

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 EN GENIE DES PROCEDES**

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**Etude comparative d'adsorption du diclofenac sur des billes  
gélifiées argileuses poreuses et des pastilles de LLDPE**

**Présenté par :**

TIRECHE Afaf

NABI Kaouthar

**Encadré par :**

CHABANE Leila

BOURAS Omar

Année universitaire 2024/2025

## ***Remerciements***

*Tout d'abord, nous remercions Allah, Le Tout-Puissant, pour nous avoir guidé, protégé et donné la force d'accomplir ce travail jusqu'à son terme. Sans sa volonté et sa miséricorde, rien n'aurait été possible.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **M. BOURAS Omar**, notre encadrant universitaire, pour sa précieuse orientation, sa disponibilité et ses conseils enrichissants tout au long de ce projet. Nos sincères remerciements vont également à **Mme CHABANE Leila**, pour son accompagnement rigoureux, son soutien constant et ses observations constructives.*

*Nous remercions également **Mme TURKMAN Meriem** pour sa bienveillance et son suivi attentif.*

*Nous n'oublions pas d'adresser toute notre reconnaissance à **nos familles**, pour leurs amours inconditionnels, leurs prières et leurs encouragements tout au long de nos parcours universitaires. Enfin, nous remercions **nos ami(e)s** pour leur soutien moral, leur patience et leur présence précieuse à chaque étape de ce travail.*

## **DEDICACES**

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut. Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance.*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail à toutes celles et à tous ceux qui me sont cher(e)s.*

*A ma chère mère et mon cher père qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que puisse atteindre mes objectifs.*

*Ma source de confiance et de force, mon soutien dans la vie après ma mère et mon père, mes frères*

***Sadek Kheiro.** Qu'ALLAH vous protège et merci pour vos sacrifices pour ma réussite.*

*À la personne la plus chère dans mon cœur, mon amie et sœur, **Chahinez**. Merci pour ton énergie positive et ton soutien.*

*A ma chère binôme **Kaouthar** qui m'a soutenu et encouragé durant les années d'études.*

*A tous mes amis (e)s de la promo Génie Chimique 2024/2025*

**Afaf**

## **DEDICACES**

*les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut. Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance.*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail à toutes celles et à tous ceux qui me sont cher(e)s.*

*A ma chère mère et mon cher père qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que puisse atteindre mes objectifs.*

*Ma source de confiance et de force, mon soutien dans la vie après ma mère et mon père, mes frères **Kamel et Abderrahmane**. Qu'ALLAH vous protège et merci pour vos sacrifices pour ma réussite*

*À la personne la plus chère dans mon cœur, mon amie et sœur, **Samira**. Merci pour ton énergie positive et ton soutien.*

*A mon cher binôme **Afaf** qui m'a soutenu et encouragé durant les années d'études.*

*A tous mes amis (e)s de la promo Génie Chimique*

**Kaouthar**

## ملخص

في ظل عدم فعالية محطات معالجة مياه الصرف الصحي التقليدية في إزالة بعض الملوثات الناشئة، مثل الديكلوفيناك، تُستخدم طرق المعالجة بالامتزاز. هدفت هذه الدراسة إلى تقييم فعالية نوعين من المواد الماصة في إزالة الديكلوفيناك من المحاليل المائية: حبيبات هلام الطين المسامي وحبيبات البولي إيثيلين منخفض الكثافة الخطي (LLDPE). أظهرت النتائج كفاءة امتصاص الديكلوفيناك، وخاصةً بواسطة حبيبات الهلام، بسعة قصوى تقترب من 30 ملغم/غم. كشفت الدراسات الحركية أن نموذج شبه الدرجة الثانية يصف عملية الامتزاز على أفضل وجه. أكدت معادلة لانغموير امتزاز الطبقة الأحادية. في الوضع المستمر، أظهرت الحبيبات سلوكًا ديناميكيًا جيدًا مع منحنيات اختراق واعدة، مما يشير إلى إمكانية تطبيقها على نطاق صناعي.

الكلمات المفتاحية: ديكلوفيناك، حبيبات هلام الطين المسامي، امتزاز البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LLDPE).

## Résumé

Face à l'inefficacité des stations d'épuration classiques pour éliminer certains polluants émergents comme le diclofénac, des méthodes de traitement par adsorption sont employées. Cette étude vise à évaluer l'efficacité de deux types d'adsorbants dans l'élimination du diclofénac en solution aqueuse : des billes gélifiées argileuses poreuses et des pastilles de polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE). Les résultats ont montré une adsorption efficace du diclofénac, particulièrement par les billes gélifiées, avec une capacité maximale avoisinant 30 mg/g. Les études cinétiques ont révélé que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux le processus d'adsorption. Les isothermes de Langmuir ont confirmé une adsorption en monocouche. En mode continu, les billes ont montré un bon comportement dynamique avec des courbes de percée prometteuses, suggérant une application potentielle à l'échelle industrielle.

**Mots clés :** Diclofénac, Billes gélifiées argileuses poreuses, Polyéthylène basse densité (LLDPE) Adsorption

## Abstract

Due to the ineffectiveness of conventional wastewater treatment plants in removing certain emerging pollutants, such as diclofenac, adsorption treatment methods are being employed. This study aimed to evaluate the effectiveness of two types of adsorbent material in removing diclofenac from an aqueous solution: porous clay gelled beads and linear low-density polyethylene (LLDPE) pellets. The results showed efficient adsorption of diclofenac by both adsorbents, particularly the gelled beads, with a maximum capacity approaching 30 mg/g. Kinetic studies revealed that the pseudo-second-order model best describes the adsorption process. Langmuir isotherms confirmed monolayer adsorption. In continuous mode, the beads exhibited good dynamic behaviour, producing promising breakthrough curves and suggesting potential industrial-scale applications.

**Keywords :** Diclofenac, Porous clay gelled beads, Low-density polyethylene (LLDPE), Adsorption.

## Table des matières

*Remerciements*

*DEDICACES*

DEDICACES

Résumé

*Liste des Figures*

*Liste des Tableaux*

*Liste Abréviations et Symboles*

Introduction générale .....	1
I.1. Polluants émergents pharmaceutiques.....	3
I.1.1. Définition .....	3
I.1.2. Concept de polluants émergents.....	3
I.2. Diclofénac .....	4
I.2.1. Généralités.....	4
I.2.2. Propriétés du diclofénac .....	4
I.2.3. Effets du diclofénac sur la santé.....	5
I.2.4. Origines du diclofénac dans l'environnement .....	5
I.2.5. Impact du diclofénac sur les écosystèmes .....	6
I.2.6. Contamination des sols.....	6
I.2.7. Contamination de l'eau.....	6
I.2.8. Toxicité .....	8
I.3. Adsorption.....	8
I.3.1. Généralités sur l'adsorption.....	8
I.3.2. Définition de l'adsorption.....	9
I.3.3. Principe de l'adsorption.....	9
I.3.4. Type d'adsorption.....	10
I.3.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption .....	11
I.3.6. Facteurs caractérisant l'adsorbant .....	12
I.3.7. Les adsorbants .....	13
I.3.8. Types des adsorbants.....	13
I.3.8.1. Argiles et argiles pontées.....	13
I.3.8.2. Intercalation et pontage .....	14
I.3.8.3. Billes gélifiées à base d'argile pontée .....	15
I.4. Polyéthylène (PE).....	15
I.4.1. Définition .....	15
I.4.2. Structure .....	16

I.4.3. Différents types de Polyéthylène.....	17
I.5. Polyéthylène basse densité (PEBD) .....	17
I.5.1. Définition .....	17
I.5.2. Structure .....	18
I.6. Polyéthylène haute densité (PEHD).....	18
I.6.1. Définition .....	18
I.6.2. Structure .....	18
I.7. Cinétiques d'adsorption.....	20
I.7.1. Modèles cinétiques pseudo-premier ordre (modèle Lagergren) .....	20
I.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	20
I.8. Equilibre d'adsorption – Isothermes d'adsorption.....	21
I.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	21
I.8.2. Modèles d'isothermes.....	23
I.9. Adsorption dynamique .....	25
I.9.1. Adsorption en lit fixe.....	25
I.9.2. Courbe de percée.....	25

## **CHAPITRE II**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX**

II.1. Introduction.....	27
II.2. Matériels et méthodes expérimentales .....	27
II.3. Produits et appareillage .....	27
II.4. Préparation de l'adsorbant.....	28
II.4.1. Prétraitement de l'argile.....	28
II.4.2. Solutions pontantes .....	28
II.4.3. Préparation des complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP).....	29
II.4.4. Préparation des billes gélifiées poreuses .....	30
II.5. Polyéthylène basse densité radicalaire linéaire (LLDPE) .....	32
II.6. Méthodes de caractérisation des billes gélifiées poreuses.....	34
II.6.1. Mesure de la taille.....	34
II.6.2. Mesure de la densité (masse volumique) .....	34
II.6.3. Mesure de la teneur en eau.....	35
II.6.4. Détermination du p <sub>H</sub> pzc des adsorbants .....	35
II.6.5. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.....	38
II.7. Processus d'adsorption en systèmes discontinus.....	38
II.7.1. Adsorption du diclofénac.....	38
II.8. Balayage.....	39

II.9. Courbe d'étalonnage .....	40
II.10. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	40
II.10.1. Cinétiques d'adsorption de diclofénac sur les deux types d'adsorbant.....	40
II.10.2. Effet du pH.....	41
II.10.3. Effet de la concentration initiale .....	41
II.10.4. Effet de la masse .....	41
II.11. Isothermes d'adsorption.....	42
II.12. Calcul des quantités adsorbées.....	42
II.13. Processus d'adsorption dynamique en réacteur continu.....	44
II.13.1. Protocole expérimental .....	44

### **CHAPITRE III**

#### **RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1. Caractérisation des billes gélifiées argileuses poreuses .....	45
III.1.1. Résultats de préparation des billes gélifiées .....	45
III.1.2. Résultats de la taille des billes gélifiées humides et séchées .....	46
III.1.3. Résultats de la densité des billes.....	46
III.1.4. Résultats de la teneur en eau des billes gélifiées.....	47
III.1.5. Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc) .....	47
III.1.6. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	48
III.2. Caractérisation des pastilles LLDPE.....	49
III. 2.1. Résultats de la taille des pastilles de polyéthylène.....	49
III. 2.2. Mesure de la densité des pastilles LLDPE.....	49
III.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc) .....	50
III. 2.4. Résultats de l'analyse thermique DSC.....	51
III.3. Résultats d'adsorption de diclofénac en batch.....	52
III.3.1. Courbe d'étalonnage du diclofénac .....	52
III.3.2. Résultats d'adsorption pour des billes gélifiées argileuses et poreuses .....	53
III.3.2.1. Cinétiques d'adsorption pour des billes .....	53
III.3.2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption de diclofenac sur billes gélifiées poreuses argileuses .....	54
III.3.2.3. Isotherme d'adsorption pour des billes gélifiées argileuses et poreuses .....	55
III.3.3. Résultats d'adsorption sur les pastilles LLDPE.....	56
III.3.3.1. Cinétiques d'adsorption du diclofénac et Effet de concentration initiale.....	56
III.3.3.2. Effet du pH .....	57
III.3.3.3. Effet de la masse.....	58
III.3.3.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption de diclofenac sur les pastilles LLDPE.....	59

III.3.3.5. Isothermes d'adsorption pour les pastilles LLDPE.....	60
III.4. Adsorption en mode dynamique.....	62
III.5. Etude comparative des courbes de persée.....	64
Conclusion Générale.....	66
Références bibliographiques.....	69
Annexe A.....	75

# *Liste des Figures*

## **Chapitre I : Synthèse Bibliographique**

Figure I.1 : Taux d'abattement de quelques classes de polluants émergents (d'après Deblonde et al., 2011).....	3
Figure I.2: Différentes étapes possibles de l'adsorption .....	9
Figure I.3 : Méthodes de préparation des argiles pontées.....	14
Figure I.4 : Polymérisation d'éthylène.....	15
Figure I.5 : Représentation semi-développée de la macromoléculaire du polyéthylène .....	15
Figure I.6: Différents type de polyéthylènes (PE) .....	16
Figure I.7 : Structure PEBD.....	17
Figure I.8: Structure PEHD .....	18
Figure I.9 : Classification des isothermes selon Giles et al .....	22
Figure I.10 : Courbe de percée et principe de la saturation de (lit fixe) .....	26

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

Figure II.1 : Photographie montrant la préparation de l'argile pontée montm-Al <sub>13</sub> -CTAB.....	30
Figure II.2 : Schéma montrant les différentes étapes de préparation des billes gélifiées poreuses .....	32
Figure II.3: Photographie numérique montrant des billes du LLDPE.....	33
Figure II.4 : Mesure de diamètre par pied à coulisse.....	34
Figure II.5. Photographie numérique montrant le test de adsorption en mode batch.....	42
Figure II.6 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique .....	44

## **Chapitre III : Résultats et Discussion**

Figure III.1 : Photographies numériques montrant les billes gélifiées argileuses humides a) sans argile b) avec argile pontée.....	45
Figure III.2 : Spectre IRTF des billes gélifiées argileuses séchées .....	48

Figure III.3 :Evolution de la quantité adsorbée de protons ( $Q_s$ ) en fonction du pH de pastilles de LLDPE.....	50
Figure III.4 : Thermogramme de l'échantillon de LLDPE. ....	51

Figure III.5 :Spectre UV de diclofinac .....	52
Figure III.6 : Courbe d'étalonnage du diclofénac .....	53
Figure III.7: Cinétique d'adsorption du diclofénac sur les billes à base d'argiles pontées.....	53
Figure III.8 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de diclofenac sur adsorbant « Billes gélifiées argileuses poreuses» selon modèle de pseudo-premier et pseudo- deuxième ordre .....	54
Figure III.9. Isotherme de diclofenac sur adsorbant « billes gélifiées argileuses poreuses» .....	55
Figure III.10 :Cinétique et Effet de concentrations initiales en systèmes monocomposés simples sur les pastilles LLDPE. ....	56
Figure III.11.Effet de pH sur la quantité adsorbé de diclofenac sur les pastilles LLDPE.....	57
Figure III.12 : Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbé de diclofenac sur les pastilles LLDPE .....	58
Figure III.13 :Modélisation des cinétiques d'adsorption selon modèle de pseudo-premier et pseudo- deuxième ordre sur adsorbant « pastilles LLDPE» .....	59
Figure III.14 :Isotherme d'adsorption du diclofénac sur les pastilles de LLDPE ; a) model de Langmuir,b)model de Freundlich. ....	61
Figure III.15 :Courbe de percée de l'adsorption dynamique du diclofenac sur des billes gélifiées argileuses poreuses. ....	62
Figure III.16 :Courbe de percée de l'adsorption dynamique du diclofenac sur des pastilles de polyéthylène LLDPE. ....	63

# Liste des Tableaux

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimique de diclofenac.....	7
Tableau I.2. Classification simplifiée des isothermes d'adsorption selon IUPAC .....	10
Tableau I.3 : représente les différentes propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques PEHD et PEBD.....	18

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1 : Caractéristiques des réactifs et du diclofénac sodique.....	28
Tableau II.2 : Propriétés physico-mécaniques du « SABIC LLDPE 118WJ.....	33
Tableau II.3 : Propriétés physicochimiques du diclofenac sodique.....	39

## Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau III.1. Taille des billes gélifiées humides et séchées .....	46
Tableau III.2. Résultats de la densité des billes gélifiées humides.....	46
Tableau III.3. Résultats de la teneur en eau des billes gélifiées humides.....	47
Tableau III.4 : Tailles des pastilles de polyéthylène.....	49
Tableau III.5. Densité des pastilles.....	49
Tableau III.6 : Paramètres de modèle pseudo-premier et deuxième ordre pour l'adsorption de diclofenac.....	60

## Liste Abréviations et Symboles

Abréviations	Signification
AINS	Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens
COIAP	Complexe Organo-Inorgano-Argileux Ponté
LLDPE	Linear Low Density PolyEthylene (polyéthylène basse densité linéaire)
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PVA	Poly(Vinyl Alcohol) – Polyalcool vinylique
FTIR / IRTF	Fourier Transform Infrared / InfraRouge à Transformée de Fourier
UV-Vis	UltraViolet – Visible (spectrophotométrie)
DSC	Differential Scanning Calorimetry – Calorimétrie différentielle à balayage
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PPO	Pseudo-Premier Ordre (modèle cinétique)
PDO	Pseudo-Deuxième Ordre (modèle cinétique)
$q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
$C_0$	Concentration initiale du soluté (mg/L)
$C_e$	Concentration à l'équilibre (mg/L)
K	Constante d'équilibre d'adsorption
$\lambda$	Longueur d'onde (nm)
$R^2$	Coefficient de corrélation (coefficient de détermination)
nm	Nanomètre ( $10^{-9}$ m)
mg/g	Milligramme de soluté par gramme d'adsorbant
pKa	Constante d'acidité
$CH_2$	Groupe méthylène dans le polymère

## INTRODUCTION GENERALE

La dégradation progressive de l'environnement sous l'effet des activités humaines, notamment industrielles, domestiques et agricoles, a entraîné l'apparition de nouveaux types de contaminants appelés polluants émergents. Souvent non réglementées, ces substances présentent des caractéristiques physico-chimiques particulières et sont détectées à des concentrations relativement faibles dans les milieux naturels. Néanmoins, leur impact potentiel sur la santé humaine et les écosystèmes est préoccupant. Parmi ces polluants, les résidus pharmaceutiques occupent une place de plus en plus importante dans les recherches environnementales actuelles.

Le diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) couramment utilisé pour traiter les douleurs et inflammations, constitue un exemple emblématique de ces substances pharmaceutiques persistantes. Le diclofénac est un médicament largement utilisé en médecine humaine et vétérinaire. Il est régulièrement détecté dans les eaux usées, les rivières, les lacs et parfois même dans l'eau potable. Les concentrations de ce produit varient de quelques nanogrammes à plusieurs microgrammes par litre. Sa présence, même à faible dose, est associée à des effets toxiques sévères sur la faune aquatique, comme des altérations hépatiques et rénales, des troubles hormonaux et des mortalités massives observées chez certaines espèces d'oiseaux, comme les vautours.

Les stations d'épuration classiques sont généralement inefficaces pour éliminer totalement ces micropolluants organiques, en raison de leur faible biodégradabilité, de leur stabilité chimique et de leur faible affinité pour les boues activées. Face à cette problématique, la recherche de procédés alternatifs efficaces et durables pour la dépollution des eaux usées est devenue une priorité. Parmi ces méthodes, l'adsorption s'est révélée être une technique prometteuse, offrant une mise en œuvre simple, un coût modéré et une capacité à éliminer divers types de contaminants organiques et inorganiques.

