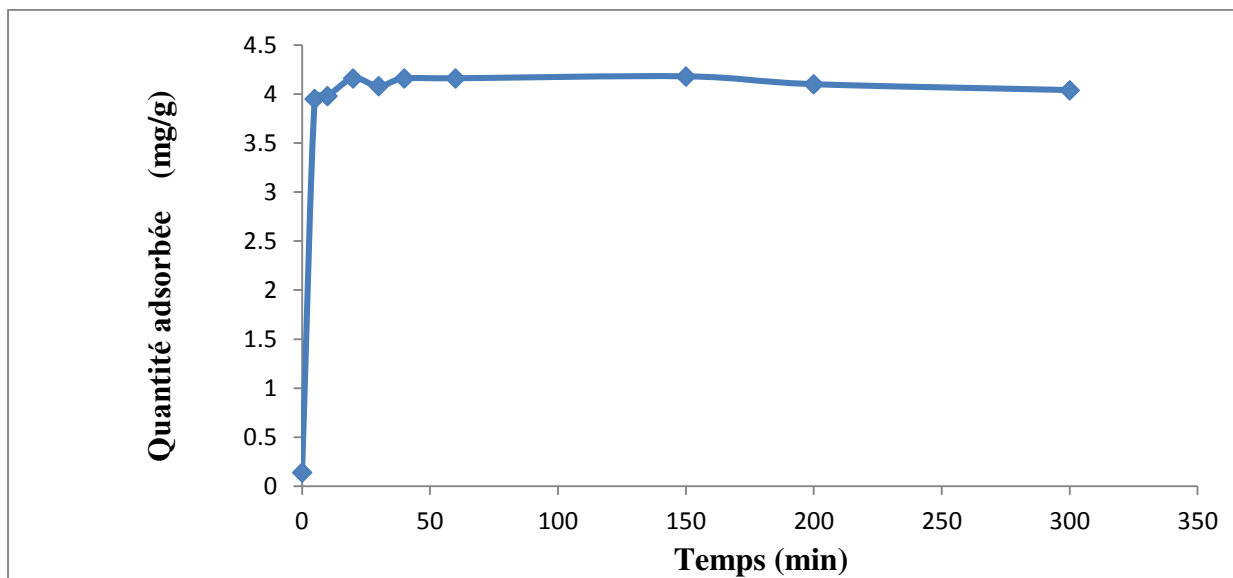


Figure III.5 : Effet du temps de contact sur la quantité de paracétamol adsorbée (mg/g)

($m_{\text{HDL}}=0,1\text{g}$; $C_{\text{paracétamol}}=10\text{mg/l}$; $V_{\text{solution}}=100\text{ml}$; $\text{pH}=6$; $\text{Temps}=[0-300\text{min}]$)

III.3.5. Effet de masse d'adsorbant :

Pour analyser l'effet de masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée de paracétamol, on varie la quantité de l'adsorbant (HDL) de [0,1 à 0,5g]. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure(III.6), nous remarquons une augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à une valeur de 4,85mg/g pour 0,5g de l'HDL, ce dernier est en augmentation avec le taux d'élimination de paracétamol jusqu'à une valeur de 40,36% avec une quantité adsorbée de 4,85mg/g pour une quantité de HDL de 0,5g.

Ceci peut s'expliquer a une augmentation de la surface d'adsorption due à l'augmentation de la masse de l'adsorbant et donc la disponibilité de sites d'adsorption plus actifs de paracétamol. Ces résultats sont comparables avec ceux de la littérature [63].

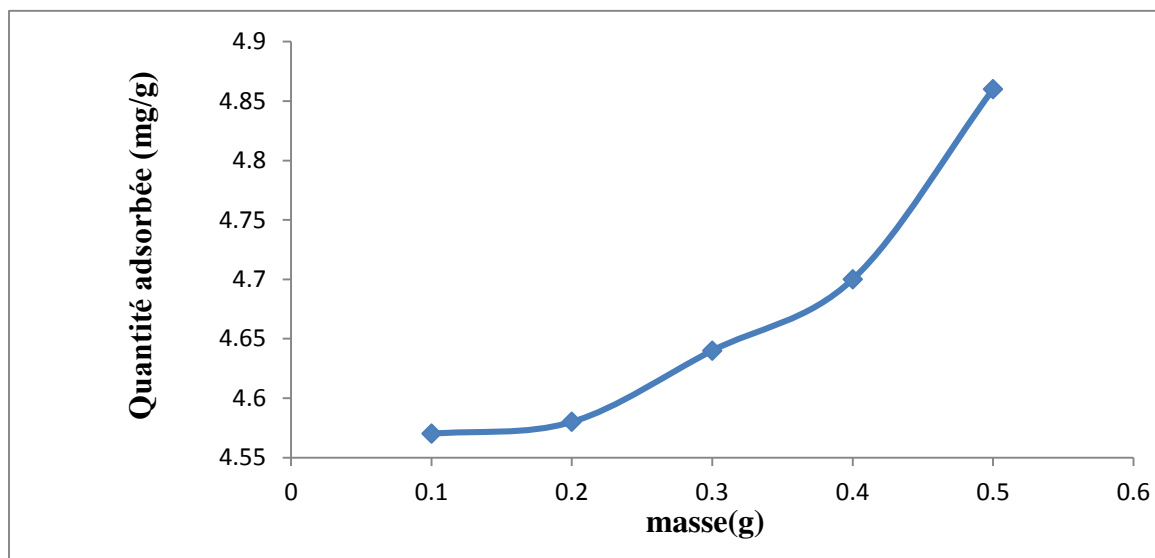


Figure III.6 : Effet de masse sur la quantité de paracétamol adsorbée (mg/g)

($C_{\text{paracétamol}} = 10 \text{ mg/l}$; $V_{\text{solution}} = 100 \text{ ml}$; Temps=20min; pH=6; $m_{\text{HDL}} = [0.1-0.5] \text{ g}$)

III.3.6. Effet de la concentration :

L'allure de la courbe de l'effet de concentration de paracétamol sur l'HDL de la figure (III.7) montre qu'il y'a trois phases .

- Une augmentation de la quantité adsorbée avec le taux d'élimination de paracétamol dans la première phase [0,14-80] mg/l, l'adsorption est rapide probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur l'HDL .

- Puis dans la deuxième phase [80-100] une évolution lente de la quantité adsorbée en raison de la préoccupation et la saturation des sites d'adsorption qui d'après la littérature[63] appelée le point d'inflexion (une compétition entre deux mécanismes opposés) .
- Ensuite la troisième phase [100-200] mg/l est caractérisés par une augmentation de la quantité adsorbée parallèle avec le taux d'élimination de paracétamol peut être également attribué au fait que l'adsorption se fait sur la 2^{ème} couche de site d'adsorption c.à.d l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte (adsorption coopérative)[60].