Dans cette optique, de nombreux matériaux adsorbants ont été développés, notamment à base de charbons actifs, de zéolithes, de polymères et d'argiles naturelles ou modifiées. Les argiles bentonitiques, qui sont abondantes en Algérie, présentent un intérêt particulier en raison de leur structure lamellaire, de leur grande surface spécifique et de leur capacité d'échange cationique. L'argile pontée, résultant de la modification chimique de la montmorillonite par des polycations métalliques et des composés organiques, voit ses propriétés d'adsorption améliorées, notamment en milieu aqueux contaminé par des composés organiques hydrophobes comme le diclofénac.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif principal est d'élaborer une nouvelle classe de matériaux adsorbants sous forme de billes gélifiées poreuses à base de complexes organo-inorgano-argileux (COIAP). Ces poudres hydrophobes sont encapsulées dans des polymères tels que l'alginate de sodium et le polyalcool vinylique (PVA) en présence de carbonate de calcium. Ces billes ont été élaborées pour être utilisées en tant qu'adsorbant avec un autre type de matériau polymérique : les pastilles de polyéthylène basse densité (LLDPE). Les performances de ces deux types d'adsorbants ont été évaluées et comparées pour l'élimination du diclofénac en solution aqueuse, en mode discontinu et (batch) et continu (colonne à lit fixe).

Le présent mémoire est articulé autour de trois chapitres principaux. Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les polluants émergents, les caractéristiques du diclofénac, le principe de l'adsorption et les types d'adsorbants utilisés dans le traitement des eaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du matériel et des méthodes utilisés lors de la réalisation de la présente étude, notamment l'élaboration des billes gélifiées argileuses poreuses, les tests d'adsorption en mode batch et dynamique.

Le troisième chapitre présente et regroupe les résultats obtenus, ainsi que leur discussion.

# CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. Polluants émergents pharmaceutiques

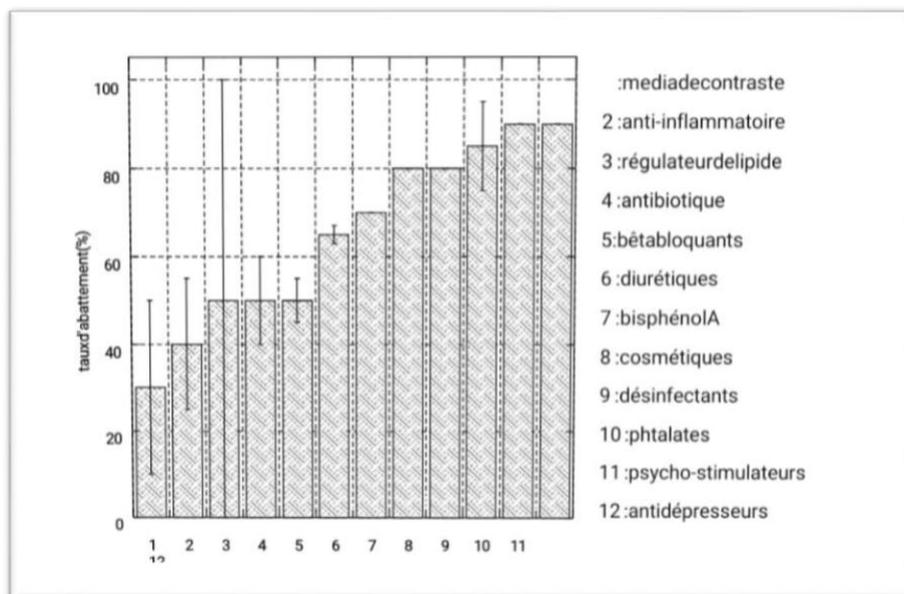
#### I.1.1. Définition

Les polluants émergents sont définis comme des substances chimiques synthétiques ou naturelles, non encore réglementées, qui sont de plus en plus détectées dans l'environnement et suscitent des préoccupations croissantes en raison de leurs effets potentiels sur la santé humaine et les écosystèmes [1]. Parmi ces polluants, les produits pharmaceutiques à usage médical ou vétérinaire occupent une place majeure. Ils sont utilisés quotidiennement en grandes quantités et rejetés dans l'environnement principalement via les eaux usées, souvent insuffisamment traitées par les stations d'épuration classiques.

#### I.1. 2. Concept de polluants émergents

Les composés dits « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente. Ce sont très souvent des composés retrouvés dans l'environnement du fait de l'amélioration de la surveillance et du développement des techniques analytiques. En effet, grâce aux avancés technologiques et au progrès des méthodes d'analyse, de nombreux composés sont détectés dans les différentes matrices environnementales. Pour grand nombre de ces composés, il existe peu de données relatives à leur devenir, leur comportement dans l'environnement et les effets probables qu'ils peuvent avoir sur les êtres vivants ne sont pas encore bien définis.

Le terme « polluants émergents » regroupe des composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle.ils peuvent être classés comme polluants émergents et comprennent les stéroïdes, les médicaments à usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants, les phtalates etc...une exhaustive est également fournie sur le site du Norman Network (Norman, 2011).



**Figure I.1:** Taux d'abattement de quelques classes de polluants émergents (d'après Deblonde et al., 2011)

## I.2. Diclofénac

### I.2.1. Généralités

Le diclofénac, est un médicament non stéroïdien doté de propriétés anti-inflammatoires les mieux tolérées. Il est largement utilisé dans le traitement à long terme des maladies dégénératives telles que la polyarthrite rhumatoïde et l'arthrose [2]. Il est aussi recommandé dans le traitement symptomatique de certaines douleurs notamment les infections douloureuses, les douleurs dentaires et les douleurs aiguës musculo-squelettiques[4.5]. Ce médicament est dosé dans des échantillons pharmaceutiques et biologiques en employant des méthodes instrumentales telles que la chromatographie et spectrophotométrie [3]

### I.2.2. Propriétés du diclofénac :

Le diclofénac est caractérisé par des faibles propriétés acides ( $pK_a$  environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un pH de 1.1, faiblement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6.8, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et pratiquement insoluble dans l'éther, il se décompose vers  $280^\circ\text{C}$ , sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de  $276 \pm 2$  nm. Il est à noter que dans la littérature, les valeurs de solubilité du diclofénac varient significativement [6].

### **I.2.3. Effets du diclofénac sur la santé**

Le diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS), est largement utilisé pour soulager la douleur, réduire l'inflammation et faire baisser la fièvre. Cependant, son utilisation n'est pas sans risques. Les effets indésirables les plus fréquents concernent le système digestif, avec des manifestations telles que nausées, douleurs abdominales, gastrite, ulcères gastro-duodénaux et hémorragies digestives, surtout en cas de traitement prolongé ou à fortes doses [7.8].

Des effets secondaires cardiovasculaires graves ont également été signalés, notamment une augmentation du risque d'infarctus du myocarde et d'accident vasculaire cérébral, en particulier chez les patients présentant des facteurs de risque comme l'hypertension ou l'hypercholestérolémie [9]. Le diclofénac peut aussi affecter les fonctions rénales, causant une insuffisance rénale aiguë chez les personnes vulnérables [10]. À cela s'ajoutent des effets hépatiques rares, tels qu'une élévation des enzymes hépatiques ou des hépatites.

Sur le plan neurologique, certains patients peuvent ressentir des maux de tête, des étourdissements, de la somnolence ou des troubles visuels [8]. Enfin, chez la femme, le diclofénac pourrait entraîner une diminution temporaire de la fertilité, un effet réversible à l'arrêt du traitement [7].

### **I.2.4. Origines du diclofénac dans l'environnement**

Le diclofénac est un résidu pharmaceutique largement détecté dans l'environnement en raison de son utilisation intensive en médecine humaine et vétérinaire. Après son administration, il est partiellement métabolisé par l'organisme et excrété principalement par voie urinaire ou fécale sous forme inchangée ou sous forme de métabolites. Ces résidus atteignent les stations d'épuration, qui ne sont pas toujours capables d'éliminer efficacement les micropolluants pharmaceutiques comme le diclofénac [11.12]. Ainsi, une partie du diclofénac est rejetée dans les milieux aquatiques via les eaux usées traitées.

En médecine vétérinaire, notamment dans l'élevage ou chez les animaux sauvages, les résidus peuvent également contaminer l'environnement par les déjections ou les carcasses non éliminées. Ce phénomène est particulièrement préoccupant dans certaines régions où le diclofénac utilisé chez les animaux a provoqué une forte mortalité chez les vautours charognards, qui ingèrent la substance en se nourrissant de carcasses contaminées [13].

Les principales voies d'entrée du diclofénac dans l'environnement sont donc les effluents domestiques, hospitaliers, industriels, ainsi que l'usage vétérinaire non contrôlé. Une fois dans les milieux naturels, le diclofénac peut persister et s'accumuler, posant un risque pour les écosystèmes aquatiques et terrestres.

### **I.2.5. Impact du diclofénac sur les écosystèmes**

Le diclofénac, en tant que micropolluant pharmaceutique, provoque des effets toxiques préoccupants sur de nombreux organismes aquatiques et terrestres. Sa présence dans les milieux naturels, même à faibles concentrations, peut entraîner des perturbations physiologiques, comportementales et reproductives. Chez les poissons, par exemple, des études ont montré une altération des fonctions rénales, des déséquilibres hormonaux, ainsi que des malformations au niveau des branchies ou du foie après une exposition prolongée au diclofénac [14.15].

L'un des cas les plus emblématiques de son impact écologique est la chute dramatique des populations de vautours en Asie du Sud. Ceux-ci ont été décimés après avoir consommé des carcasses d'animaux traités avec du diclofénac vétérinaire. L'ingestion, même à faibles doses, provoque chez les vautours une insuffisance rénale aiguë conduisant à la mort, ce qui a engendré un déséquilibre écologique et sanitaire majeur [13]

Dans les milieux aquatiques, le diclofénac affecte également les invertébrés, les algues et les amphibiens. Son accumulation dans les sédiments ou les organismes vivants perturbe les chaînes trophiques, avec des conséquences en cascade sur les écosystèmes. En raison de sa persistance, de sa bioaccumulation potentielle et de ses effets chroniques, le diclofénac est classé parmi les substances prioritaires pour la surveillance environnementale dans l'Union européenne.

### **I.2.6. Contamination des sols**

Le diclofénac peut atteindre les sols par l'intermédiaire de l'épandage de boues issues des stations d'épuration, des eaux usées traitées ou non, ainsi que des excréctions animales contenant des résidus médicamenteux. Bien que sa mobilité dans le sol soit relativement faible, cette molécule est persistante et difficilement biodégradable. Elle peut s'accumuler dans les matrices du sol, perturbant les communautés microbiennes essentielles au bon fonctionnement de l'écosystème terrestre. Des études ont montré que la présence de diclofénac peut altérer l'activité enzymatique des sols et affecter la biodiversité microbienne de manière négative [16].

### **I.2.7. Contamination de l'eau**

Dans le milieu aquatique, le diclofénac est largement détecté dans les eaux de surface, souterraines et parfois même dans l'eau potable. Cette contamination résulte principalement des rejets d'eaux usées domestiques et

hospitalières, les stations d'épuration conventionnelles étant peu efficaces pour éliminer ce type de polluant. Le diclofénac persiste dans l'environnement aquatique à des concentrations allant de quelques ng/L à plusieurs µg/L. Il provoque des effets toxiques sur les organismes aquatiques, notamment des altérations au niveau des reins, du foie et des branchies chez les poissons exposés à long terme [15]. Ces effets peuvent engendrer des déséquilibres écologiques graves au sein des écosystèmes aquatiques. Le diclofénac est largement présent dans les milieux aquatiques en raison de sa faible biodégradabilité.

En conséquence, sa présence dans les milieux aquatiques, même à des concentrations de l'ordre du µg/L, est considérée comme problématique en raison de ses effets à long terme. La limite de détection du DCF est estimée à 6 ng/L, 1 à 7 ng/L et 10 ng/L. [19]

**Tableau I.1:** Les concentrations de diclofénac observées dans différents milieux.[19]

Ressource en eau	Concentration	Ressource en eau	Concentration
Effluents urbains	8,8-127 ng/l.	Stations d'épuration sélectionnées, Allemagne	0,038-0,489 µg/L
Eaux de surface	1,1-6,8 ng/L	Influent de la station d'épuration d'Amanzimtoti	9,2 µg/L
Influents de station d'épuration	9-13 ng/L	Effluent de la station d'épuration d'Amanzimtoti	8,8 µg/L
Rivière Liao	717 ng/L	Influent de la station d'épuration de New Germany	21 µg/L
Eaux de surface	25 ng/L	Effluent de la station d'épuration de New Germany	2,6 µg/L
Estuaires britanniques sélectionnés	<8-195 ng/L	Influent de la station d'épuration de Shallcross	53 µg/L
Eau potable à Berlin, Allemagne	<10 ng/L	Influent de la station d'épuration de Mariannridge	6,2 µg/L
Rhin, Allemagne	0,015-0,304 µg/L	Effluent de la station d'épuration d'Umhlatuzana	3,5 µg/L
Puits d'eau souterraine, Allemagne	Non détecté – 0,38 µg/L		

## **I.2.8. Toxicité**

Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été détectées et mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface. Les valeurs les plus importantes étaient observées pour les anti-inflammatoires. Parmi ces derniers, il s'avère que diclofénac est la substance pharmaceutique active la plus détectée dans l'eau. Son dosage dans un comprimé, est compris entre 25 mg et 750 mg.

Dans différentes études, des résidus de diclofénac ont été détectés à des niveaux atteignant 1 µg par litre dans les eaux de surface telles que les cours d'eau ou les lacs. Comme conséquences, une fois que les résidus de ce médicament se retrouvent dans l'environnement, ils peuvent contaminer les organismes vivants et potentiellement les affecter, surtout s'ils sont bioaccumulables. C'est ainsi qu'on a observé une diminution drastique de populations de vautours au Pakistan suite à l'accumulation dans leur organisme de résidus de diclofénac. En effet, se nourrissant de bétail préalablement traité avec ce médicament, ces rapaces accumulent ce composé dans leur organisme, qui entrainerait chez eux une insuffisance rénale pouvant aboutir à la mort de l'espèce [18].

## **I.3. Adsorption**

### **I.3.1. Généralités sur l'adsorption**

De nos jours, l'adsorption s'impose comme un outil essentiel pour la purification et la séparation de substances indésirables.

Il s'agit d'un phénomène physico-chimique qui se manifeste par une variation de concentration à l'interface entre deux phases non miscibles. Contrairement à l'absorption, qui implique une pénétration en profondeur, l'adsorption est un phénomène de surface.

On distingue cinq types d'interfaces en fonction de la nature des phases en contact : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, et solide/solide. Pour chacun de ces cas, il est possible de différencier les interfaces formées entre phases pures et celles impliquant des mélanges.

Dans ce travail, l'accent sera mis principalement sur les phénomènes d'adsorption aux interfaces liquide/solide, c'est-à-dire l'adsorption de liquides, qu'ils soient purs ou en mélange, par des solides généralement considérés comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waal [19].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [20].

### **I.3.2. Définition de l'adsorption**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881. L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière plus ou moins réversible. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat [21].

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide).

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. L'adsorption est un Phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de L'adsorbât.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent Respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

### **I.3.3. Principe de l'adsorption**

Le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant. Les matériaux adsorbants disposent de larges surfaces spécifiques, généralement développées sur des matériaux poreux industriels. Au cours de l'adsorption d'une espèce chimique comme une molécule de polluante solution aqueuse [22].

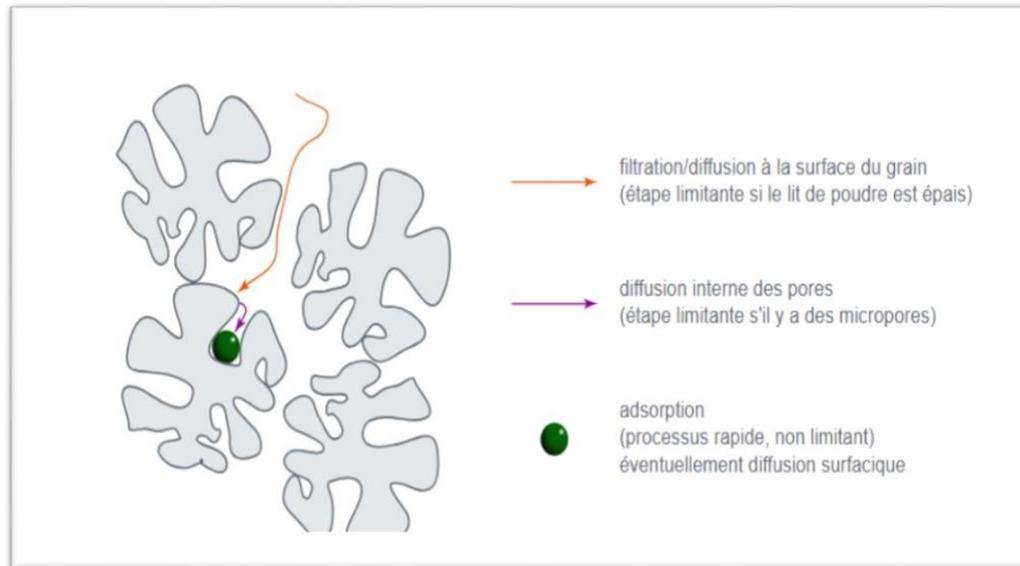
Le transfert de la phase liquide vers la phase solide se déroule en plusieurs étapes qu'on peut définir comme suit :

**a-Diffusion externe:** elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide ou gazeuse) au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide sur la surface de l'adsorbant.

**b-Diffusion interne:** les molécules du liquide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.

**c-Diffusion de surface:** elle correspond à la fixation des particules à la surface des pores de l'adsorbant [23].

C'est à l'issus de ces étapes et que l'illustration ci-dessous décrit de manière simplifiée que l'élément à adsorber atteint le site d'adsorption où il est effectivement retenu, en fonction de la force de liaison qui se met en place (physisorption ou chimisorption).



**Figure I.2:** Différentes étapes possibles de l'adsorption.[24]

L'adsorption est un processus exothermique, ce qui signifie qu'elle se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées [25].

### I.3.4. Type d'adsorption

L'adsorption peut être de deux natures différentes :

#### a) Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

L'énergie d'adsorption est supérieure à  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches

multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide

### b) Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole [26.27].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

**Tableau I.2** : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [28].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouches

### I.3.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, les plus importants sont :

#### a) Température du milieu

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ [29].

#### **b) pH de la solution**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [30].

#### **c) Masse d'adsorption**

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant [30].

#### **d) Concentration initiale d'adsorbant**

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption[31].

#### **e) Temps d'équilibre**

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées[32].

#### **f) Facteurs caractérisant l'adsorbant**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables de la même manière. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de:

- l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- La structure et la taille des molécules (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbât).
- La solubilité (moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée) [33].

### **I.3.6. Facteurs caractérisant l'adsorbant**

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **Surface spécifique** : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption
- **Structure de l'adsorbant**: l'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au

diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

- **Polarité** :les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [33].

### **I.3.7. Les adsorbants**

Les principaux adsorbants utilisés sont les argiles et les terres décolorantes, à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle furent développés les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées et les zéolithes naturelles .Il en existe d'autres : les résines, les polymères, etc...[34].

Les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent présenter un intérêt pratique. La surface spécifique des adsorbants industriels est généralement supérieure à  $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  , même jusqu'à plusieurs milliers de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les surfaces de certains adsorbants sont fonctionnalisées avec des groupes contenant de l'oxygène qui forment des liaisons hydrogène, tandis que d'autres ont une structure ionique responsable de la génération de forts champs électriques dans les pores. Le réseau poreux d'adsorbants est constitué de pores de tailles généralement différentes, dont la répartition varie selon les propriétés du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) est basée sur leur taille [35]. Il existe trois catégories des pores :

- Les micropores dont le diamètre sont inférieurs à 2 nm.
- Les mésopores dont le diamètre sont compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores dont le diamètre sont supérieurs à 50 nm.

### **I.3.8. Types des adsorbants**

Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que structurelles. Ils peuvent être de nature carbonée ou inorganique. En cite quelque différents type d'adsorbants

#### **I.3.8.1. Argiles et argiles pontées**

Les argiles sont des substances naturelles, hautement répandues, composées d'un ensemble complexe de divers minéraux dont la dimension des particules est inférieure à deux micromètres ( $<2\mu\text{m}$ ). Les argiles les plus couramment employées proviennent de la décomposition physique ou mécanique de certaines roches (qu'elles soient volcaniques et/ou sédimentaires), qui ont été soumises à des modifications chimiques.[36]

Ces minéraux ne sont généralement pas purs et sont fréquemment liés à des phases cristallines telles que le quartz, la calcite, l'oxyde de fer, la dolomite et le gypse. Certains matériaux argileux, tels que les smectites, présentent un comportement hydrophile en raison de leur structure et texture. Cela se manifeste fréquemment

par des phénomènes tels que le gonflement, la plasticité, la dispersion et l'hydratation.[37]

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par différentes méthodes chimiques à savoir:

Intercalation et pontage [38].

### I.3.8.2. Intercalation et pontage

L'intercalation est définie comme étant l'insertion de gros polycations métalliques

simples ou mixtes dans la région intercalaire d'un minéral argileux. La séparation entre les feuillets (espace interfoliaire) peut être maintenue stable et dépend du type et des conditions de l'intercalation. Les polycations métalliques les plus fréquemment utilisés comme agents Intercalants des argiles sont des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les Ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [39.40 ].

Par ailleurs, la modification des argiles par les composés organométalliques conduit à

des argiles modifiées avec des propriétés adaptées à l'objectif d'utilisation du matériau traité notamment dans l'augmentation des propriétés d'adsorption des micropolluants organiques Et/ou inorganiques. Cette nouvelle génération d'argiles modifiées appelée complexes organo- Inorgano-argileux COIA (Figure I.3) a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs en raison De leurs nouvelles propriétés adsorptives et leurs caractéristiques structurelles [41.42].

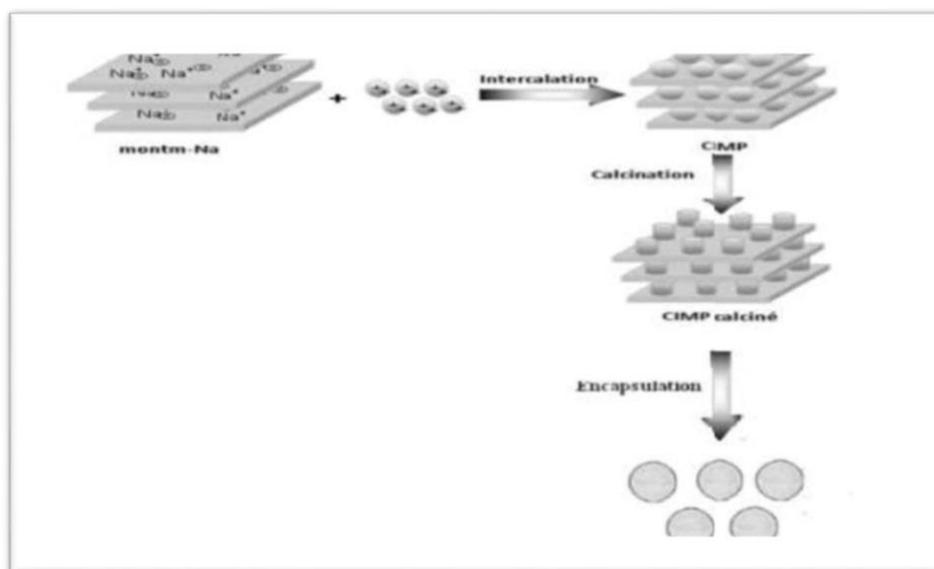


Figure I.3 :Méthodes de préparation des argiles pontées [43]

### **I.3.8.3. Billes gélifiées à base d'argile pontée**

Les billes gélifiées à base d'argile pontée sont un type d'adsorbant utilisé pour la purification de l'eau ou le traitement des eaux usées. Elles sont constituées d'argile montmorillonite, d'un polymère comme l'alginate, et peuvent être modifiées avec des métaux pour améliorer leur capacité d'adsorption. Ces billes présentent plusieurs avantages, notamment une grande surface pour l'adsorption, une facilité de manipulation et une résistance mécanique suffisante.

Les billes gélifiées sont généralement formées à partir d'argile montmorillonite, qui est une argile à grains fins avec une forte capacité d'échange d'ions. L'argile est souvent modifiée chimiquement, notamment en la pontant avec des composés organiques, afin d'améliorer son comportement adsorbant. L'argile est ensuite mélangée à un polymère, comme l'alginate de sodium, pour former des billes gélifiées [43]

Les billes gélifiées sont utilisées pour l'adsorption de divers polluants présents dans l'eau, comme les colorants, les métaux lourds, ou les substances organiques. Elles présentent les avantages suivantes:

- Grande surface: L'argile pontée et le polymère créent une surface importante pour l'adsorption.
- Facilité de manipulation: Les billes sont simples à utiliser et peuvent être facilement insérées dans des colonnes d'adsorption.
- Résistance mécanique: Elles sont assez robustes pour résister aux pressions et aux mouvements dans le système d'adsorption surtout en mode dynamique.

## **I.4. Polyéthylène (PE)**

### **I.4.1. Définition**

Le polyéthylène ou polythène est un des polymères les plus simples et les moins chers et un Matériau thermoplastique semi-cristallin, de la famille polyoléfine. C'est une paraffine ce qui signifie qu'il s'agit d'un produit inerte sous forme de granulés.

Son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation de l'éthylène comme le montre la (**Figure I.4**)

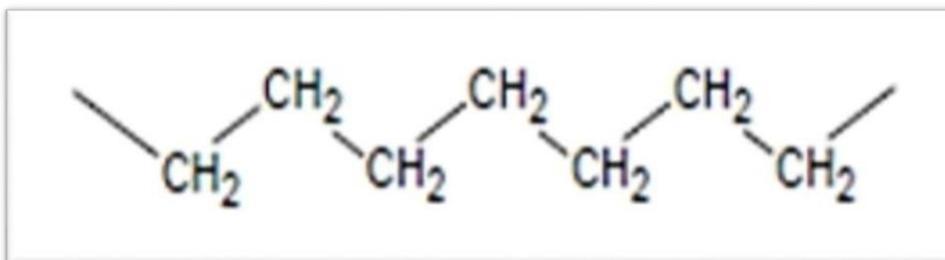
✓ La combustion du PE ne produit aucun produit toxique [44]



**Figure I.4 :** Polymérisation d'éthylène [45]

### I.4.2. Structure

Représentation schématique d'une molécule linéaire de polyéthylène( **Figure I.5** ) Elle est faite de la succession de motifs  $\text{CH}_2$ .



**Figure I.5 :** Représentation semi-développée de la macromoléculaire du polyéthylène [46]

Cependant, selon le type de polymérisation utilisé on obtient plusieurs natures du polyéthylène:

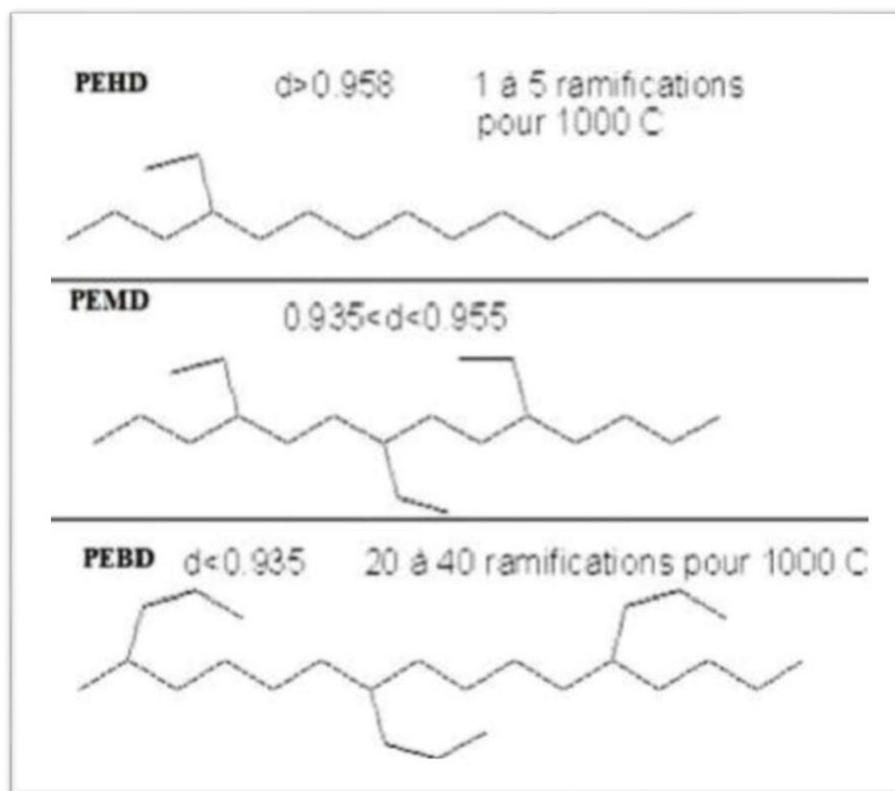
- A partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le Polyéthylène basse-densité PEBD ;
- On utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEHD.

### I.4.3. Différents types de Polyéthylène

Il existe principalement trois grandes familles (**Figure I.6**) qui se distinguent par leur masse

Volumique :

- Polyéthylène basse densité ou PEBD. (Densité < 0,935) ;
- Polyéthylène haute densité ou PEHD. (Densité > 0,955) ;
- Polyéthylène moyenne densité ou PEMD. (Densité  $0,935 < d < 0,955$ ) [44].



**Figure I.6:** Différents type de polyéthylènes (PE).[44]

## I.5. Polyéthylène basse densité (PEBD)

### I.5.1. Définition

Le polyéthylène basse densité est un polymère thermoplastique commercial semi cristallin, il

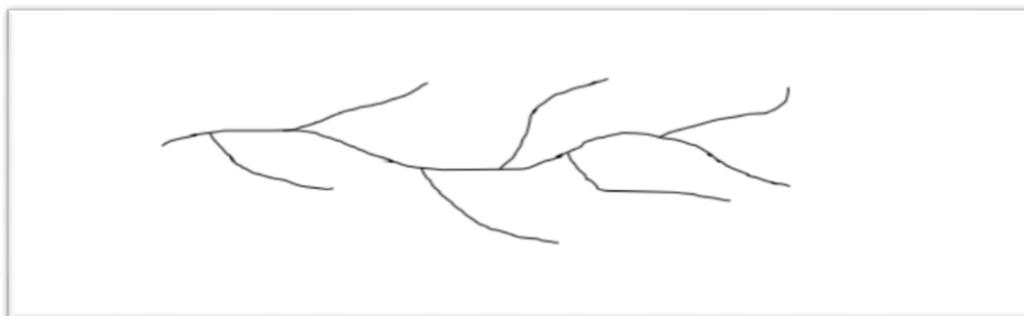
Est obtenu par la polymérisation des monomères d'éthylène gazeux. Sa formule chimique

Générale est  $(-CH_2-CH_2-)_n$  [45], c'est un polymère inerte, blanchâtre, semi-opaque, souple et Flexible.[46]

## I.5.2. Structure

Le PEBD est très ramifié, ce qui lui donne une structure plus compliquée, cette structure donne

Une densité plus faible et une flexibilité plus grande à celle qu'on peut obtenir dans le cas de PEHD [47].



**Figure I.7 :** Structure PEBD [47]

## I.6. Polyéthylène haute densité (PEHD)

### I.6.1. Définition

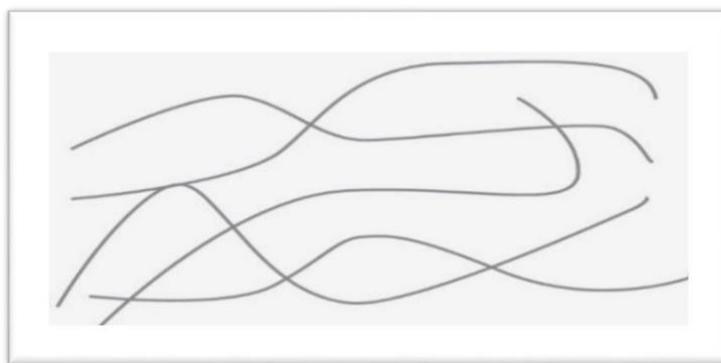
Le polyéthylène haute densité est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité, Et le propylène.

Le PEHD est produit à partir de la synthèse du pétrole. Pour sa fabrication, le PEHD implique différentes étapes : la distillation, le vapocraquage, la polymérisation, granulation.

Après cette transformation, le produit est blanc laiteux translucide. Il est ensuite très facile à le Façonner ou à le colorer.[48]

### I.6.2. Structure

La molécule de PEHD est un long assemblage linéaire de 500 à 1000 molécules de l'éthylène pratiquement sans ramifications qui se cristallise pour donner un solide rigide [48].



**Figure I.8:** Structure PEHD.[48]

**Tableau I.3 :** Les différentes propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques PEHD et PEBD [48]

<b>DETERMINATION DES DIFFERENTES PROPRIETES</b>	<b>PE-DB</b>	<b>PE-HD</b>
<b>MASSE VOLUMIQUE( G CM-3)</b>	0.915-0.935	0.945-0.960
<b>TAUX DE CRISTALLINITE (%)</b>	65-70	65-80;
<b>MASSE MOLAIRE MOYENNE (G/MOL)</b>	10 000	JUSQU'A 8 MILLIONS
<b>CARACTERISTIQUE PRINCIPALES</b>	SOUPLESSE, TRANSPARENCE,  SOLUBILITE	RIGIDITE, RESISTANCE MECANIQUE,  RESISTANCE CHIMIQUE
<b>CONTRAINTE A LA RUPTURE (MPA)</b>	10-13	24-30
<b>MODULE DE TRACTION (MPA)</b>	200-300	800-1200
<b>MODULE DE FLEXION (MPA)</b>	60-400	1150-1500
<b>TEMPERATURE DE FUSION (°C)</b>	110-120	128-135
<b>TRANSITION VITREUSE (°C)</b>	ENVIRON -110	ENVIRON -110
<b>POINT DE FUSION (°C)</b>	125	135

## I.7. Cinétiques d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques ont été employés pour étudier le processus d'adsorption. Parmi eux, les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre sont les plus couramment utilisés afin de modéliser la cinétique d'adsorption et d'estimer des paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

### I.7.1. Modèles cinétiques pseudo-premier ordre (modèle Lagergren)

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [49].

La loi de vitesse s'écrit:

$$d_{qt} / dt = K_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g) .

$t$ : le temps de contact (min).

$k$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min) .

L'intégration de l'équation donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (K_1 / 2,303)t$$

### I.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [50].

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$d_{qt} / dt = K_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation donne:

$$t / q_t = 1 / K_2 q_e^2 + 1 / q_e$$

Avec :

$k$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min) .

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) .

La quantité de l'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et la constante du pseudo second ordre  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t / q_t$  en fonction de  $t$

## **I.8. Equilibre d'adsorption – Isothermes d'adsorption**

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbât et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbât ainsi que les conditions opératoires. La présentation de l'isotherme d'adsorption donne la quantité de substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [51].

### **I.8.1. Classification des isothermes d'adsorption**

La classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse la plus utilisée est celle proposée par Giles et al [52]. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et C (**Figure I.9**)

#### **Classe S**

Les courbes de type S, dites sigmoïdale, sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire [53]. Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [54].

#### **Classe L**

Les courbes de type L, dites de Langmuir, présentent à faible concentration de l'adsorbât, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attractions entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui

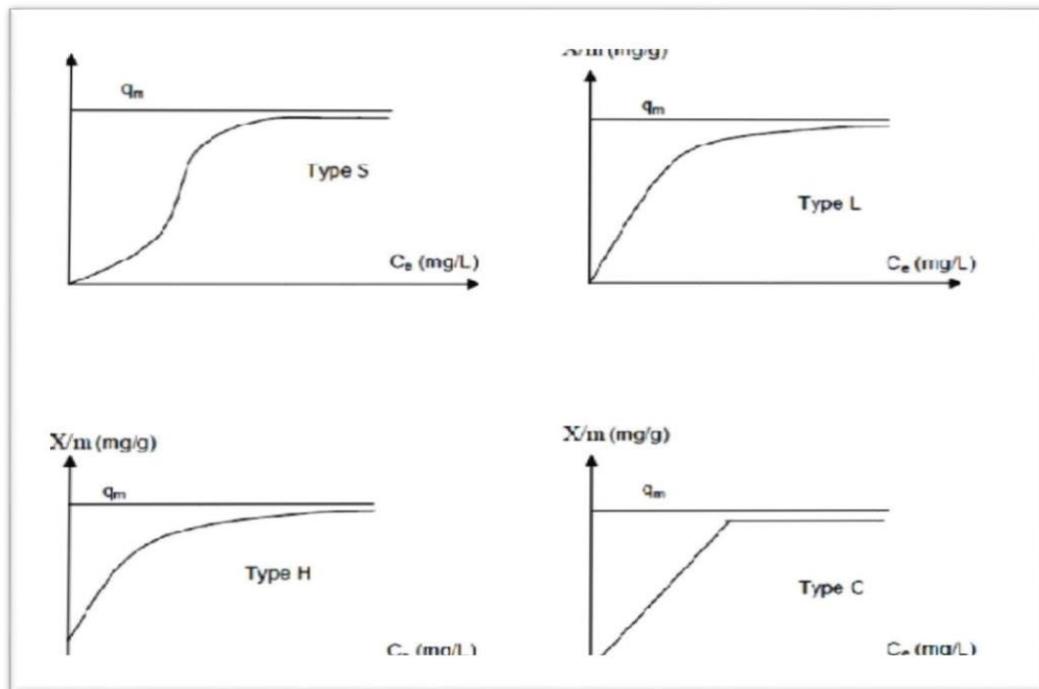
minimise leur attraction latérale. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [55].

### Classe H

Les isothermes de type H, dites de haute affinité, sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [56].

### Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la Solution et l'adsorbant jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ainsi, les isothermes de cette classe sont obtenues lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de l'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [57].



**Figure I.9 :** Classification des isothermes selon Giles et al. [52]

## I.8.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées

### **Modèle de Langmuir (1916) :**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [58].

Elle repose sur les hypothèses suivantes [59] :

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

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

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1 + K \times C_e)]$$

Avec :

q : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;

$q_m$ : la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

K : la constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg).