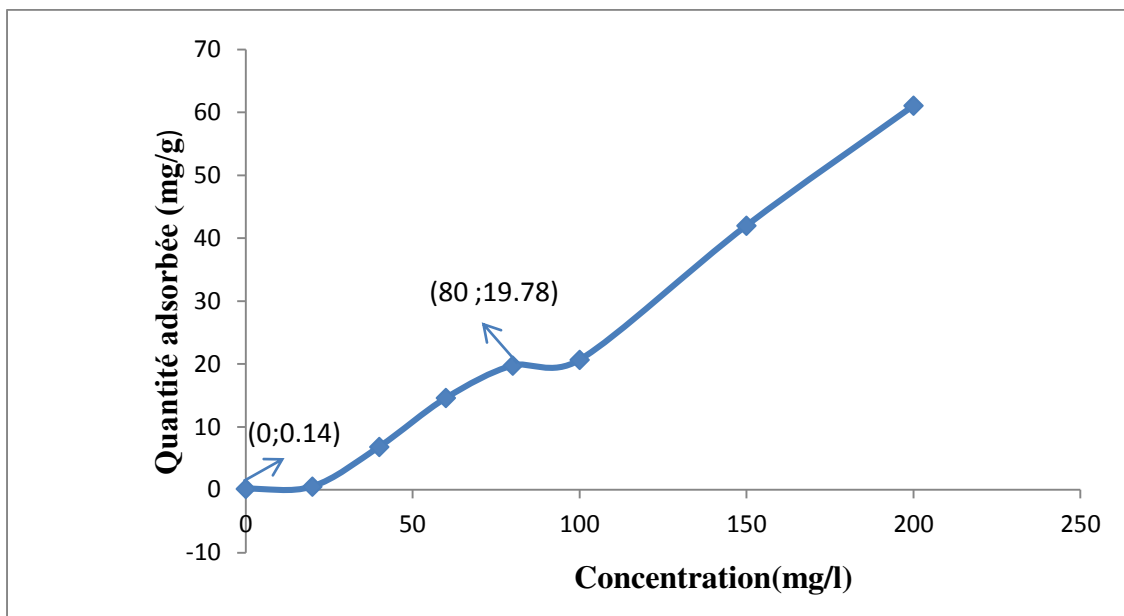


Figure III.7 : Effet de la concentration sur l'adsorption de paracétamol

($V_{\text{solution}}=100\text{ml}$; $C_{\text{paracétamol}}= [10-200]\text{mg/l}$; $\text{pH}=6$; $\text{Temps}=20\text{min}$; $m_{\text{HDL}}=0.1\text{g}$)

III.4. Modélisation de la cinétique des isothermes

III.4.1. Modélisation des isothermes :

La modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich

III.4.1.1. Modèle de Langmuir :

En traçant la $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{k_l \cdot Q_m}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet de déterminer les paramètres d'équilibre Q_m et K_L

La figure III.8 représente ce modèle

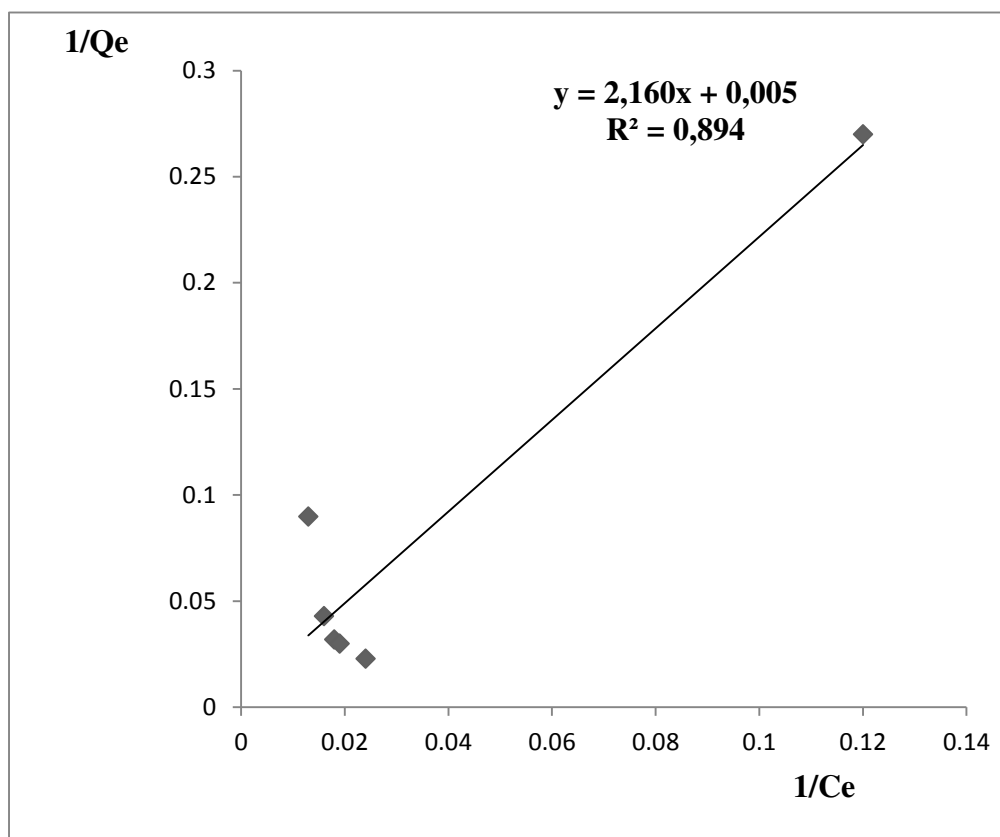


Figure III.8: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir

III.4.1.2. Modèle de Freundlich :

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K_f$ qui nous permet de déterminer n et K_f , la figure III.9 représente ce modèle.

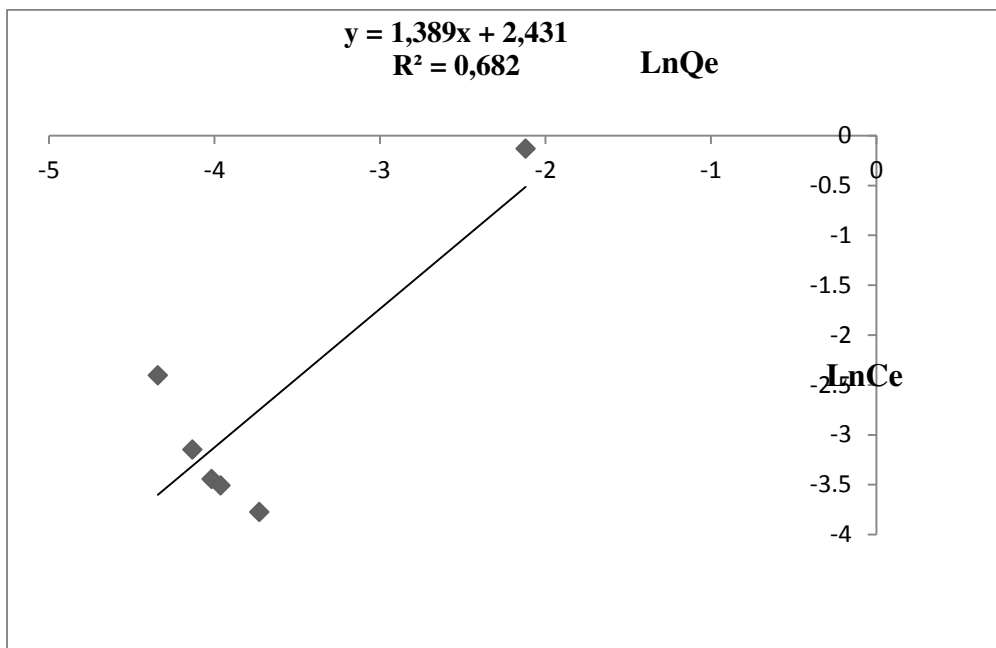


Figure III.9: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich

Le tableau III.1 représente les paramètres de Langmuir et Freundlich

Tableau III.1 : Paramètre de Langmuir et Freundlich

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
R ²	K _L (L.mg ⁻¹)	Q _m (mg.g ⁻¹)	R _L	R ²	K _F	n
0.894	0.023	200	0.98	0.682	11.37	0.71

- Pour définir le modèle d'adsorption du paracétamol soit de Langmuir ou Freundlich et d'après le tableau, nous avons obtenu des coefficients de corrélation des droites obtenus à partir des équations linéaires correspondantes. Le coefficient le plus proche de 1 signifie que la droite passe par le maximum des points expérimentaux et par conséquent l'adsorption s'accorde au modèle étudié. Aussi le paramètre d'équilibre R_L indique que l'adsorption est favorable (chapitre2).

- Donc, l'isotherme de Langmuir semble être adapté à la modélisation mais l'introduction d'autre modèle est nécessaire, et d'après la littérature [2] la diffusion du paracétamol dans les pores n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique du sorption (les droites ne passent pas par l'origine).

III.4.2. Modèle pseudo- premier et deuxième ordre :

Les données cinétiques expérimentales d'adsorption ont été analysées en utilisant le modèle pseudo-premier et deuxième ordre décrit par les équations (chapitre 2).

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du paracétamol est donné dans les figures III.10 et III.11.

Aussi le tableau 3.2 représente les valeurs de k , R , $Q_{\text{théo}}$, Q_{exp} de chaque ordre.

III.4.2.1. Modèle pseudo-premier ordre :

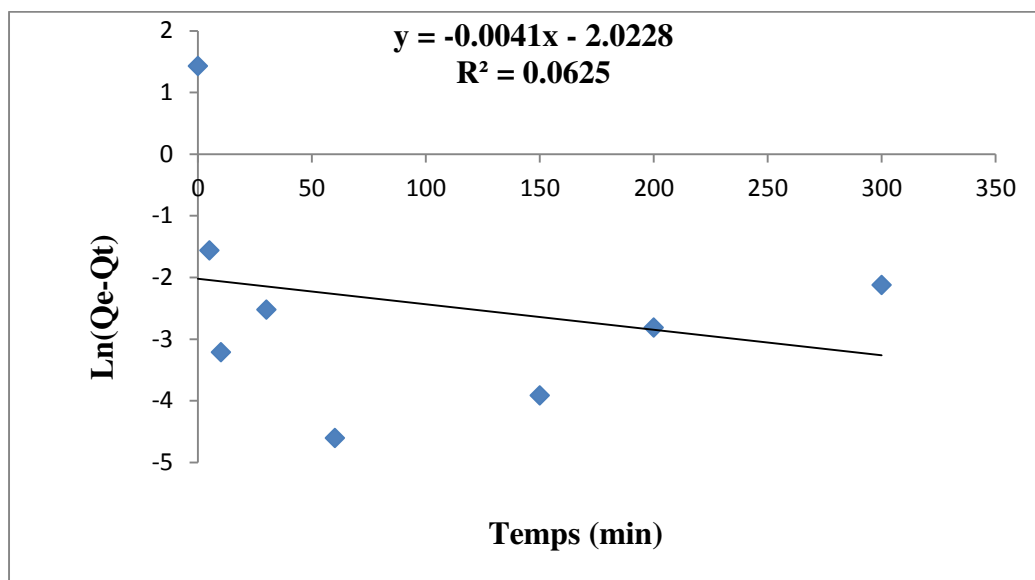


Figure III.10 : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du paracétamol

III.4.2.2. Modèle pseudo- deuxième ordre :

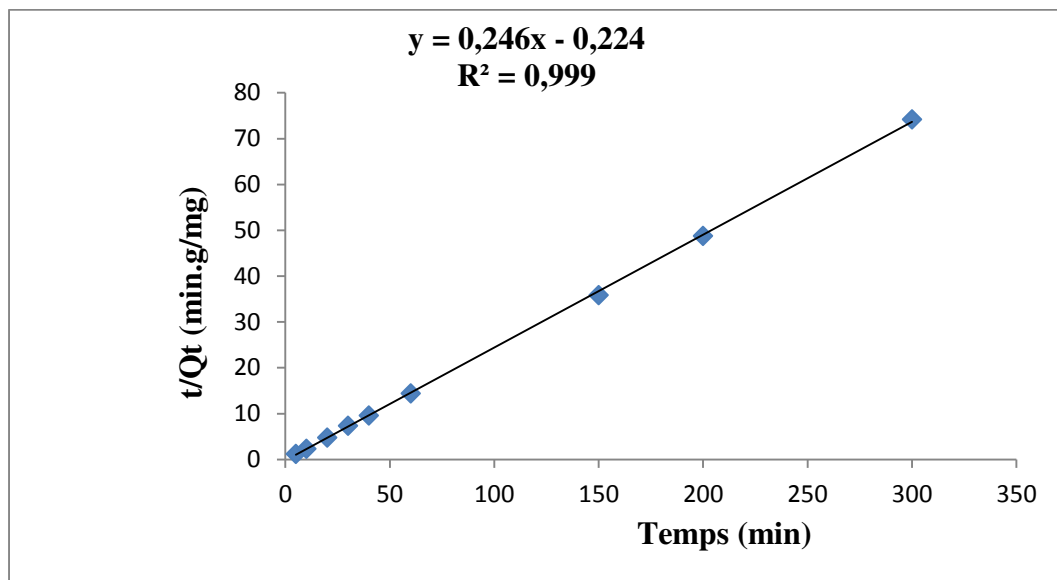


Figure III.11 : Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du paracétamol

Tableau III.2 : Paramètres de pseudo premier et deuxième ordre

Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre			
R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ théo}}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ théo}}$
0.062	0.004	4.17	0.13	0.99	0.27	4.17	4.06

D'après le tableau, la valeur de coefficient de corrélation du modèle pseudo-deuxième ordre est de 0,99 ; ce qui indique que ce modèle est le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux pour l'adsorption du paracétamol sur l'HDL.

Conclusion générale

La présence des produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques constitue une menace sérieuse dans le long terme sur l'environnement et sur les êtres vivants.

Dans de modeste travail, nous nous sommes intéressés en premier lieu à la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire de type Mg-Al, était fait par la méthode de co-précipitation directe à pH constant, par un mélange entre les cations métalliques divalent $[Mg^{2+}]$ et trivalents $[Al^{3+}]$, apportés à un rapport molaire de 2.