$C_e$  : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$c_e/q_e = [(1/q_m \times K)] + [(1/q_m) \times c_e]$$

En portant  $1/q$  en fonction de  $1/c_e$  on obtient une droite de pente  $(1/q_m \times K)$  et d'ordonnée à l'origine :  $1/q_m$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre  $q_m$  et  $K$ . On peut également déduire  $q_m$  à partir de la courbe expérimentale représentée par  $q = f(C_e)$  qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

### **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [60].

Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f C_e^{1/n_f}$$

$Q$ : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n_f$ : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par

passage en échelle logarithmique [62]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e$$

En traçant  $\ln Q$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n_f$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

## **I.9. Adsorption dynamique**

### **I.9.1. Adsorption en lit fixe**

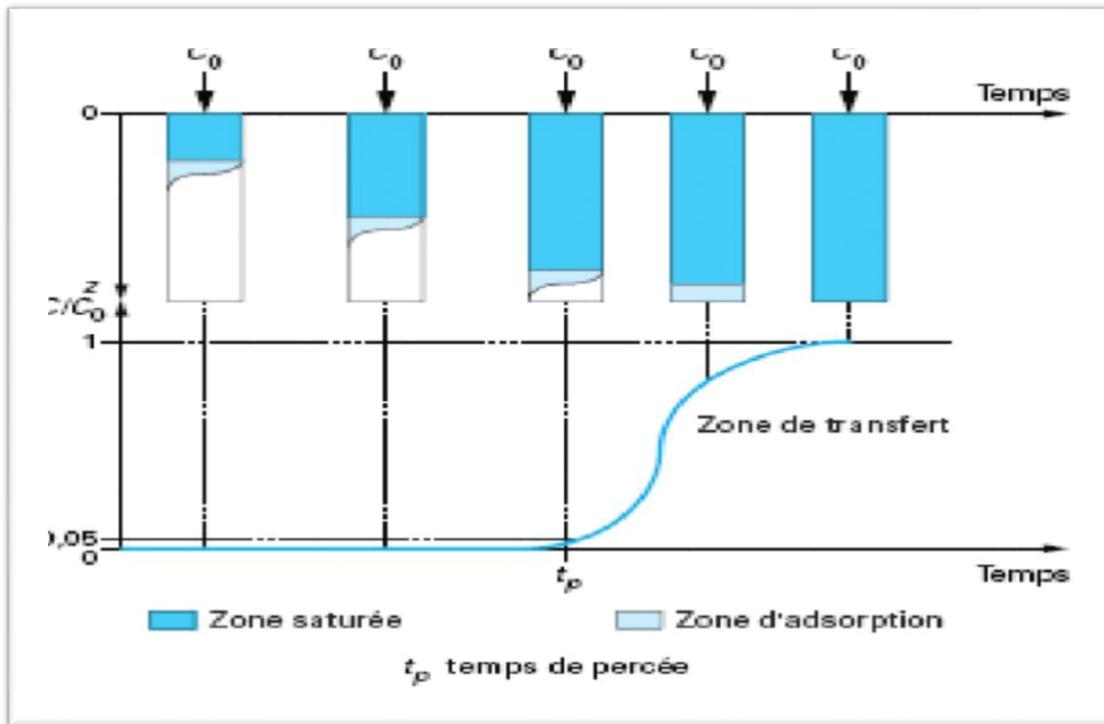
Adsorption en lit fixe est l'une des techniques les plus utilisées pour réaliser une opération d'adsorption. En industrie, les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placées verticalement, avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3,0 m. L'écoulement de l'eau à traiter peut être gravitaire ou forcé par une pompe, avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants.

La courbe de percée est souvent utilisée pour décrire les performances d'un lit fixe. Elle est généralement représentée par le suivi de la concentration en sortie du lit en fonction du temps. Le temps de percée (le temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5 % de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (le temps auquel la concentration à la sortie atteint 95 % de la concentration initiale) sont des caractéristiques importantes pour évaluer le fonctionnement d'une colonne d'adsorption (Lezehari et al.,2012).

L'évolution de la courbe de percée est liée à plusieurs facteurs, tels que l'équilibre d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les paramètres hydrodynamiques du réacteur, qui peuvent modifier les constantes thermodynamiques et cinétiques [61] .

### **I.9.2. Courbe de percée :**

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée



**Figure I.10 :** Courbe de percée et principe de la saturation de (lit fixe) [62]

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (**Figure I.10**) :

- le temps de percée qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de percée qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de percée dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente.

Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence, plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical [63].

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

#### II.1. Introduction

Nous rappelons que l'objectif fondamental de cette présente étude est l'utilisation des adsorbants sous forme des billes gélifiées poreuses préparées à base de poudres COIAP hydrophobes ainsi que des grains de polyéthylène en vue de leurs utilisations dans l'adsorption du diclofénac en tant que polluant pharmaceutique modèle.

Ce chapitre comporte les parties suivantes :

- Préparation des billes gélifiées poreuses à base d'une bentonite algérienne pontée (COIAP hydrophobes).
- Etude de l'adsorption (cinétiques et isothermes) du diclofénac sur les billes gélifiées et sur des grains de polyéthylène
- Etude de l'influence des paramètres suivants:
  - 1- Influence du pH
  - 2- Influence de la concentration initiale
  - 3- Influence de la masse

#### II.2. Matériels et méthodes expérimentales :

#### II.3. Produits et appareillage :

Les produits et appareillage utilisés sont regroupés dans le Tableau II.1 suivant:

Tableau II.1: Produits et appareillage utilisés

Produits	appareillage :
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nitrate d'aluminium hydraté <math>\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>• Hydroxyde de sodium <math>\text{NaOH}</math></li> <li>• Acide chlorhydrique (<math>\text{HCl}</math>)</li> <li>• Alginate de sodium</li> <li>• Alcool polyvinylique (PVA)</li> <li>• Carbonate de calcium (<math>\text{CaCO}_3</math>)</li> <li>• Chlorure de calcium (<math>\text{CaCl}_2</math>)</li> <li>• Acide borique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Balance analytique</li> <li>• Agitateur mécanique</li> <li>• Pompe péristaltique</li> <li>• pH mètre</li> <li>• Secoueur</li> <li>• Etuve</li> <li>• Spectrophotomètre UV/VIS</li> <li>• Agitateur magnétique</li> <li>• Pompe à vide</li> </ul>

## II.4. Préparation de l'adsorbant

La préparation de l'argile pontée (COIAP) a été réalisée selon les étapes déterminantes suivantes :

### II.4.1. Prétraitement de l'argile

Le traitement de la bentonite brute (gisement de Roussel à Maghnia-Algérie) permet de la débarrasser des phases cristallines (quartz, feldspath, calcite...etc.), qui l'accompagne, de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par les ions de sodium (bentonite homoionique sodique) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à  $2\mu\text{m}$ .

Le procédé consiste à disperser une masse de la bentonite dans l'eau distillée. Le mélange est agité mécaniquement pendant 24 heures afin d'obtenir une solution colloïdale.

### II.4.2. Solutions pontantes

La préparation des solutions intercalantes à base d'aluminium (PCBA) fournissant des polycations hydroxy-aluminiques noté  $\text{Al}_{13}$ , est réalisée selon des conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement par Bouras et al. [43].

#### PCBA

- Rapport molaire :  $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 2$

- Concentration de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{ M}$
- Concentration de  $\text{NaOH} = 0,22 \text{ M}$

La préparation consiste à doser la solution de chlorure d'aluminium de concentration 0,5 M avec la solution d'hydroxyde de sodium de 0,22 M. La titration se fait par ajout goutte à goutte à un débit de 1,5 mL/min à l'aide d'une pompe péristaltique.

L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'une forte agitation afin d'éviter la sur alcalinité locale qui conduit à la formation de l'hydroxyde d'aluminium solide noté  $\text{Al}_{13}$ .

Après titration, la solution finale intercalante reste soumise à l'agitation pendant 2 heures.

Après maturation, la solution PCBA fournissant les polycations d'aluminium est utilisée pour traiter l'argile préparée selon les conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement [43] :

- Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m)
- Rapport molaire ( $[\text{Al}]/\text{montm-Na}$ ) = 4 mmoles/g

La manipulation consiste à réaliser une suspension bien dispersée de m (g) de la montm-Na dans un volume V (mL) d'eau distillée (suspension à 0,5%) afin de rendre les particules fines accessibles à l'échange cationique. La titration de la solution de PCBA est réalisée avec un débit de 8,1 mL/min à l'aide d'une pompe péristaltique.

L'homogénéisation est réalisée à l'aide d'une agitation violente pendant une durée d'une heure. A la fin de la titration, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion. Par la suite, ce mélange est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les complexes cationiques d'aluminium en excès sur la surface des particules argileuses.

L'argile intercalée ainsi obtenue symbolisée par montm- $\text{Al}_{13}$  est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à 40 °C.

#### **II.4.3. Préparation des complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP) :**

Le but de cette partie de notre travail est de synthétiser la matrice montmorillonitique mixte à la fois hydrophobe et organophile. La préparation de cette matrice consiste à homogénéiser, grâce à une agitation mécanique, une suspension de complexe montm- $\text{Al}_{13}$  pendant environ une heure que nous titrons, par la suite, par une solution de CTAB avec un débit de 10,5 ml/min (Figure II.1).

A la fin de la titration, nous poursuivons encore l'agitation du mélange pendant environ 3 heures. Le complexe obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif qui apparaît sous forme de mousse.

Le complexe COIAP est préparé selon les conditions suivantes:

- Rapport molaire (montm-Al/CTAB) : 5 mmoles/g
- Concentration massique de la suspension (montm-Al<sub>13</sub>) : 0,5%
- Concentration massique de la solution CTAB : 2 g/L.

Le produit solide ainsi obtenu désigné par montm-Al<sub>13</sub>-CTAB est séché à 40 °C pendant 24 heures.



**Figure II.1** : Photographie montrant la préparation de l'argile pontée montm-Al<sub>13</sub>-CTAB.

#### **II.4.4. Préparation des billes gélifiées poreuses**

Les étapes de préparation sont les suivantes :[24]

- Préparation et homogénéisation d'une solution AS à 2% AS.
- Par la suite, des masses d'argile pontée COIAP et de CaCO<sub>3</sub> en poudres sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale AS. Les mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant une durée d'une heure.

- Des mélanges variés de PVA à 1% sont chauffés à une température de  $80 \pm 2$  °C, sous agitation magnétique. Après 30 min, temps jugé suffisant pour l'obtention d'une solution homogène, toutes les solutions ainsi obtenues sont refroidies à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C) et protégées contre toutes autres perturbations extérieures.
- Aux mélanges d'alginate de sodium AS/argile pontée (AS/ COIAP /CaCO<sub>3</sub>) sous agitation magnétique moyenne d'environ une heure à la température ambiante ( $20 \pm 2$  °C), sont ajoutés goutte à goutte, des solutions de PVA, afin d'éviter la formation d'éventuelles mousses pouvant influencer la densité durant l'élaboration de ces billes composites.
- La formation des billes consiste à introduire ces mélanges, goutte à goutte (débit de  $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M) et d'acide borique (2 % m/v ) sous une faible agitation magnétique.
- Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain constitué d'un mélange de chlorure de calcium et d'acide borique pendant un temps de maturation de 24 heures (temps jugé suffisant pour la gélification totale).
- Dans le cas des billes contenant le CaCO<sub>3</sub>, les solutions de chlorure de calcium et d'acide borique sont remplacées par des solutions de HCl (1 M ; 200 mL) afin de dissoudre les carbonates et de pouvoir créer une structure poreuse dans les différentes billes gélifiées obtenues.
- Les systèmes (billes gélifiées sphériques/liquides) sont soumis à des filtrations sur un Büchner et les billes ainsi obtenues sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de l'acide HCl.

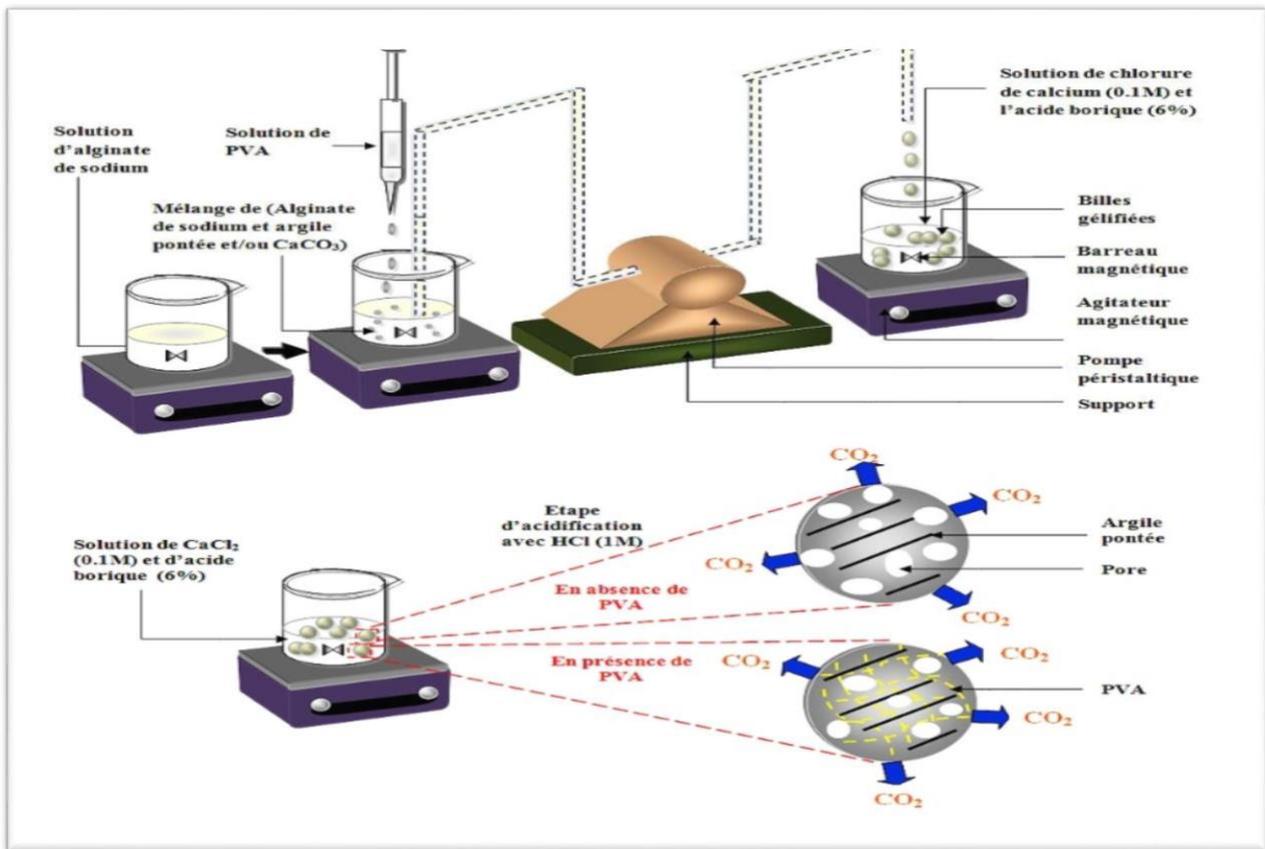
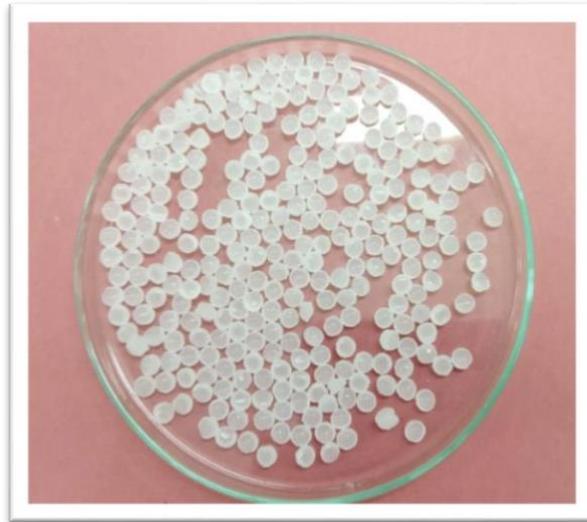


Figure II.2 : Schéma montrant les différentes étapes de préparation des billes gélifiées poreuses.

## II.5. Polyéthylène basse densité radicalaire linéaire (LLDPE)

SABIC LLDPE 118WJ est une résine de polyéthylène linéaire basse densité au butène qui est produite par la société Sabic de l'Arabie Saoudite. Elle est exempt de TNPP et utilisée généralement pour les applications à usage général.

Les billes élaborées à partir de cette résine se caractérisent par une bonne résistance à la perforation et à la traction et de bonnes propriétés de remplissage. La résine contient aussi un additif antidérapant



**Figure II.3 :** Photographie numérique montrant des billes du LLDPE

.Les principales propriétés de ce polymère sont présentées dans le tableau II.1 suivant.

**Tableau II.2.** Propriétés physico-mécaniques du « SABIC LLDPE 118WJ

Propriété	Unité	Valeur	Norme
Densité	g/cm <sup>3</sup>	0.918	ASTM D1505
Indice de fusion (190 °C/2.16 kg)	g/10 min	1	ASTM D1238
Formulation		Agent de glissement Agent anti-blocage	
Résistance aux chocs de dard	g/μm	145	ASTM D1709
Module de sécante à 1%	MPa	220/260(MD/TD)	ASTM D882
- Contrainte de rupture	MPa	40/32(MD/TD)	ASTM D882
- Allongement à la rupture	%	750/800(MD/TD)	ASTM D882
- Contrainte au seuil d'écoulement	MPa	11/12(MD/TD)	ASTM D882
Résistance à la déchirure Elmendorf	g	165/300(MD/TD)	ASTM D1922
Brillance à 60°		60	ASTM D2457
Brume	%	10	ASTM D1003

## II.6. Méthodes de caractérisation des billes gélifiées poreuses

### II.6.1. Mesure de la taille

Les diamètres moyens des billes gélifiées humides ont été estimés à l'aide d'un instrument de pied à coulisse digital (Mitutoyo).

Tous les systèmes étudiés (billes gélifiées/liquide) ont été filtrés sur un filtre Büchner. Toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée.



Figure II.4: Mesure de diamètre par pied à coulisse .

### II.6.2. Mesure de la densité (masse volumique) :

La masse volumique moyenne des billes gélifiées  $\rho_{billes}$  a été déterminée en utilisant des expériences par gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des fioles jaugées.

La procédure consiste à mettre 2 g de billes gélifiées dans chaque fiole jaugée de volume  $V$  (20 mL).

La masse volumique des billes est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_{billes} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{liquide} \quad \text{Eq.2.1.}$$

et

$$\rho_{liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq.2.2.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$M_1$  : Masse de la fiole vide de 20 mL en g.

$M_2$  : Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge en g.  $M_3$  :  
Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes en g.

$M_4$  : Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes en g.

### II.6.3. Mesure de la teneur en eau

Plusieurs pesées sont effectuées pour chaque type de billes gélifiées et séchées préalablement dans une étuve à température constante égale à  $105 \pm 1$  °C. L'évolution de la teneur en eau en fonction du temps est suivie par la variation de la masse des billes à des intervalles de temps différents jusqu'à l'obtention de masses constantes.

La teneur en eau des billes est déterminée selon la formule ci-dessous :

$$Teneur\ en\ eau\ (\%) = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Eq.2.3.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$m_h$  : Masse initiale des billes humides en g.

$m_s$  : Masse finale des billes séchées à  $105 \pm 1$  °C en

g.

### II.6.4. Détermination du pH<sub>pzc</sub> des adsorbants

Les propriétés acido-basiques des billes gélifiées ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [24].

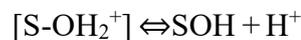
Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (0,01 M) et d'hydroxyde de

sodium NaOH (0,01 M).