La caractérisation de cet HDL-Mg-Al par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X nous a permis de conclure que [99] :

- ✓ Notre HDL est de type hydrotalcite
- ✓ Notre HDL présente une allure bien cristalline.
- ✓ Les bandes caractéristiques de l'HDL sont bien présentes.
- ✓ La confirmation de la déshydratation, la décarboxylation de l'HDL.

Dans un deuxième temps, une étude cinétiques de l'adsorption de paracétamol est fait, Les résultats obtenus montrent que :

La cinétique d'adsorption de paracétamol sur l'HDL est très rapide, un temps de 20min est largement nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Le pH du milieu a une influence sur le taux d'élimination et à la quantité adsorbée ;0,1g est suffisante pour éliminer

Le taux de d'adsorption de paracétamol à la surface de l'HDL est 52.9% pour un temps de 20min et un pH optimal égale à 6.

On constate également que le taux d'élimination de paracétamol augmente avec la masse de l'HDL jusqu'à une valeur de 0.5g.

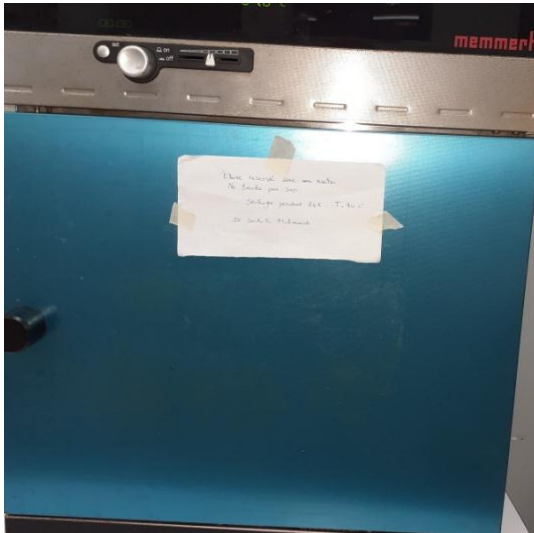
Pour conclure notre travail, Ces résultats permettre d'affirmer que l'adsorption de paracétamol sur l'HDL est un procédé efficace pour éliminer le paracétamol de milieu.

Comme perspective, il sera intéressant :

-L'ajout d'une tension actif.

-La modélisation de l'adsorption par plusieurs isothermes.

APPENDICES A



-Etuve



-Centrifugeuse



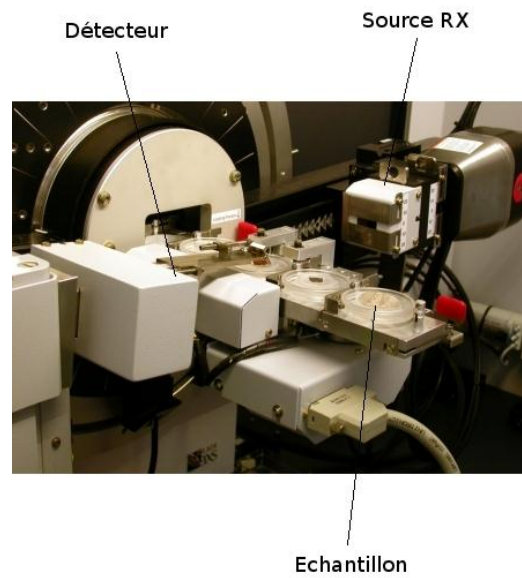
-Les tubes de la centrifugeuse



-Spectrophotomètre UV visible

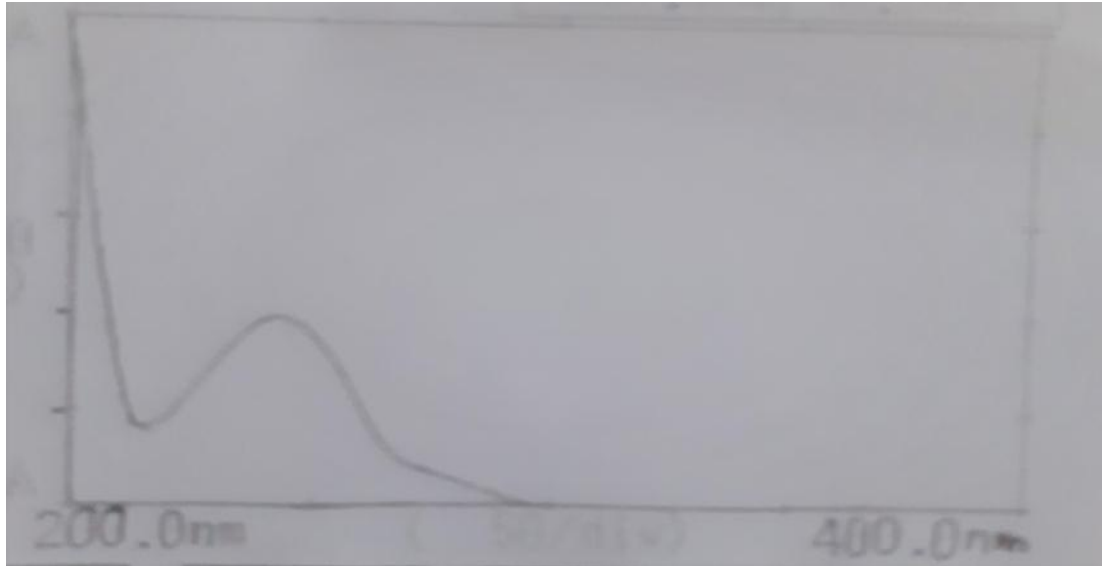


-Spectroscopie Infra Rouge (IRTF)

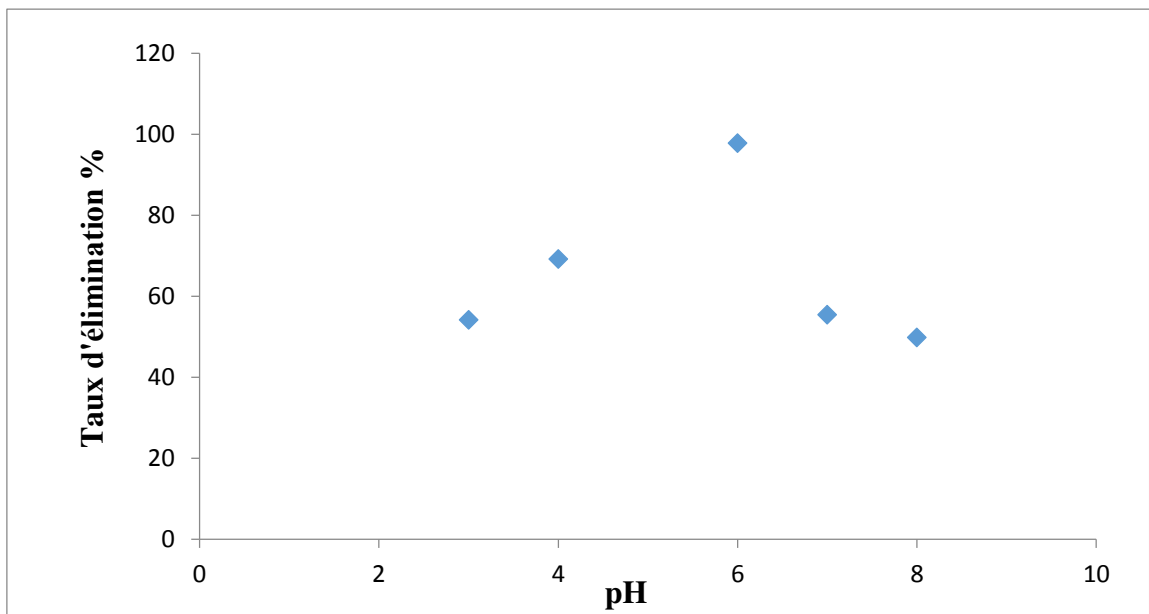


-Diffractogramme sur poudre(CDTA)