La solution à titrer (100 mL d'eau distillée contenant des billes gélifiées) est dosé ensuite par HNO<sub>3</sub> ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI pH-211).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface. Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères:



Avec:

$$K_{a1} = [H^+].[SOH]/[S - OH_2^+] \quad \text{Eq.II.4.}$$

$$K_{a2} = [H^+].[SO^-]/[S - OH] \quad \text{Eq.II.5.}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_{\text{tot}} = [S-OH_2^+] + [S-OH] + [S-O^-] \quad \text{Eq.II.6.}$$

Il est alors possible de déterminer le *pHpzc* qui est le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle.

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad \text{Eq.II.7.}$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface  $Q_s$  :

$$Q_s = \frac{(C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad \text{Eq.2.8.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$Q_s$  : Charge de surface en mol.g<sup>-1</sup>.

$C_a$  : Concentration d'acide ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

$C_b$  : Concentration de base ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

$m$  : Prise d'essai en g.

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q_s = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad \text{Eq.2.9.}$$

$$Q_s = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad \text{Eq.2.10.}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH [24].

## **II.6.5. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque JASKO (série : IRTF-4100), piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage balayée est de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

La préparation des échantillons consiste à mélanger des masses de billes gélifiées séchées initialement à  $50 \pm 1$  °C pendant 48 heures et finement broyées avec des poudres de KBr pur séchées préalablement à  $105 \pm 1$  °C.

Les mélanges résultants (rapport KBr/billes gélifiées séchées de 1-2 % en poids) sont broyés, transférés dans des moules à pastilles puis soumis à une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes à température ambiante  $20 \pm 2$  °C.

Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, transparentes et donc facilement analysables par l'analyse IRTF (le spectrophotomètre IRTF utilisé est présenté en Annexe A).

## **II.6.6. Méthode d'analyse thermique DSC**

L'analyse thermique a été réalisée à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC3-Metler, Toledo). Pendant les mesures des échantillons, l'azote a été purgé dans le four à un débit de 50 ml/min. L'échantillon de LLDPE a été chauffés à 200 °C à une vitesse de 20 °C/min, pendant une période de 5 min pour éliminer l'historique thermique précédent [12], puis refroidis à une vitesse de 40 °C/min jusqu'à 0 °C. Enfin, les échantillons ont été réchauffés à une vitesse de 20 °C/min jusqu'à 200 °C (second balayage).

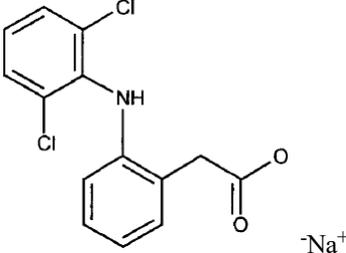
## **II.7. Processus d'adsorption en systèmes discontinus**

### **II.7.1. Adsorption du diclofénac**

Dans cette étude, l'efficacité des billes gélifiées humides est réalisée à travers les différents

tests préliminaires d'adsorption du diclofénac choisi en tant que polluant modèle susceptible de polluer les eaux.

**Tableau II.3 :** Propriétés physicochimiques du diclofenac sodique [64]

<b>DCI</b>	<b>Diclofénac de sodium</b>
IUPAC	[2-[(2,6-dichlorophényl)amino]phényl] acétate de sodium.
<b>Formule chimique brute</b>	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
pKa	4,0 ± 0,2 à 25°C dans l'eau
<b>Formule chimique développée</b>	
<b>Masse molaire :</b>	318,1 g /mole
<b>Point de fusion</b>	280°C, avec décomposition
<b>Solubilité pour une température de 15 à 25°C</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facilement soluble dans le méthanol (1 à 10 mL / 1g du Diclofénac)</li> <li>• Soluble dans l'éthanol à 96% (10 à 30 mL / 1g du Diclofénac)</li> <li>• Assez soluble dans l'eau (30 à 100 mL / 1g du Diclofénac)</li> <li>• Peu soluble dans l'acétone (100 à 1000 ml / 1g du Diclofénac)</li> </ul>
<b>Aspect</b>	Poudre cristalline, blanche ou faiblement jaunâtre, faiblement hygroscopique.

## II.8. Balayage :

Le balayage est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde ( $\lambda$ ), caractéristique du diclofénac.

Il représente l'évolution de la densité optique (absorbance) en fonction de la longueur d'onde.

Le balayage est effectué entre 200 et 400 nm, grâce à un spectrophotomètre de type Shimadzu 1240 UV-Vis.

## **II.9. Courbe d'étalonnage :**

La courbe d'étalonnage a été établit en variant la concentration du diclofénac de 5 à 30 mg L<sup>-1</sup>.

Le dosage du DCF a été effectué à  $\lambda = 276$  nm. L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration

## **II.10. Principaux facteurs influençant l'adsorption**

### **II.10.1 . Cinétiques d'adsorption de diclofénac sur les deux types d'adsorbant**

En systèmes discontinus, les cinétiques d'adsorption permettent, non seulement, d'évaluer les temps de pseudo-équilibre, mais aussi, les capacités de rétention de diclofénac par chaque type d'adsorbant (billes gélifiées argileuses poreuses ou pastilles LLDPE).

Cette étude cinétique est effectuée de la manière suivante :

Dans une série de flacons (capacité : 250 mL) en verre sombres fermés sont introduites des masses identiques ( $m = 0,1$  mg) d'adsorbant (billes gélifiées argileuses poreuses ou pastilles LLDPE) auxquelles sont ajoutés séparément des volumes identiques ( $V = 100$  mL) de la solution de diclofinac de concentration initiale ( $C_0$ ).

Le pH du milieu de tous les échantillons est contrôlé durant toute la durée de l'opération.

L'ensemble (Echantillons/Table oscillante Ikalabortechnik KS 501) est soumis à des agitations de 170 tr/min (tour par minute) à la température ambiante ( $20 \pm 2$  °C).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps allant de 0 à 24 heures de contact. Les solutions de diclofinac ainsi obtenues après séparation des mélanges (billes /solution diclofinac) sont analysées directement par spectrophotomètre UV- Visible à la longueur d'onde appropriée.

### **II.10.2. Effet du pH de la solution**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que celle de l'adsorbat.

La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, toute étude relative à l'optimisation de la capacité d'adsorption doit prendre en considération le comportement de l'adsorbat en fonction du pH.

Dans la présente étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de diclofinac sur les pastilles de LLDPE.

L'étude a été effectuée pour une concentration initiale de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  et avec un temps de contact de 24h.

L'acidification et la basification du milieu a été réalisée en y additionnant soient quelques gouttes de HCl (0,1 M) soient quelques gouttes de NaOH (0,1 M).

### **II.10.3. Effet de la concentration initiale de la solution**

Dans le but de vérifier l'efficacité de envers les molécules de diclofénac en solutions peu ou fortement concentrées, nous avons varié la concentration initiale et travaillé sur des pastilles en polyéthylène. Ainsi donc, cette étude a été effectuée en examinant l'effet de la concentration allant de 5 à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **II.10.4. Effet de la masse**

Dans une série de flacons, des mélanges (pastilles de LLDPE , solutions diclofénac) avec des masses sorbantes différentes allant de 0,0125 jusqu'à 0,1 g sont soumis aux mêmes conditions d'agitation tour par minute (tr/min) pendant un temps de contact de 24 heures.

## II.11. Isothermes d'adsorption

Pour les deux type d'adsorbant, l'adsorption est réalisée en réacteur discontinu. Le procédé consiste à mélanger, dans une série de petits flacons en verre sombre de 250 mL, des volumes différentes de solution micropolluante, variant de 5, 16, 25 , 40 mg.L<sup>-1</sup> avec des mêmes masses 0,1 g d'adsorbant. Ces flacons fermés sont placés sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale réglée à 170 tr/min pendant un temps de contact moyen de 24 h.

Après 24 h d'agitation, les différentes mélanges étudiées ont été soumises à des séparations (solide/liquide) par filtration simple sur papier filtre.

Les filtrats des différentes solutions utilisées sont analysés dans les mêmes conditions par spectrophotométrie UV-Visible à la même longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$ .



**Figure II.5.** Photographie numérique montrant le test de adsorption en mode batch

## II.12. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées exprimées en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.II.10.}$$

De même, les rendements d'élimination de diclofénac sont déterminés selon l'expression :

$$E_r = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.II.11.}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : Quantité de polluant diclofénac à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant en  $\text{mg.g}^{-1}$ .

e

C : Concentration initiale de la solution en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

0

C : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

V : Volume de l'adsorbat en L.

m : Masse de l'adsorbant en g.

$E_r$  : Rendement d'élimination de diclofénac en %.

La cinétique d'adsorption du diclofénac est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_t = f(t) \quad \text{Eq.II.12.}$$

Où  $Q_t$  représente la quantité de polluant diclofénac à l'instant t par unité de masse d'adsorbant en  $\text{mg.g}^{-1}$ .

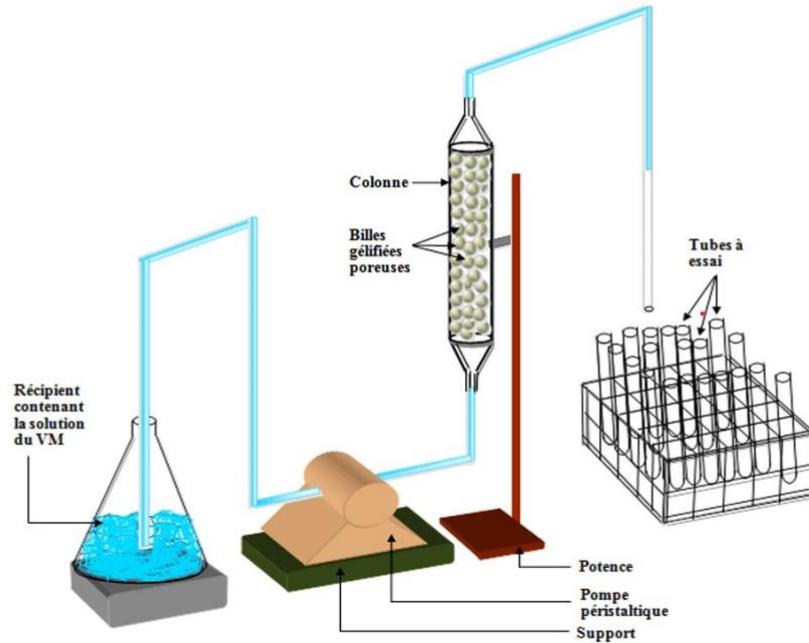
L'isotherme d'adsorption du diclofénac à l'équilibre est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_e = f(C_e) \quad \text{Eq.II.13.}$$

## II.13. Processus d'adsorption dynamique en réacteur continu

Dans le cas de l'adsorption sur lit fixe à base de billes gélifiées argileuses poreuses ou pastilles de LLDPE au travers duquel passe la solution de diclofénac à une concentration donnée, l'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation.

Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée.



**Figure II.6** : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique [24].

### II.13.1. Protocole expérimental

Les essais de l'adsorption dynamique en lit fixe ont été réalisés sur une colonne en verre (diamètre intérieur = 2 cm ; longueur = 20 cm).

La procédure suivie consiste à effectuer successivement les opérations suivantes :

- Remplissage de la colonne par l'adsorbant (billes gélifiées poreuses ou pastilles PE).
  - Introduction par écoulement ascendant de l'eau distillée dans la colonne contenant l'adsorbant (des billes gélifiées argileuses poreuses ou pastilles LLDPE) de manière à effectuer un lavage initial de ces billes ou pastilles et de chasser les éventuelles

bulles d'air piégées dans le lit.

- Réglage des débits d'alimentation allant de  $10 \text{ mL.h}^{-1}$ . Ce dernier doit être maintenu constant pendant toute la durée de l'opération d'écoulement à l'aide d'une pompe péristaltique à vitesses de rotation variables.
- Alimentation du lit par ascension d'une solution synthétique de diclofénac de concentration initiale connue  $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique.
- Collecte des échantillons périodiquement à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analyse par la spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$ ).

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

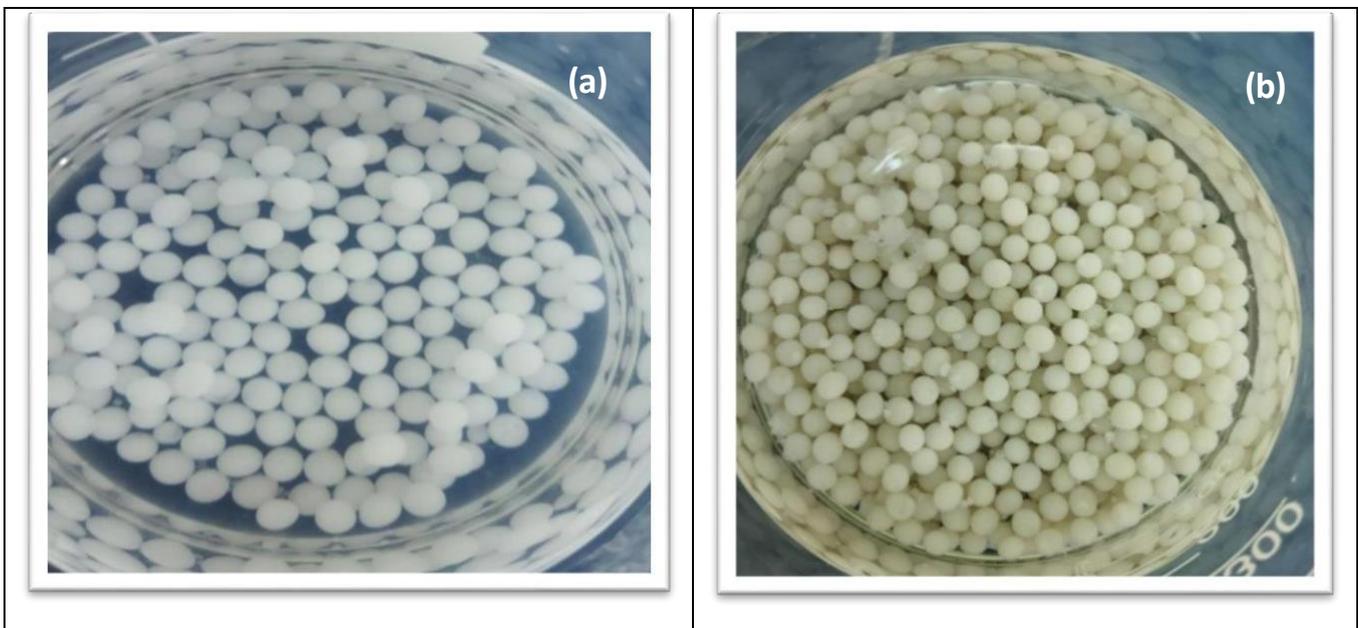
Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation des différentes billes gélifiées préparées et des pastilles de LLDPE
- Etude de l'adsorption du diclofénac sur les billes gélifiées et les pastilles de polyéthylène LLDPE dans les systèmes suivants :
  - Mode discontinu (Cinétiques, Isothermes, Modélisation)
  - Mode continu sur lit fixe (Courbes de percée, Modélisation)

#### III.1. Caractérisation des billes gélifiées argileuses poreuses

##### III.1.1. Résultats de préparation des billes gélifiées

L'objectif initial de cette présente étude est de préparer une nouvelle classe des billes gélifiées à base d'argile pontée mixte Montm-Al<sub>13</sub>-CTAB.



**Figure III.1:** Photographies numériques montrant les billes gélifiées argileuses humides a) sans argile b) avec argile pontée.

L'examen de ces photos montre que les billes résultantes sont sphériques et de taille millimétriques et elles possèdent une couleur blanc jaunâtres (Figure III.1 b) qui confirme la bonne encapsulation et la bonne distribution et homogénéisation de l'argile pontée mixte Montm-Al<sub>13</sub>-CTAB dans le gel d'alginate et du PVA.

Les billes gélifiées présentées dans la Figure III.a sont blanche à cause de la présence de CaCO<sub>3</sub> sans argile.

### III.1.2. Résultats de la taille des billes gélifiées humides et séchées :

Pour la formulation des billes argileuses, les valeurs adoptées correspondent aux moyennes obtenues sur des lots de 10 billes gélifiées. Les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau III.1 suivant :

**Tableau III.1.** Taille des billes gélifiées humides et séchées

	<b>Billes gélifiées sèches</b> (mm)	<b>Billes gélifiées poreuses humides</b> (mm)
<b>F1</b>	1,15	3.26
<b>F2</b>	1,84	3.49
<b>F3</b>	1,06	2.57
<b>F4</b>	1,11	2.78
<b>F5</b>	1,52	2.66
<b>F6</b>	1,53	2.43
<b>F7</b>	1,55	2.42
<b>F8</b>	1,47	2.88
<b>F9</b>	1,12	3.33
<b>F10</b>	1,32	3.10

L'examen de ces résultats montre que la taille des billes humides varie de 2,49 à 3,49 mm alors que celles des billes séchées est comprise entre 1,06 et 1,84 mm.

### III.1.3. Résultats de la densité des billes

La valeur de la densité des billes gélifiées élaborées a été calculée et la variation des masses obtenues pour chaque étape de méthode par pesée est présentée dans le Tableau III.2 suivant.

**Tableau III.2.** Résultats de la densité des billes gélifiées humides

<b>Echantillons</b>	<b>m1</b>	<b>m2</b>	<b>m3</b>	<b>m4</b>	<b>Densité</b>
<b>F1</b>	17.3979	42.3799	45.8850	42.4834	1.0304

Ce tableau montre clairement que la densité des billes gélifiées argileuses poreuses est supérieure à celle de l'eau, ce qui entraîne sa décantation en milieu aqueux.

### III.1.4. Résultats de la teneur en eau des billes gélifiées :

Les billes humides ont été séchées avec du papier absorbant afin d'éliminer l'excès en eau et pesées ( $m_h$ ), avant d'être séchées dans une étuve à 105 °C.

**Tableau III.3.** Résultats de la teneur en eau des billes gélifiées humides

t	Initial	30min	2h30	3h	12h
m (g)	4.0040	0.1470	0.1461	0.1440	0.1433

Le Taux d'Humidité (TH) est déterminé selon la formule ci-dessous :

$$\text{TH (\%)} = \frac{4.0040 - 0.1433}{4.0040} \times 100 = 96.42\% \quad \text{Eq.III.1}$$

Concernant le taux d'humidité une valeur de 96,42% pour les billes gélifiées humides est obtenue. Ceci indique que ces billes contenant une quantité importante d'eau.

### III.1.5. Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc) :

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre.

Dans notre cas, la connaissance du pH<sub>pzc</sub> des billes gélifiées poreuses permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques. Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à tracer la courbe  $Q_s = f(\text{pH})$  puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité  $Q_s$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) est nulle ( $Q_s = 0$ ).

Le point d'intersection avec l'axe  $Q_s = 0$  indique le point de charge nulle, qui dans notre cas est déterminé à  $\text{pH} = 7$  [24].

A ce pH, la surface de l'argile est électriquement neutre, ce qui signifie que les charges positives et négatives à la surface sont équilibrées.

Cette valeur est caractéristique des matériaux argileux naturels, reflétant la présence de groupes fonctionnels amphotères capables de s'ioniser en fonction du pH du milieu. En dessous de pH 7, la surface devient

globalement positive, favorisant l'adsorption d'anions. Au-dessus de cette valeur, elle devient négative, ce qui favorise plutôt l'adsorption de cations.

### III.1.6. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Figure III.2 présente le spectre IRTF de la bille gélifiée argileuses séchées.

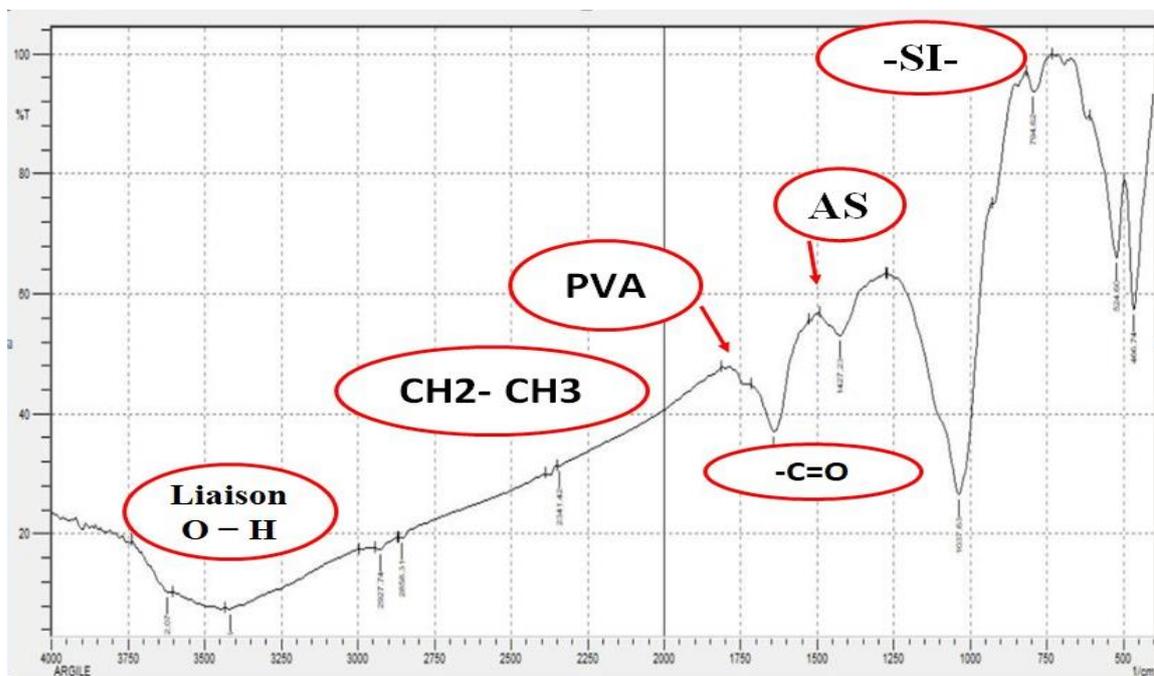


Figure III.2. Spectre IRTF des billes gélifiées argileuses séchées.

Sur le plan des groupements fonctionnels, les billes gélifiées argileuses présentent des groupes hydroxyle (OH) sur leur surface, ce qui leur confère des propriétés d'échange d'ions et d'adsorption.

Les principaux groupements fonctionnels sont :

- Les bandes O-H :

Les pics à environ 3650 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IRTF de la montmorillonite sont attribués aux groupes OH coordonnés avec les cations octaédriques, y compris les OH liés aux cations  $\text{Al}^{3+}$ .

- Bandes Si-O :

Les vibrations Si-O sont caractéristiques des couches tétraédriques des minéraux argileux et peuvent être utilisées pour identifier les différents types de minéraux [24].

- Bandes d'eau :

Les pics d'absorption de l'eau liée peuvent indiquer le degré d'hydratation de l'argile vers 1 600  $\text{cm}^{-1}$  [24].

## III.2. Caractérisation des pastilles LLDPE

### III. 2.1. Résultats de la taille des pastilles de polyéthylène

Le Tableau III.4 présente les tailles des 10 pastilles de polyéthylène.

**Tableau III.4** : Tailles des pastilles de polyéthylène

<b>Echantillon</b>	<b>Taille PE</b> [mm]
F1	2.97
F2	3.10
F3	3.36
F4	3.41
F5	3.29
F6	3.34
F7	3.22
F8	3.15
F9	3.61
F10	3.19

L'examen de ces valeurs montre que la taille des pastilles de LLDPE « Polyéthylène Basse Densité Linéaire », varie entre 2.97 et 3.61 mm.

Les pastilles de LLDPE commercial ont un diamètre plus ou moins homogène. Ce diamètre permet leur utilisation en adsorption en mode dynamique.

### III. 2.2. Mesure de la densité des pastilles LLDPE

Le Tableau III.5 présente la densité des pastilles LLDPE.

**Tableau III.5.** Densité des pastilles.

<b>Echantillons</b>	<b>m1</b>	<b>m2</b>	<b>m3</b>	<b>m4</b>	<b>Densité</b>
<b>F2</b>	17.3420	42.3638	45.1296	42.4885	1.04812

Il apparaît clairement que la densité des pastilles de polyéthylène est supérieure à celle de l'eau, ce qui

entraîne sa décantation en milieu aqueux.

Les valeurs trouvées sont supérieures à celles citées dans la littérature. La densité des pastilles de LLDPE (polyéthylène basse densité linéaire) se situe généralement entre 0,915 et 0,940 g/cm<sup>3</sup>. Cette différence de valeur est liée directement à la méthode de mesure de la densité (méthode gravimétrique).

En effet, la méthode gravimétrique, qui consiste à déterminer la densité en pesant un échantillon et en mesurant son volume, peut être influencée par des facteurs tels que la porosité de l'échantillon ou la présence de bulles d'air. Par conséquent, une densité mesurée plus élevée pourrait indiquer une plus grande compacité ou une absence de porosité dans les pastilles testées.

### **III.2.3. Propriétés acido-basiques de surface (pH<sub>pzc</sub>)**

La Figure III.3 présente les résultats de l'évolution de Q<sub>s</sub> en fonction du pH .

**Figure III.3** Evolution de la quantité adsorbée de protons (Q<sub>s</sub>) en fonction du pH de pastilles de LLDPE.

La détermination du point de charge zéro (pH<sub>pzc</sub>) du polyéthylène (LLDPE) a été réalisée afin de mieux comprendre le comportement de surface de ce matériau en fonction du pH.

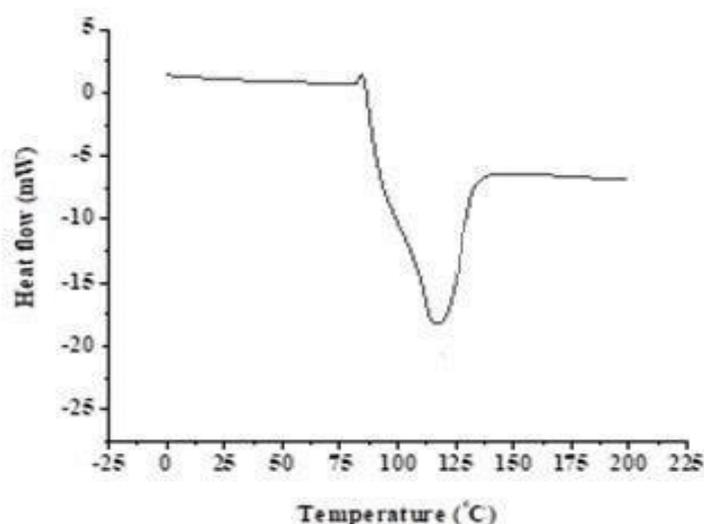
Les résultats expérimentaux ont montré que la valeur du pH<sub>pzc</sub> est d'environ 6,8, comme indiqué par l'intersection de la courbe Q<sub>s</sub> avec l'axe horizontal (Q<sub>s</sub> = 0).

Cette valeur signifie que la surface du PE est globalement chargée positivement à des pH inférieurs à 6,8, et devient négativement chargée lorsque le pH dépasse cette valeur. La proximité du  $pH_{pzc}$  avec la neutralité reflète la nature faiblement fonctionnalisée du polyéthylène, qui contient peu de groupes ionisables.

Cette information est essentielle pour prévoir les interactions électrostatiques entre le PE et les espèces ioniques en solution, notamment dans les applications environnementales comme l'adsorption de polluants.

### III. 2.4. Résultats de l'analyse thermique DSC

La Figure III.4 présente le thermogramme de l'échantillon de LLDPE.



**Figure III.4 :** Thermogramme de l'échantillon de LLDPE.

L'examen de ce thermogramme de l'échantillon de LLDPE montre de façon claire le pic endothermique de fusion principal à environ 118 °C.

Le LLDPE (Linéaire Basse Densité Polyéthylène) est un polymère semi-cristallin, ce qui signifie qu'il contient à la fois des régions amorphes et des régions cristallines.

Un pic endothermique, comme celui observé dans la figure III.4, indique une absorption d'énergie par l'échantillon, généralement associée à la fusion de la phase cristalline.

### III.3. Résultats d'adsorption de diclofénac en batch

Une série de tests d'adsorption du diclofénac, en mode discontinu, sur les billes gélifiées argileuses poreuses et PE, a été effectuée afin de sélectionner le temps d'équilibre et le modèle le plus adéquat.

#### III.3.1. Courbe d'étalonnage du diclofénac

##### a) Longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ )

La Figure III.5 présente le spectre d'absorption du diclofénac en solution aqueuse qui montre la longueur d'onde maximale du  $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$ .



Figure III.5: Spectre UV de diclofénac

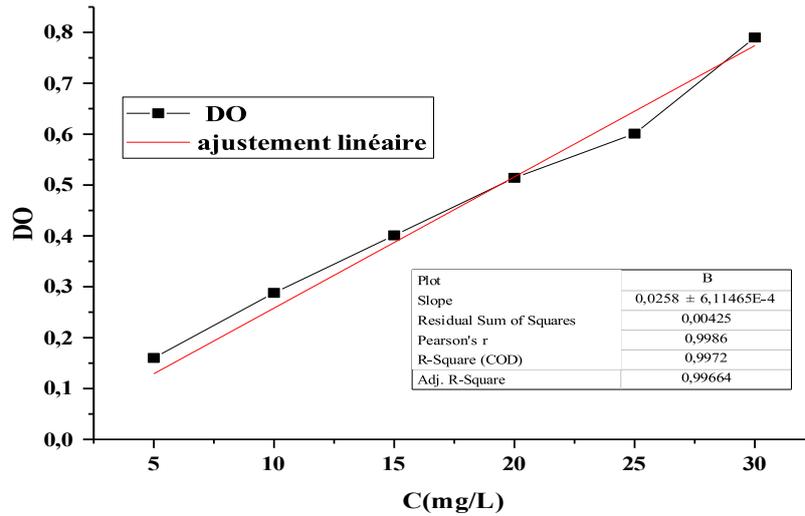
##### b) Courbe d'étalonnage

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage de diclofénac consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration  $C_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ .

À partir de cette solution, nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées (allant de 5 à 30 mg/L) au pH constant qui est égale à 3,5 à température ambiante  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Toutes les solutions préparées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale de  $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$ .

Figure III.6 présente la courbe d'étalonnage et l'absorbance en fonction de la concentration des solutions filles pour le colorant diclofénac :



**Figure III.6:** Courbe d'étalonnage du diclofénac.

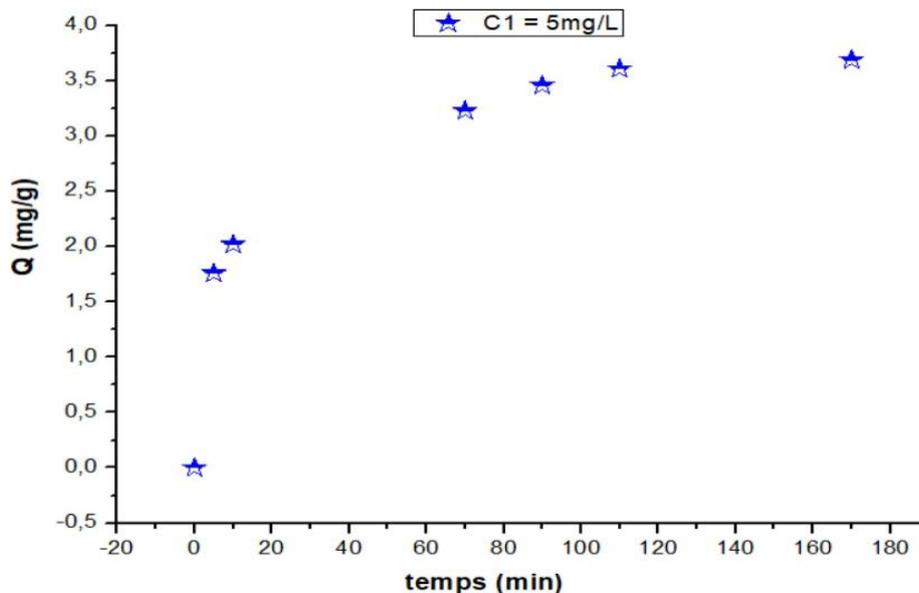
L'équation de la droite linéaire donnant l'absorbance en fonction de la concentration des étalons du diclofénac est :  $Abs = 0.0258 C$

Avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.997$ . La grande valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.997$ ) indique que la courbe a une forte corrélation linéaire.

### III.3.2. Résultats d'adsorption pour des billes gélifiées argileuses et poreuses

#### III.3.2.1. Cinétiques d'adsorption pour des billes

La Figure III.7 présente la cinétique d'adsorption du diclofénac sur les billes gélifiées argileuses poreuses en fonction du temps.



**Figure III.7:** Cinétique d'adsorption du diclofénac sur les billes à base d'argiles pontées.

La courbe de cinétique d'adsorption montre une phase initiale d'augmentation rapide, suivie d'un ralentissement. Plus précisément, l'adsorption augmente rapidement pendant les premières 2 heures, atteignant environ 3,6 mg/g, puis le taux d'adsorption stabilise jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint, indiquant un équilibre.

- **Phase initiale (0 à 2h) :**

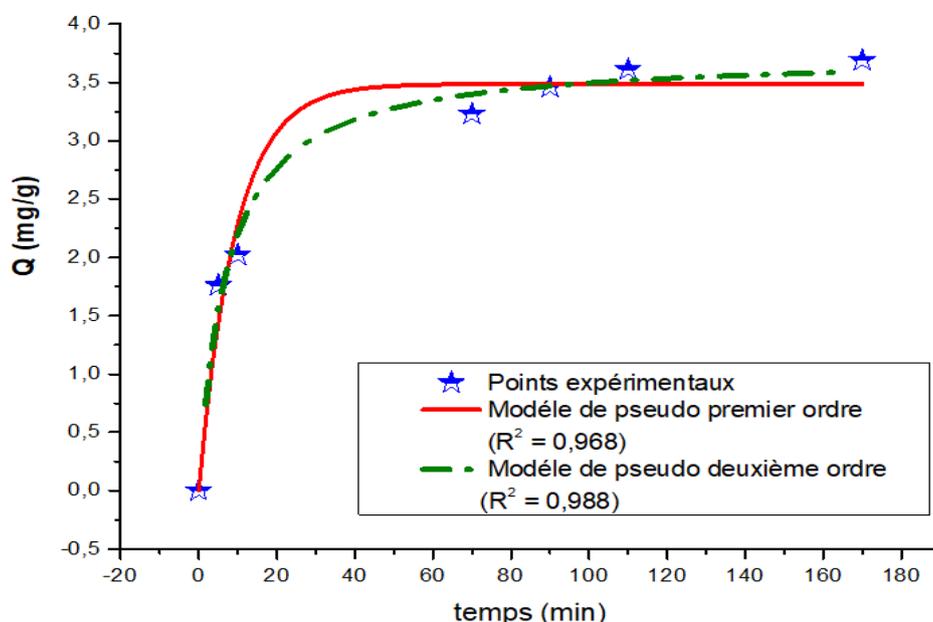
Au début de l'expérience, il y a beaucoup de sites disponibles sur la surface de l'adsorbant (billes gélifiées argileuses poreuses). Les molécules d'adsorbat de diclofenac se fixent rapidement sur ces sites, ce qui entraîne une forte augmentation de la quantité adsorbée.

- **Plateau (> 2h) :**

Lorsque tous les sites disponibles sont occupés, l'adsorption atteint son maximum et le taux devient négligeable. On atteint alors un état d'équilibre où le taux d'adsorption est égal au taux de désorption (les molécules quittent la surface aussi vite qu'elles y arrivent).

### III.3.2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption de diclofenac sur billes gélifiées poreuses argileuses

La Figure III.8 ci-dessous illustre la modélisation des cinétiques d'adsorption du diclofenac sur un adsorbant de type billes gélifiées argileuses poreuses, en se basant sur deux modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier ordre (PPO) et le modèle de pseudo-deuxième ordre (PDO).



**Figure III.8:** Modélisation des cinétiques d'adsorption de diclofenac sur adsorbant « Billes gélifiées argileuses poreuses » selon modèle de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Conditions :  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ,  $\text{pH} = 3,5$  , agitation = 170 tr/min.

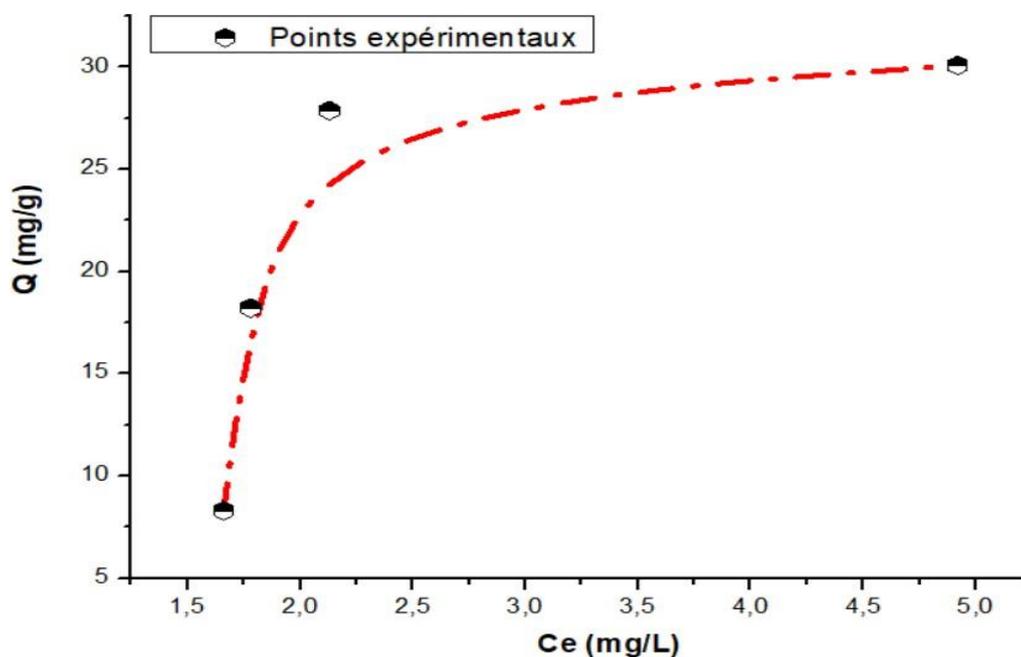
Les courbes théoriques ont été ajustées par régressions non linéaires à l'aide du logiciel Origin. On observe sur la Figure III.8 une augmentation rapide de la quantité adsorbée (mg/g) durant les premières minutes, indiquant une forte affinité initiale entre le diclofénac et l'adsorbant. Cela est dû à la disponibilité élevée des sites actifs à la surface du matériau.