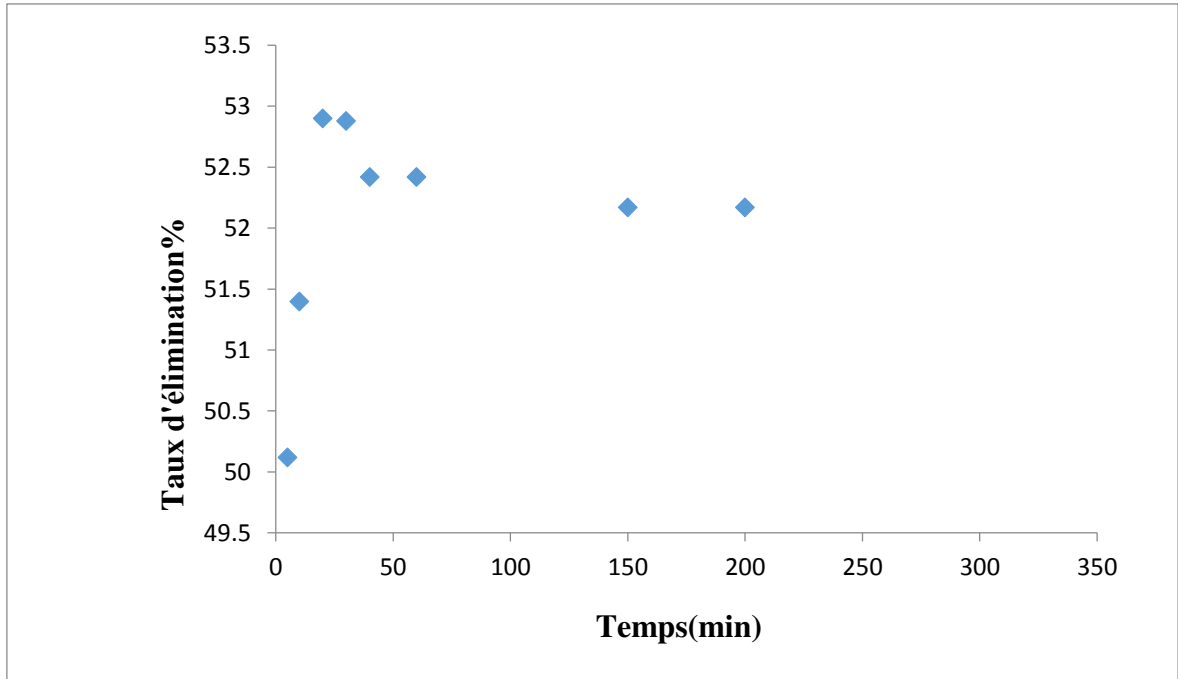
ANNEXES



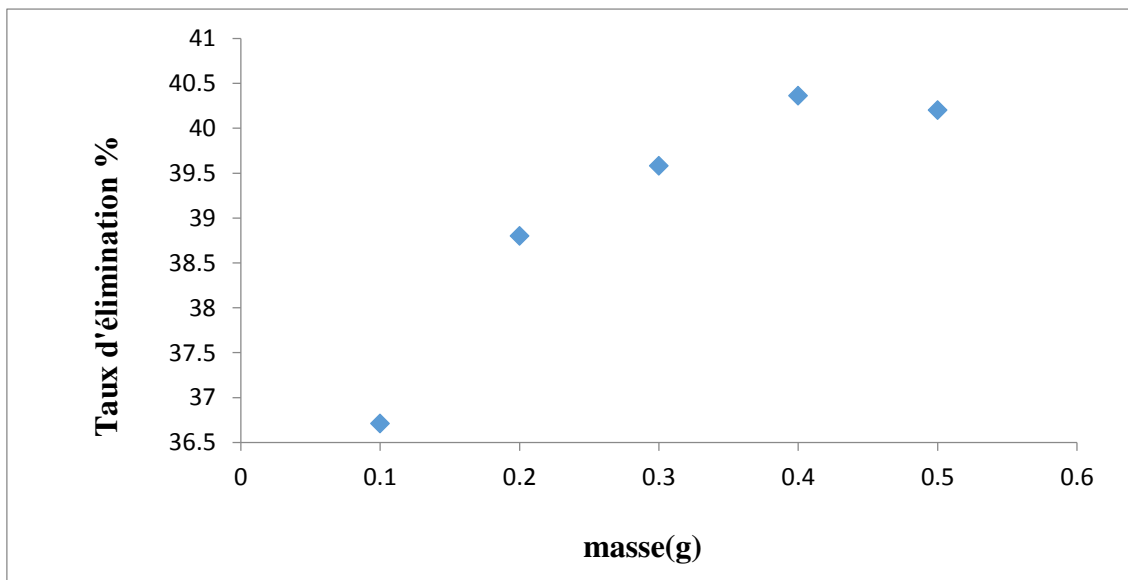
Spectre UV de paracétamol



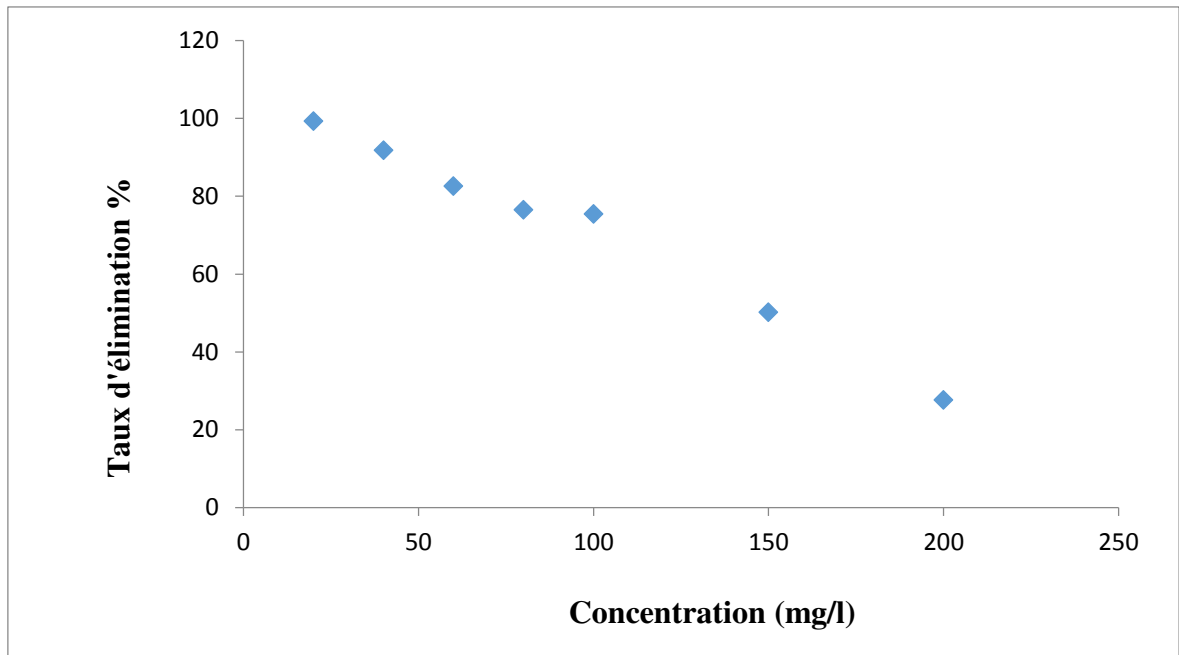
Effet de pH sur le taux d'élimination de paracétamol (%)



Effet de temps de contact sur le taux d'élimination de paracétamol (%)



Effet de masse sur le taux d'élimination de paracétamol (%)



Effet de la concentration sur le taux d'élimination de paracétamol (%)

Références bibliographiques

- [1] l'industrie pharmaceutique en Algérie 2020 <http://http :www.economiecirculaire.org>.
- [2] Aloui.A, Zertal.A étude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieux aqueux , laboratoire des techniques innovantes de préparation de l'environnement (LTIPE)Université Frères Mentouri Constantine Octobre 2016 .
- [3] Lakraimi .M, Legrouri .A, Barroug .A, DeRoy .A and Besse J.P. Mater .J. Chem, 10 (2000) 1007-1011.
- [4] Komarneni .S, Kozai .N and Roy .R, Mater .J Chem., 8 (6) (1998)1329-1331
- [5] Ferreira P.O, Alves L.O, Gouveia D.X, Filho A. G. S., Paiva , J.C. and Filho J.M; Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-basedhydrotalcite compounds; Solid State Chemistry 177 (2004) 3058-3069.
- [6] Panda H.S, Srivastava .R, Bahadur .D; stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites. Effect of metal ion concentrations on morphology; MaterialsResearch Bulletin 43 (2007) 1448-1455.
- [7] « Layerd double hydroxides :present and futur »www.novapublishers.org.
- [8] Evan ,David G,Slade ,Robert C.T , « Structural aspects oflayerred double hydroxides », Structure and Bonding ,2006,p.1-87.
- [9] Khan ,Aamir I,O'Hare,Dermot, « Intercalation Chemistry of Layered double hydroxides :recent developments and application »,Journal of materiels chemistry,2002.
- [10] « Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions »,corrosion science,vol.40,n°9,1septembre1998,p.1547-1560

- [11] David G. Evans et Robert C. T. Slade, « Structural Aspects of Layered Double Hydroxides », dans *Layered Double Hydroxides*, Springer, coll. « Structure and Bonding », 2006. ([ISBN 978-3-540-32495-9](#),[DOI 10.1007/430_005](#))
- [12] Shigeo Miyata, « Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds », *Clays and Clay Minerals*, vol. 31, n° 4, 1^{er} août 1983, p. 305–311 ([ISSN 1552-8367](#), [DOI 10.1346/CCMN.1983.0310409](#))
- [13] Mohamed Amine Djebbi, Thèse de doctorat « les hydroxydes doubles lamellaire au cœur de la biotechnologie,2017.
- [14] GOMRI Fatima , Thèse de magister : synthèse et caractérisation d'argiles cationiques et anioniques organophiles élimination des chlorophénols ,Université Ferhat Abbas SETIF 2010
- [15] « Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. », *Catalysis Today*, vol. 11, n° 2, 2 décembre 1991, p. 173–301 ([ISSN 0920-5861](#), [DOI 10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](#))
- [16] « Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review », *Applied Clay Science*, vol. 119, 1^{er} janvier 2016, p. 185–192 ([ISSN 0169-1317](#), [DOI 10.1016/j.clay.2015.10.018](#))
- [17] Patricia Benito, Francisco M. Labajos et Vicente Rives, « Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 81, n° 8, 23 juillet 2009, p. 1459–1471 ([ISSN 1365-3075](#),[DOI 10.1351/PAC-CON-08-07-01](#))
- [18] Martina Meyn, Klaus Beneke et Gerhard Lagaly, « Anion-exchange reactions of layered double hydroxides », *Inorganic Chemistry*, vol. 29, n° 26, 1^{er} décembre 1990, p. 5201–5207 ([ISSN 0020-1669](#), [DOI 10.1021/ic00351a013](#))

- [19] SETTI née Drici Nawel , thèse de doctorat « Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés », Université d'ORAN Mohamed Boudiaf 2013/2014.
- [20] Alireza Naghash, Thomas H. Etsell et Bo Lu, « Mechanisms involved in the formation and growth of Al–Cu–Ni hydrotalcite-like precipitates using the urea hydrolysis scheme », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, n° 22, 2008, p. 2562 (ISSN [0959-9428](#) et [1364-5501](#), DOI [10.1039/b715712f](#))
- [21] « Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis », *Powder Technology*, vol. 253, 1^{er} février 2014, p. 41–45 (ISSN [0032-5910](#), DOI [10.1016/j.powtec.2013.11.007](#))
- [22] « Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review », *Applied Surface Science*, vol. 383, 15 octobre 2016, p. 200–213 (ISSN [0169-4332](#), DOI [10.1016/j.apsusc.2016.04.150](#)).
- [23] Shigeo Miyata, « Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition », *Clays and Clay Minerals*, vol. 28, n° 1, 1^{er} février 1980, p. 50–56 (ISSN [1552-8367](#), DOI [10.1346/CCMN.1980.0280107](#)).
- [24] « A review on electrodeposited layered double hydroxides for energy and environmental applications », *Materials Today Communications*, vol. 27, 1^{er} juin 2021, p. 102275 (ISSN [2352-4928](#), DOI [10.1016/j.mtcomm.2021.102275](#)).
- [25] S. P. Paredes, G. Fetter, P. Bosch et S. Bulbulian, « Sol-gel synthesis of hydrotalcite — like compounds », *Journal of Materials Science*, vol. 41, n° 11, 1^{er} juin 2006, p. 3377–3382 (ISSN [1573-4803](#), DOI [10.1007/s10853-005-5347-4](#)).