Après environ 2h, la courbe atteint un plateau, traduisant un état d'équilibre où les sites actifs sont presque tous occupés. Le modèle de pseudo- deuxième ordre fournit un ajustement très satisfaisant aux données expérimentales, avec un coefficient de corrélation, légèrement supérieur à celui du modèle de pseudo- premier ordre.

Ce résultat suggère que le modèle de pseudo- deuxième ordre suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle aux sites libres sur l'adsorbant. Il est souvent utilisé pour décrire la chimisorption, mais il peut également être appliqué à la physisorption lorsque la diffusion est le facteur limitant. Ces observations sont cohérentes avec plusieurs travaux de la littérature, qui indiquent que le modèle de pseudo- deuxième ordre est souvent plus adapté aux systèmes d'adsorption rapide sur des matériaux poreux [24].

### III.3.2.3. Isotherme d'adsorption pour des billes gélifiées argileuses et poreuses

La Figure III.9 ci-après présente l'isotherme de diclofenac sur les billes gélifiées argileuses poreuses.



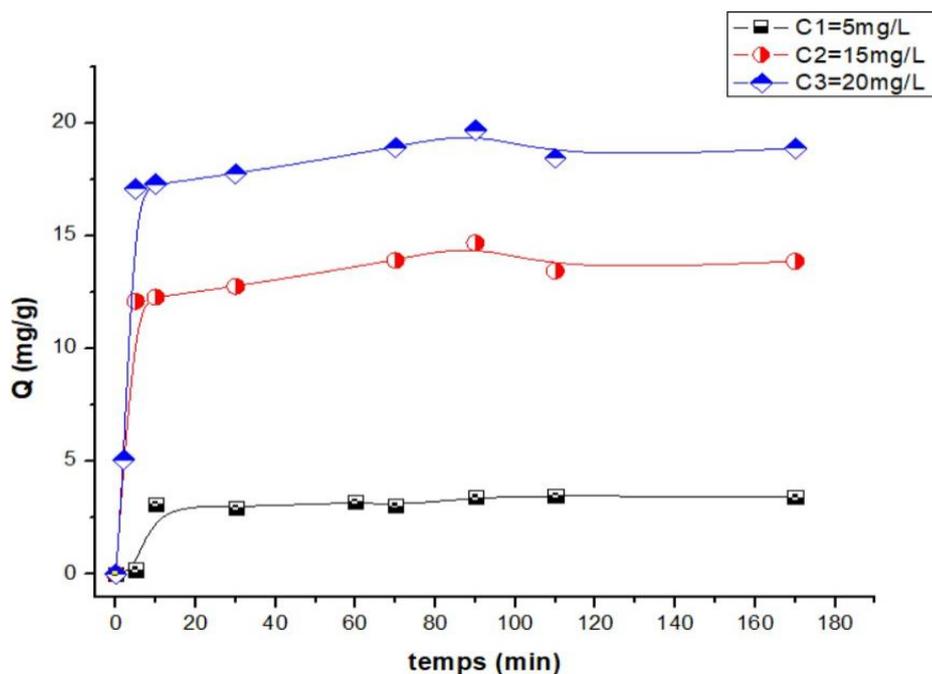
**Figure III.9:** Isotherme de diclofenac sur adsorbant « billes gélifiées argileuses poreuses ».

Conditions :  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ , agitation = 170 tr/min.

L'isotherme montre que l'adsorption est intense pour atteindre une quantité adsorbée de l'ordre de  $30 \text{ mg g}^{-1}$  pour une concentration d'équilibre de  $1,8 \text{ mgL}^{-1}$  puis elle se stabilise indiquant ainsi la formation de la monocouche.

### III.3.3. Résultats d'adsorption sur les pastilles LLDPE

#### III.3.3.1. Cinétiques d'adsorption du diclofénac et Effet de concentration initiale



**Figure III.10** : Cinétique et Effet de concentrations initiales en systèmes monocomposés simples sur les pastilles LLDPE.

Conditions opératoires : agitation = 170 tr/min , pH =3,5, T=20 C°

La cinétique d'adsorption, qui décrit le processus d'accumulation d'une substance à la surface d'un solide, présente généralement deux phases distinctes. La première est une phase rapide, caractérisée par une adsorption intense (60min), suivie d'une deuxième phase (de 60 min jusqu'à 170min). Le processus d'adsorption s'arrête lorsque l'équilibre est atteint. À ce stade, la quantité d'adsorbé sur la surface du solide reste constante, car le taux d'adsorption est égal au taux de désorption (c'est-à-dire le retrait des molécules adsorbées de la surface).

Afin de connaître l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de diclofenac, nous avons varié la concentration initiale  $C_0$  de 5 ; 15 et 20 mg/L tout en fixant la quantité introduite des pastilles de LLDPE (Figure III.10).

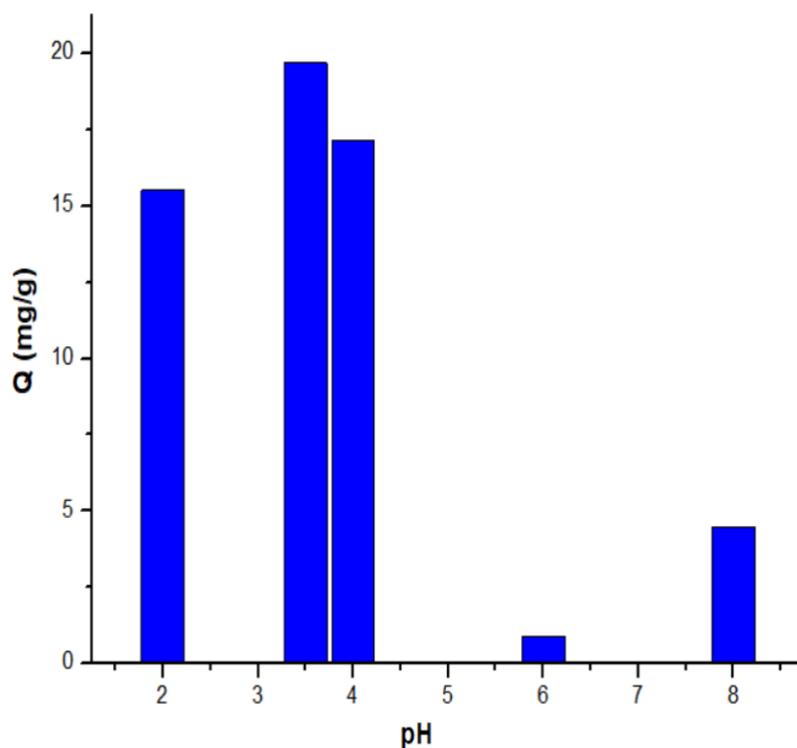
De façon générale, ces résultats montrent qu'une augmentation de la concentration de 5 à 20 mg/L entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption.

Cette dernière pourrait être attribuée au rapport entre les sites actifs d'adsorption disponibles sur les pastilles de polyéthylène et au nombre initial de molécules de diclofenac présent en solution aqueuse.

### III.3.3.2. Effet du pH

Nous avons représenté sur la Figure III.11, l'histogramme qui donne la variation de la quantité adsorbé de diclofenac  $Q$  en fonction du pH pour l'échantillon d'adsorbant pastilles de LLDPE .

Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium. La concentration initiale de l'adsorbat (diclofenac) est de 5 mg/L et le temps de contact est de 24 heures.



**Figure III.11** : Effet de pH sur la quantité adsorbé de diclofenac sur les pastilles LLDPE.

L'effet du pH sur l'adsorption du diclofenac est significatif et dépend de la nature de l'adsorbant. En général, l'adsorption du diclofenac diminue lorsque le pH augmente, surtout au-dessus de 7. Cela est dû à la charge du diclofenac, qui est plus susceptible d'être adsorbé dans des conditions acides où il est protoné, et moins

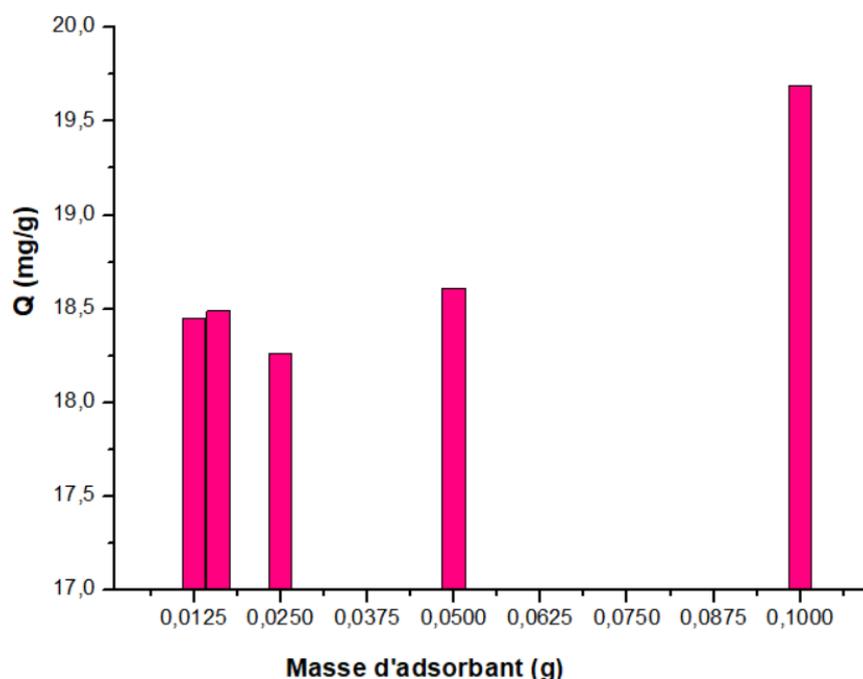
adsorbable dans des conditions basiques où il est sous forme d'anion. Dans des  $pH < p_{Hpzc}$  notre adsorbant « pastilles de LLDPE » est chargé positivement.

Dans notre étude, les résultats obtenus montrent que l'adsorption du diclofénac est plus élevée dans des milieux acides et le pH optimal est de 3,5.

### III.3.3.3. Effet de la masse

Nous avons représenté sur la Figure III.12, l'histogramme qui donne la variation de la quantité adsorbée de diclofénac  $Q$  en fonction du  $m$  pour l'échantillon d'adsorbant pastilles de LLDPE .

La concentration initiale de l'adsorbé (diclofénac) est de 5 mg/L et le temps de contact est de 24 heures

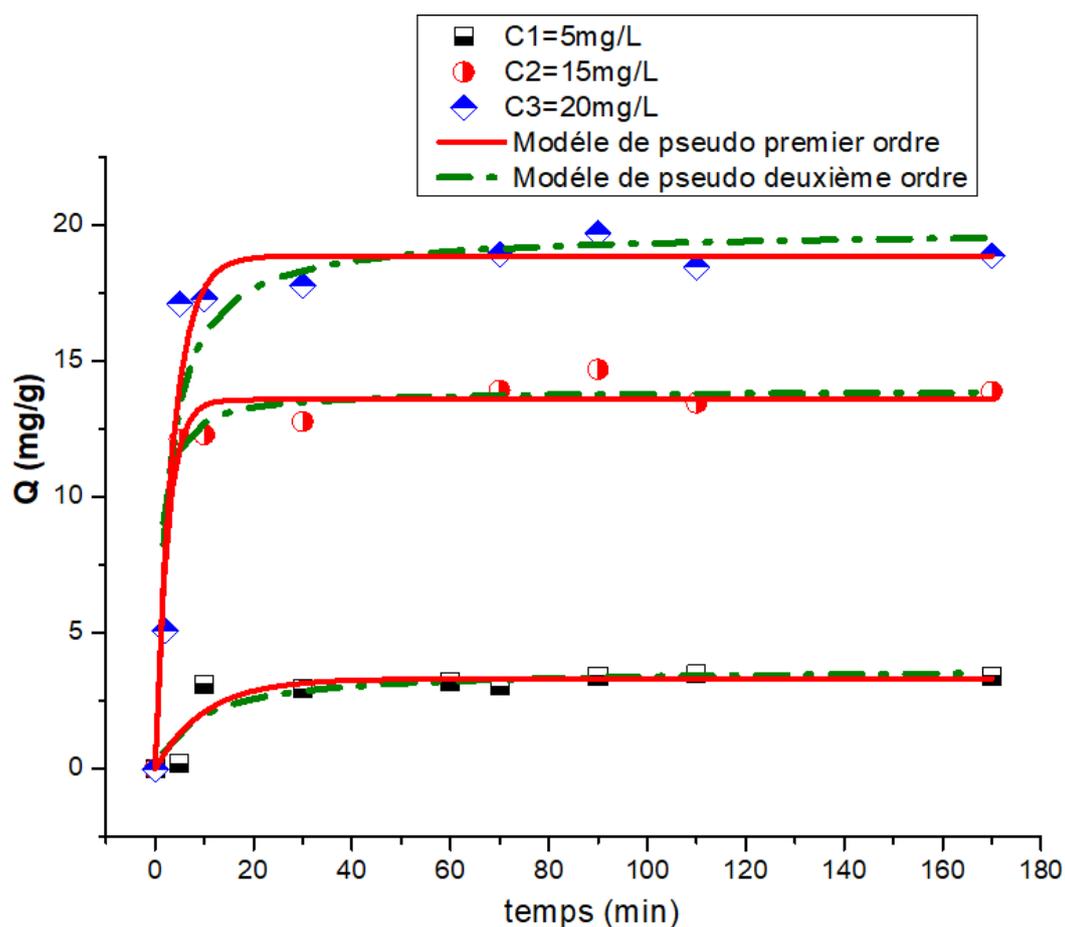


**Figure III.12 :** Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée de diclofénac sur les pastilles LLDPE.

Pour l'adsorption du diclofénac, la quantité adsorbée est généralement maximale pour une masse d'adsorbant d'environ 0,1g. une augmentation de la masse d'adsorbant au-delà de 0,1g ne conduira pas nécessairement à une adsorption plus importante du diclofénac. Il est possible qu'un excès d'adsorbant sature les sites d'adsorption disponibles, et que l'ajout de plus d'adsorbant n'améliore pas davantage le processus d'adsorption.

### III.3.3.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption de diclofenac sur les pastilles LLDPE

Les résultats de la modélisation des cinétiques d'adsorption du diclofenac sur les pastilles LLDPE sont exploités sous forme de courbes dans la Figure III.13 Et dans le Tableau III.6.



**Figure III.13 :** Modélisation des cinétiques d'adsorption selon modèle de pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre sur adsorbant « pastilles LLDPE».

**Tableau III.6 :** Paramètres de modèle pseudo-premier et deuxième ordre pour l'adsorption de diclofenac.

diclofenac							
		1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>eme</sup> ordre		
Ech	Qexp (mg.g <sup>-1</sup> )	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	K1 (min <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	K2 (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
C1	3,49	3,31	0,101	0,821	3,69	0,031	0,870
C2	13,88	13,57	0,409	0,975	13,90	0,078	0,986
C3	18,45	18,85	0,278	0,944	19,78	0,020	0,958

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après le Tableau III.6, nous observons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui de pseudo- deuxième -ordre ( $R_2^2 \approx 1$ ) et ( $R_2^2 > R_1^2$ ), qui décrit mieux le processus d'adsorption de diclofenac sur les pastilles PE étudiées.

### III.3.3.5. Isothermes d'adsorption pour les pastilles LLDPE

L'isotherme d'adsorption du diclofénac sur PE est présentée dans la Figure III.14 ci-après.

L'examen de cette courbe montre que l'allure est sous forme L selon la classification de Gille et les valeurs des parametres obtenu sont :

#### Langmuir

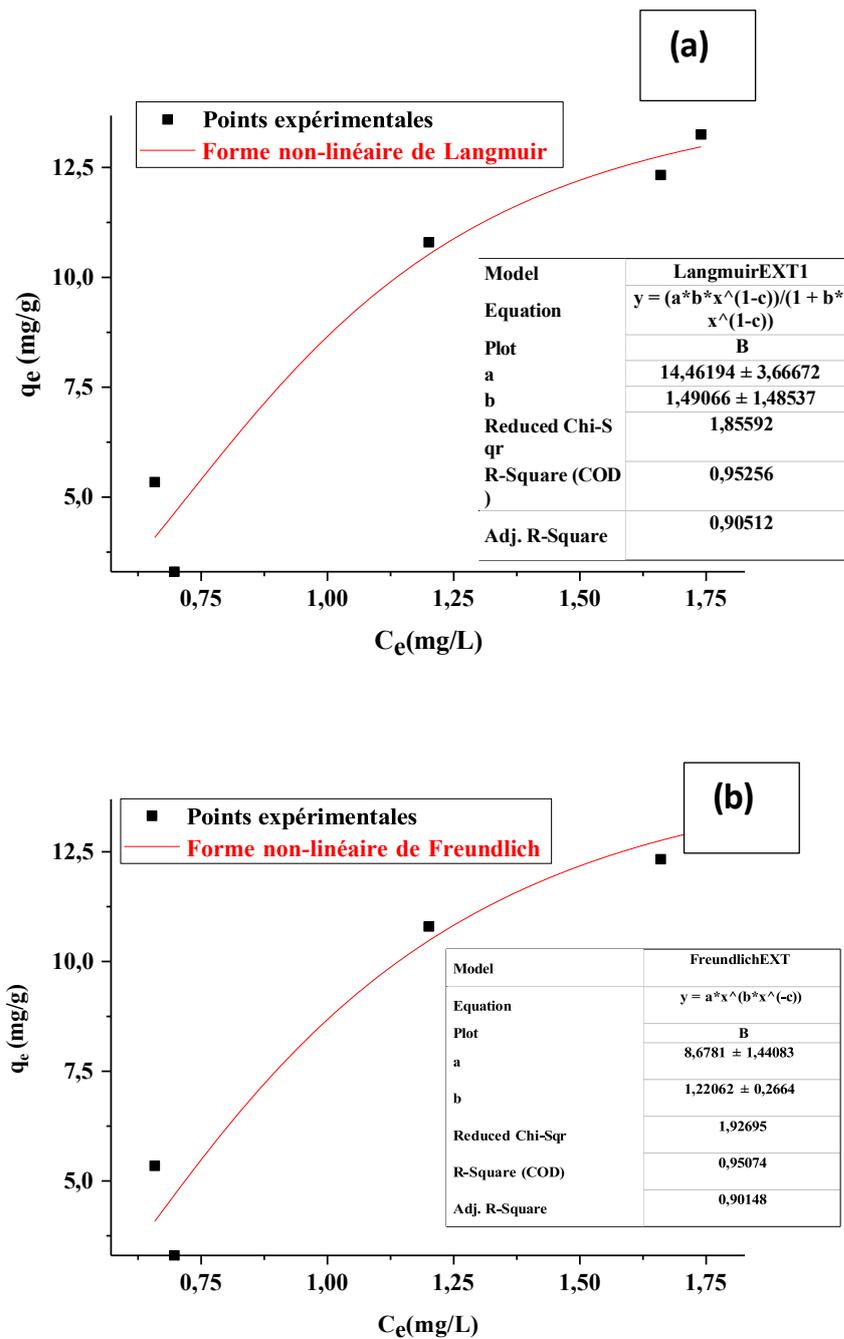
$$a=q_{\max} = 14.46 \text{ mg/g}$$

$$b=K_L = 1.49 \text{ L/mg}$$

#### Freundlich

$$a= kf = 8.67$$

$$b=1/n = 1.22$$



**Figure III.14:** Isotherme d'adsorption du diclofénac sur les pastilles de LLDPE ; a) model de Langmuir, b) model de Freundlich.