- [26] « Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review », *Applied Clay Science*, vol. 119, 1^{er} janvier 2016, p. 185–192 ([ISSN 0169-1317](#), [DOI 10.1016/j.clay.2015.10.018](#)).
- [27] Patricia Benito, Francisco M. Labajos et Vicente Rives, « Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 81, n° 8, 23 juillet 2009, p. 1459–1471 ([ISSN 1363075](#), [DOI 10.1351/PAC-CON-08-07-01](#)).
- [28] Martina Meyn, Klaus Beneke et Gerhard Lagaly, « Anion-exchange reactions of layered double hydroxides », *Inorganic Chemistry*, vol. 29, n° 26, 1^{er} décembre 1990, p. 5201–5207 ([ISSN 0020-1669](#), [DOI 10.1021/ic00351a013](#)).
- [29] Ainara Garcia-Gallastegui, Diana Iruretagoyena, Mohamed Mokhtar et Abdullah M. Asiri, « Layered double hydroxides supported on multi-walled carbon nanotubes: preparation and CO₂ adsorption characteristics », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 28, 26 juin 2012, p. 13932–13940 ([ISSN 1364-5501](#), [DOI 10.1039/C2JM00059H](#)).
- [30] Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications », *Chemical Engineering Journal*, vol. 292, 15 mai 2016, p. 207–223 ([ISSN 1385-8947](#), [DOI 10.1016/j.cej.2016.01.114](#)) .
- [31] « Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 470, 30 janvier 2018, p. 36–50 ([ISSN 0020-1693](#), [DOI 10.1016/j.ica.2017.08.007](#)).
- [32] Gareth R. Williams, Thomas G. Dunbar, Andrew J. Beer et Andrew M. Fogg, « Intercalation chemistry of the novel layered double hydroxides [MA₄(OH)₁₂](NO₃)₂·yH₂O (M = Zn, Cu, Ni and Co). 1: New organic intercalates and

reaction mechanisms », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, n° 13, 17 mars 2006, p. 1222–1230 ([ISSN 1364-5501](#), [DOI 10.1039/B514874J](#)).

[33] Hirokazu Nakayama, Ai Hatakeyama et Mitsutomo Tsuchioka, « Encapsulation of nucleotides and DNA into Mg-Al layered double hydroxide », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 393, n° 1-2, 30 juin 2010, p. 104–111 ([ISSN 1873-3476](#), [PMID 20403418](#), [DOI 10.1016/j.ijpharm.2010.04.013](#)).

[34] Elsie E. Gaskell, Tina Ha et Ashley R. Hamilton, « Ibuprofen intercalation and release from different layered double hydroxides », *Therapeutic Delivery*, vol. 9, n° 9, septembre 2018, p. 653–666 ([ISSN 2041-6008](#), [PMID 30189806](#), [DOI 10.4155/tde-2018-0046](#)).

[35] « Reviewing the current status of layered double hydroxide-based smart nanocontainers for corrosion inhibiting applications », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 10, 1^{er} janvier 2021, p. 390–421 ([ISSN 2238-7854](#), [DOI 10.1016/j.jmrt.2020.12.025](#)).

[36] Anusha Ragavan, Aamir I. Khan et Dermot O'Hare, « Isomer selective ion-exchange intercalation of nitrophenolates into the layered double hydroxide [LiAl₂(OH)₆]Cl·xH₂O », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, n° 6, 30 janvier 2006, p. 602–608 ([ISSN 1364-5501](#), [DOI 10.1039/B514638K](#)).

[37] Domenica Tonelli, Isacco Gualandi, Elisa Musella et Erika Scavetta, « Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides as Materials for Electrocatalytic Applications », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 3, mars 2021, p. 725 ([DOI 10.3390/nano11030725](#)).

[38] Lagnamayee Mohapatra et Kulamani Parida, « A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising

photocatalysts », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, n° 28, 12 juillet 2016, p. 10744–10766 ([ISSN 2050-7496](#), [DOI 10.1039/C6TA01668E](#)).

[39] Bo Wen Xue, Cai Hong Zhang, Yi Zhong Wang et Wen Wen Xie, « Recent progress of Ni–Fe layered double hydroxide and beyond towards electrochemical water splitting », *Nanoscale Advances*, vol. 2, n° 12, 15 décembre 2020, p. 5555–5566 ([ISSN 2516-0230](#)).

[40] M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. (Max) Lu et J. C. Diniz da Costa, « Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 22, 1^{er} octobre 2006, p. 7504–7509 ([ISSN 0888-5885](#), [DOI 10.1021/ie060757k](#)).

[41] Bhave .C et Shejwalkar .S, « A review on the synthesis and applications of green rust for environmental pollutant remediation », *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 15, n° 6, 1^{er} juin 2018, p. 1243–1248 ([ISSN 1735-2630](#), [DOI 10.1007/s13762-017-1468-y](#)).

[42] Christine Mousty et Fabrice Leroux, « LDHs as electrode materials for electrochemical detection and energy storage: supercapacitor, battery and (bio)-sensor », *Recent Patents on Nanotechnology*, vol. 6, n° 3, novembre 2012, p. 174–192 ([ISSN 2212-4020](#), [PMID 22747727](#), [DOI 10.2174/187221012803531556](#)).

[43] Elise Duquesne, Stéphanie Betelu, Cyrille Bazin et Alain Seron, « Insights into Redox Reactions and Ionic Transfers in Nickel/Iron Layered Double Hydroxide in Potassium Hydroxide », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, n° 5, 6 février 2020, p. 3037–3049 ([ISSN 1932-7447](#), [DOI 10.1021/acs.jpcc.9b09699](#)).

[44] Elise Duquesne, Stéphanie Betelu, Alain Seron et Ioannis Ignatiadis, « Tuning Redox State and Ionic Transfers of Mg/Fe-Layered Double Hydroxide Nanosheets by

Electrochemical and Electrogravimetric Methods », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 9, septembre 2020, p. 1832 (DOI [10.3390/nano10091832](https://doi.org/10.3390/nano10091832)).

[45] Aziri Sanrina, thèse de magister ,thème « Etude de l'adsorption du Nickel par biosorbant, Université de mouloud Maamri Tizi ousou, 2010.

[46] Naidja L, thèse de magister . Elimination du colorant en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Université de Mentouri Constantine ; 74 p. 2010

[47] Yéo katchéné MarieMireille, Elimination des résidus pharmaceutiques du milieu aqueux par adsorption sur une argile locale : Application sur la ciprofloxacine , 2017.

[48] Perein ,R. and J.P.Charef, chimie industrielle. Masson ed. vol. 2. 1995, paris.

[49] Wallace, T.H., Biological treatment of a synthetic dye water and industrial textile wastewater containing azo dye compounds, in *Environmental Engineering*, 2001 , Faculty of Virginia polytechnic institute Virginia.

[50] Dumitriu, D., et al., photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering . *Applied Catalysis B : Environmental*, 2000. 25(2-3) : p. 83-92.

[51] Errais E, Thèse de Doctorat , Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Université de Strasbourg , 2010 .

[52] Download scientific diagram , [researchgate.net](https://www.researchgate.net).

[53] Chitour C E. (2004). physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz- liquide et liquide liquide, tome 2 OPU (Alger).

[54] Gouarir Borhane, thèse de magister. Elimination d'un colorant par adsorption sur un support solide et par procédés photochimique, en milieu aqueux , Université Constantine 1 .

- [55] Perry R.H, Perry's Chemical Engineers Handbook(1997), 6th Edt, MC Graw-Hill, USA.
- [56] R.E. Treybal, Mass Transfer-Operations(1981), 3rd Edt, MC Graw-Hill, USA.
- [57] Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, Process Biochem, 1421-1430, 37(2002)
- [58] Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. Journal of Hazardous Materials 122,(2005). 205-209 .
- [59] Ferrari B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J., Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters : study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. Ecotoxicol Environ Saf 55(3), (2003). 359-70
- [60] Hollender, J., Singer, H. & Mcardell, C. Polar Organic Micropollutants In The Water Cycle. In : HLAVINEK, P., BONACCI, O., MARSALEK, J. & MAHRIKOVA, I. (Eds). Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle (2008) . (103-116). Springer Netherlands
- [61] Roxan Joncour. Nouvelles voies de synthèse du paracétamol et de son précurseur Catalyse. Université Claude Bernard Lyon I, (2014). Français. <nnt2014lyo10295>. <tel01132399>
- [62] Paracétamol. Pharmacopée Européenne. 5ème ed. (2004)
- [63] Madjdoub Fatma, thèse de doctorat : Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. Université Mhamed Bougara Boumerdes, 2017-2018.

- [64] JONHSON,K.A.P.,R.Investigating the human metabolism of acetaminaphen using UPLCand exact massoa-TOF MS ;Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis,39,(2005)805-810.
- [65] S le Garrec :service pharmacie,P Burnat :service de biochimie et toxicologie clinique(pryvert),Hopital d’instruction des armées Bégin,France.
- [66] Bertoldi, A.D., Barros, A.J.D., Hallal, P.C. and Lima, R.C., Drug utilization in adults: Prevalenceand individuals determinants. Revista. Saúde .Pública, vol. 38, no. 2, (2004).
- [67] DRIAD Yacine , Stabilité du paracétamol : Application à un sachet produit en industrie pharmaceutique, faculté de pharmacie , université HENRI POINCARE - NANCY 1 thèse de doctorat, (2009) ,France.
- [68] Lorphensri .O, Intravijit .J, Sabatini D.A, Kibbey T.C.G, Osathaphan .K, Saiwan .C, Sorption ofacetaminophen, 17 a-ethynyl estriol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina , and ahydrophobic medium, Water Res. 40 (2006) 1481 –1491.
- [69] Pharmacopée Française 10^{ème} édition. Monographie : Paracétamol.
- [70] Filipa Aleksandrova V, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d’eaupolluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse De Doctorat, (2014).
- [71] Sadezky, A., Löffler, D. & Ternes, T. Proposal of an environmental indicator and classificationsystem of pharmaceutical product residues for environmental management. In Projet EuropéenKNAPPE, Deliverable D12, (2008). 92 p. European Commission, 6th Framework Program.

- [72] Besse J.P.; Garric J., Médicaments à usage humain: risque d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. Proposition d'une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux de surface continentales. Agence de l'Eau R.M.C., Lyon, (2007) 241 p.
- [73] Agenzia Italiana del Farmaco, Bollettino di informazione. Ministero della Salute, (2005). Roma.
- [74] Khan, S.J. et Ongerth, J.E. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere* 54(3), (2004). 355-367.
- [75] Kidd, K. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic oestrogen. *PNAS* 104 (2007) 8897-8901.
- [76] Thomas Thiebault. L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organominérales : processus et applications environnementales. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, (2015). France
- [77] Kim .Y, Choi .K, Jung .J, Park .S, P.-G. Kim, J. Park, Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environ. Int.* 33 (2007) 275–370.
- [78] Henschel K.P, Wenzel .A, Diedrich .M., Fliedner .A, Environmental hazard assessment of pharmaceuticals, *Regul. Toxicol. Pharm.* 25 (1997) 220–225.
- [79] Kim, P., Park, Y., Ji, K., Seo, J., Lee, S., Choi, K., Kho, Y., Park, J., Choi, K., Effect of chronic exposure to acetaminophen and lincomycin on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*, and potential mechanisms of endocrine disruption. *Chemosphere* 89 (2012) 10–18.

- [80] Gómez A.J, Martínez Bueno M.J, Lacorte .S, Fernández-Alba A.R, Agüera .A, Pilotsurvey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere* 66 (2007) 993–1002.
- [81] Quinn .B, Gagné .F, Blaise .C, An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*, *Sci. Total Environ.* 389 (2008) 306–314.
- [82] Gómez M.J., Petrović .M, Fernández-Alba A.R, Barceló .D, Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters, *J. Chromatogr. A* 1114 (2006) 224–233.
- [83] Vazquez-Roig, P., Andreu, V., Blasco, C., Picó, Y., Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Science of The Total Environment* 440, (2012). 24–32.
- [84] Hilton M.J, Thomas K.V, Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1015 (2003) 129–141
- [85] Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P.-G., and Park J., Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risk in Korea. *Environment International*, vol. 33, no.3, p. 370-375 (2007).
- [86] Henschel K.P, Wenzel .A, Diedrich .M, Fliedner .A, Environmental hazard assessment of pharmaceuticals, *Regul. Toxicol. Pharm.* 25 (1997) 220–225.

- [87] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* 43,(2009).361-380.
- [88] Vulliet E, Cren-Olivé C, Grenier-Loustalot MF. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ Chem Lett* (2011); 9: 103 – 14.
- [89] Grujić S, Vasiljević T, Laušević M, Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 4989–5000.
- [90] AFFSA, Synthèse des résultats de campagnes d'analyses de résidus de médicaments dans les eaux effectuées par les drass dans trois bassins pilotes. (2009). 95 p.
- [91] Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.-F., Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 9(1), (2009) p. 103-114.
- [92] Jean-Sébastien Derauw, Pollution médicamenteuse des eaux , Chimie organique environnementale Institut Meurice.
- [93] Djaballah Rima , these de doctorat :traitement des produits pharmaceutiques par relargage à partir d'hydroxyde double lamellaire, Université Mohamed Boudiaf Oran,2019-2020.
- [94] Amamra Samra , thèse de magister ,Thème Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des

structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules .Université Farhat Abbas Sétif,2009.

[95] Mellah.A , Harik D, Haouchine O , Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phenobarbital et l'ibuprofene) sur le charbon actif en poudre le F400.Ecole Nationale Polytechnique Alger ,2014

[96] Boukhalfa Nadia, thèse de magister, thème :Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac .Université Farhat Abbas Sétif1,2014 .

[97] Mabrouk .H, Akrech .D.E et al, Elimination du potassium de diclofénac de l'eau par adsorption sur argile naturelle à paliers .USTHB, Bab Ezzouar, Alger,2014.

[98] Carlino .S. solid state ionics,98(1997).

[99] Master en Génie de procédé, Adsorption des espèces métallique d'argent sur les hydroxydes double lamellaire type Fe-Al-HDL: Application aux rejets de l'analyse de la DCO, 2016.

[100] Mémoire master, oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs a base des hydroxydes doubles lamellaire Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL , Université BLIDA 1, 2017