Conditions : C =5 mg/L , pH =3,5 , agitation =170 tr/min.

Au vu de ces résultats obtenu, « Qmax quantité adsorbée = 14,46 mg/g,  $R^2 = 0,952$  », il apparaît clairement que la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  du modèle de Langmuir s'approche de l'unité (1). Cela indique que le modèle de Langmuir s'ajuste bien aux données expérimentales. Un  $R^2$  proche de 1 signifie que le

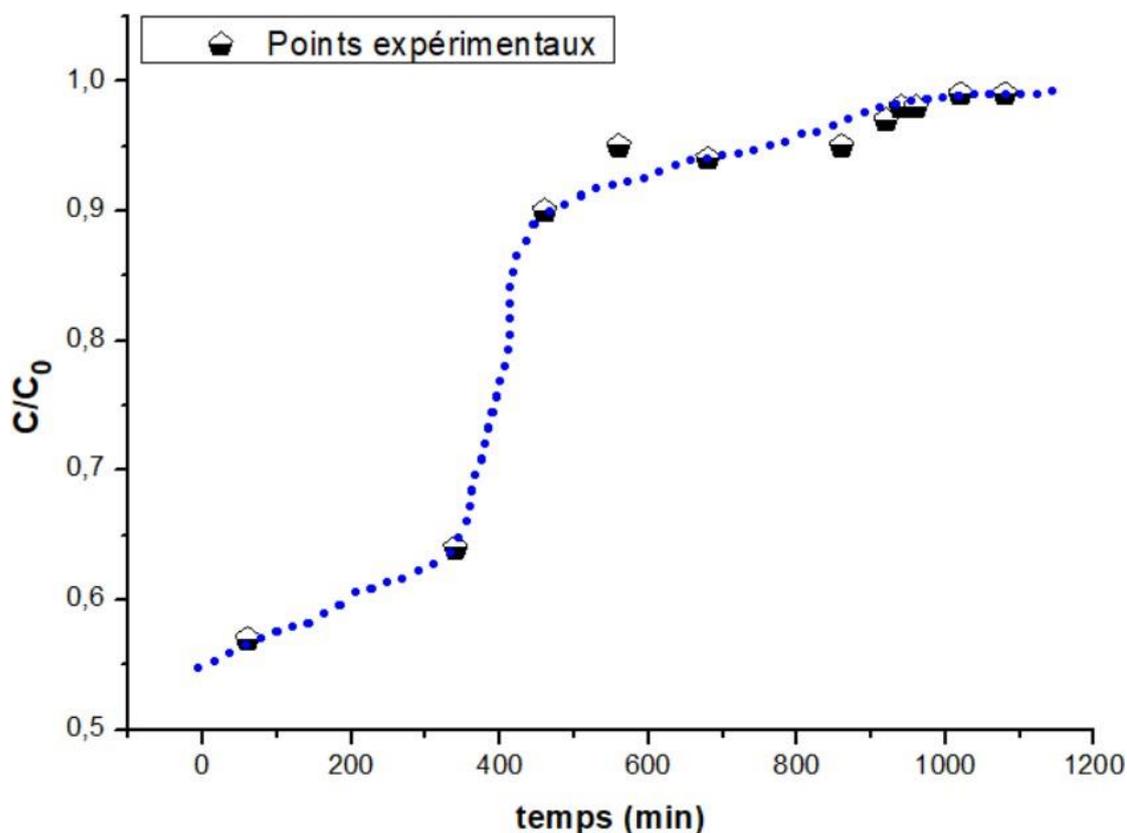
modèle explique une grande partie de la variabilité des données expérimentales, ce qui suggère qu'il décrit efficacement le processus d'adsorption.

Le modèle de Langmuir est un modèle d'adsorption qui suppose que l'adsorption se produit en monocouche sur une surface homogène.

#### III.4. Adsorption en mode dynamique

L'étude de l'adsorption dynamique de diclofenac a été réalisée à l'aide d'une colonne fixe remplie d'une couche d'adsorbant (des billes gélifiées argileuses poreuses ou des pastilles de polyéthylène LLDPE).

Afin de déterminer le temps nécessaire pour une saturation totale de l'adsorbant, une seule concentration de diclofenac (5 mg/L) a été utilisée, que nous avons suivie en fonction du temps. La courbe de percée obtenue pour cette expérience est présentée sur les Figures III.15 et III.16 ci-dessous.



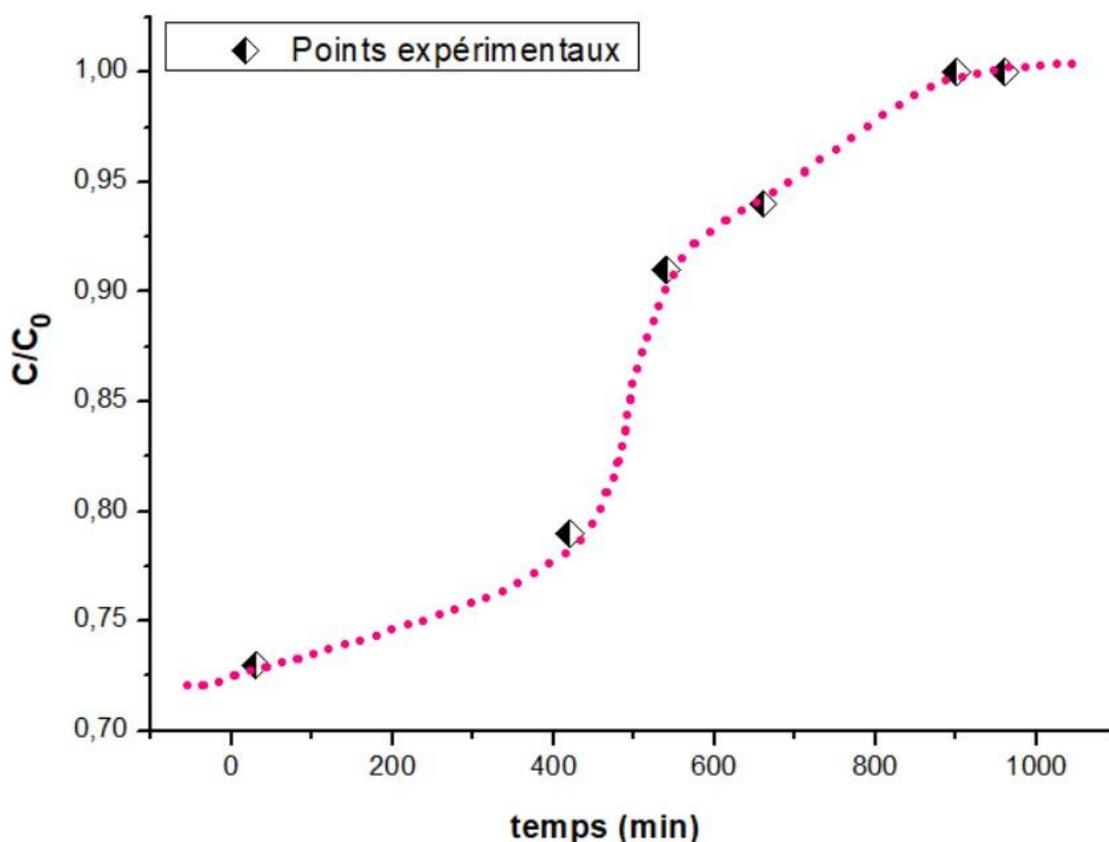
**Figure III.15** : Courbe de percée de l'adsorption dynamique du diclofenac sur des billes gélifiées argileuses poreuses.

Conditions opératoires :  $C_0 = 5$  mg/L , pH = 3,5 , hauteur = 15 cm , masse des billes = 9 g ,  $T = 25$  °C.

D'après l'examen de la courbe  $C/C_0 = f(t)$ , on peut constater que l'adsorption de diclofénac est relativement lente et qu'il faut environ 17 heures pour que les billes gélifiées argileuses poreuses se saturent.

On observe que le temps de percée  $t_r$  est d'environ 350 minutes, indiquant une bonne capacité initiale de rétention du polluant. La saturation complète de la colonne est atteinte vers 600 minutes ( $t_s$ ), marquant la fin de l'efficacité de l'adsorbant.

Le taux de rétention calculé à partir de la courbe est de 41,6%, ce qui reflète une capacité modérée de ces billes gélifiées poreuses à retenir le diclofenac en flux continu. Cette performance peut être attribuée à la porosité des billes et à l'interaction entre les groupes fonctionnels de l'argile et la molécule de diclofénac.



**Figure III.16** : Courbe de percée de l'adsorption dynamique du diclofenac sur des pastilles de polyéthylène LLDPE.

Conditions opératoires :  $C_0 = 5 \text{ mg}$  ,  $\text{pH} = 3,5$  , hauteur = 15 cm , masse des pastilles = 7,5 ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

D'après l'examen de la courbe  $C/C_0 = f(t)$ , on peut constater que l'adsorption de diclofénac est relativement plus douce et qu'il faut environ 15 heures pour que les pastilles de LLDPE se saturent.

À partir de la courbe de percée relative à l'adsorption dynamique du diclofénac sur les pastilles de polyéthylène LLDPE (Figure III.16), il est possible d'extraire plusieurs paramètres importants comme le temps de rétention ( $t_R$ ) et de saturation ( $t_S$ ).

Il correspond au moment où le polluant commence à apparaître de manière significative dans l'effluent, c'est-à-dire lorsque commence à augmenter sensiblement.

D'après la courbe, ce temps  $t_R$  est de 480 minutes,

- Temps de saturation ( $T_s$ ) : 15h

Ce temps correspond au moment où la colonne est pratiquement saturée, soit lorsque atteint une valeur proche de 1 (souvent prise entre 0,95 et 1).

Selon la courbe, le temps de saturation  $t_s$  est vers 900 minutes,

- Taux d'exploitation de la colonne (ou taux d'utilisation) :

Ce taux reflète l'efficacité de la colonne pendant la phase utile d'adsorption, et se calcule selon la formule :

$$\text{Taux d'exploitation (\%)} = \left( \frac{T_r}{T_s} \right) \times 100 = \left( \frac{480}{900} \right) \times 100 \hat{=} 53,3\%$$

La colonne remplit efficacement sa fonction pendant environ 53 % du temps total avant saturation. Cela indique une capacité d'adsorption intéressante du LLDPE, bien qu'une amélioration soit envisageable pour prolonger la phase d'efficacité maximale.

### III.5. Etude comparative des courbes de persée

Les Figures III.15 et III.16 présentent les courbes de percée issues de l'adsorption dynamique du diclofénac sur deux types de matériaux adsorbants : d'une part, des billes gélifiées argileuses poreuses, et d'autre part, des pastilles de polyéthylène LLDPE.

Ces courbes permettent d'évaluer l'efficacité d'adsorption en fonction du temps et d'en déduire les performances comparatives des deux matériaux.

On observe que la courbe correspondant aux billes gélifiées présente une montée progressive suivie d'une percée rapide autour de 500 minutes, indiquant un temps de saturation plus court. Cela suggère une cinétique d'adsorption relativement rapide mais une capacité d'adsorption limitée par rapport au LLDPE.

En revanche, la courbe des pastilles de polyéthylène LLDPE montre une montée plus douce et une percée plus tardive, ce qui traduit une capacité d'adsorption plus importante et une meilleure stabilité du matériau dans le temps. Le temps de percée retardé peut être attribué à une plus grande affinité du diclofénac pour le support polymère ou à une structure plus favorable à la rétention du polluant.

Ces résultats démontrent que, bien que les billes gélifiées présentent l'avantage d'une réponse rapide, le polyéthylène LLDPE offre une adsorption plus durable, ce qui pourrait être plus avantageux.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer la capacité de deux types de matériaux, « des billes gélifiées poreuses élaborées à partir d'argile algérienne modifiée (COIAP) » et « des pastilles de polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) », à éliminer par adsorption le diclofénac, un polluant pharmaceutique appartenant à la catégorie des micropolluants émergents.

Les résultats obtenus ont montré que les billes gélifiées présentent une excellente efficacité d'adsorption, atteignant une capacité maximale avoisinant 30 mg/g, contre environ 14,5 mg/g pour les pastilles de LLDPE. Cette performance est principalement due à la structure poreuse des billes ainsi qu'à la modification chimique de la montmorillonite, qui a amélioré ses propriétés de surface et son affinité avec le diclofénac.

Les études cinétiques ont révélé que l'adsorption du diclofénac sur les deux types d'adsorbants suit majoritairement le modèle du pseudo-second ordre, ce qui indique que le processus d'adsorption est contrôlé par des interactions chimiques entre le polluant et la surface de l'adsorbant. Quant aux isothermes d'adsorption, le modèle de Langmuir s'est avéré le plus adapté pour décrire l'équilibre du système, suggérant une adsorption en monocouche homogène.

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux (pH, concentration initiale, masse d'adsorbant) a permis d'optimiser les conditions opératoires pour l'adsorbant "pastilles de LLDPE". L'adsorption s'est révélée plus efficace en milieu faiblement acide ( $\text{pH} \approx 3,5$ ), ce qui est cohérent avec la forme ionisée du diclofénac et les propriétés de surface des adsorbants testés. De plus, l'augmentation de la masse d'adsorbant à 0,1g a favorisé une meilleure rétention du polluant, tandis que l'augmentation de la concentration initiale a conduit à une saturation progressive des sites actifs.

Dans la deuxième partie du travail, des essais dynamiques ont été réalisés sur colonne à lit fixe. Les résultats ont démontré la bonne stabilité et l'aptitude continue des billes gélifiées à fournir des performances au cours du temps, avec un décalage significatif de la courbe de percée, ce qui confirme leur utilisation possible dans des procédés de traitement des eaux à grande échelle.

Ainsi, cette étude confirme que les billes gélifiées poreuses à base d'argile pontée sont des matériaux adsorbants performants, économiques, et écologiquement viables pour l'élimination des résidus pharmaceutiques comme le diclofénac. Les pastilles de LLDPE, bien que moins efficaces, peuvent constituer

une alternative intéressante dans des systèmes à faible concentration ou en combinaison avec d'autres matériaux.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont multiples :

- Réalisation de tests sur des eaux réelles (eaux usées domestiques ou hospitalières) pour évaluer l'efficacité des adsorbants dans des conditions plus complexes.
- Étude de la régénération et de la réutilisation des matériaux adsorbants afin d'évaluer leur durabilité économique et environnementale.
- Développement de formes alternatives (membranes, colonnes composites) pour faciliter l'intégration des dispositifs industriels.
- Extension de la méthode à d'autres polluants organiques (antibiotiques, hormones, pesticides, etc.).

En conclusion, les résultats de cette recherche apportent une contribution significative à la lutte contre la pollution pharmaceutique et ouvrent la voie à une valorisation plus large des ressources naturelles locales dans le domaine du traitement avancé des eaux.

## Références bibliographiques

- [1]. Les polluants émergents : un défi environnemental et.....(2025). Récupéré May 12, 2025, depuis : [Les polluants émergents : un défi environnemental et règlementaire ?](#)
- [2]. M. Kaur, M. Datta, Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014, (32), 365–387.
- [3]. J.A. Arancibia, M.A. Boldrini, G.M. Escandar, Spectrofluorimetric determination of Diclofenac in the presence of  $\alpha$ -cyclodextrin. *Talanta.* 2000, (52), 261–268.
- [4]. K. Brune, P. Patrignani, New insights into the use of currently available non-steroidal anti- Inflammatory drugs. *J. Pain Res.* 2015, (8), 105–118.
- [5]. A.K. Nayak, Thermodynamic study of the diclofenac sodium solubility in various oils. *Chem.*
- [6]. Llinàs, A. et al. 2007. Diclofenac solubility: independent determination of the Intrinsic solubility of three crystal forms. *Journal of medicinal chemistry*, v 50(5), P 979–83.
- [7]. Vidal. (2024). Diclofénac Sandoz. Consulté le 16 mai 2025 depuis : <https://www.vidal.fr>
- [8]. ANSM. (2023). Diclofénac – Fiche médicament. Consulté le 16 mai 2025 depuis : <https://base-donnees-publique.medicaments.gouv.fr>
- [9]. Doctissimo. (2023). Diclofénac : Quand et comment utiliser cet anti-inflammatoire ? Consulté le 16 mai 2025 depuis : <https://www.doctissimo.fr/medicaments>
- [10]. Prodoc. (2022). Diclofénac – Monographie produit. Consulté le 16 mai 2025 depuis : <https://www.prodoc.qc.ca>
- [11]. Buser, H. R., Poiger, T., & Müller, M. D. (1998). Occurrence and environmental behavior Of the chiral pharmaceutical drug diclofenac in surface waters. *Environmental Science & Technology*, v 32(5), p 1175–1180.
- [12]. Jelic, A., Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D. (2012). Occurrence and Elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment. In *Emerging and Priority Pollutants in Rivers* (pp. 1–23). Springer.

- [13]. Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., ... & Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, v 427(6975), p 630–633.
- [14]. Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic Effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological Alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, v 68(2), p 141–150.
- [15]. Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H. R., & Schwaiger, J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part II. Cytological effects In liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, v 10;68(2), p 66–151.
- [16]. Jjemba, P. K. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care Products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v 63(1), p 113–130.
- [17]. Une revue sur l'élimination du diclofénac d'une solution aqueuse, en mettant l'accent sur la méthode d'adsorption Poorsharbaaf Ghavi, Fatemeh ; Raouf, Fereshteh\* + ; Dadvand Koochi, Ahmad Faculté d'ingénierie, Université de Guilan, Rasht, I.R. IRAN
- [18]. Monographie, Pr ARTHROTECMD 75 M.D. de G. D. Searle LLC Pfizer Canada SRI, licencié, Pfizer Canada SRI 2020.
- [19]. Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008
- [20]. Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279
- [21]. C. D. S. Tomlin, The pesticide manual, a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème édition, 68-125, 1997.
- [22]. CHEKEM, C. Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales: application au traitement de l'eau par photocatalyse. Thèse de Doctorat : sciences de l'ingénieur .Université de Perpignan, 2017,255p.
- [23 ]. ADRAR, I. Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions  $Fe^{2+}$  en solution aqueuse. Mémoire de magister : Chimie de l'Environnement. Université de Tizi-Ouzou, 2016, 102p.

- [24]. these de doctorat en chimie industrielle etude physico-mecanique des billes gelifiees composites a base de montmorillonites pontees, d'alginate et de polyvinyl alcool : application a l'adsorption dynamique de polluants organiques sur lit fixe Université de blida ,2017.
- [25]. MEULLEMIESTRE, A. Valorisation des déchets de la filière «bois» en deux étapes: Isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif: cas du pin maritime. 2014.Thèse de doctorat : génie des procédés Université de La Rochelle, 2014,244p. Disponible sur <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01174996>.
- [26 ]. La franque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, Phys.Chem., 9, 5-49, 1993
- [27]. Masschelein W.J., Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Cebedoc Sprl, Liège, 1996, p 109-129.
- [28]. OUSLIMANI N (2012). Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la Matière et de l'environnement, université de BOUMERDES, pp : 24-25.
- [29]. YAHIAOUI N (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie , option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45
- [30]. NAIT MERZOUG N (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de Polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK AHRAS, pp : 50.
- [31]. AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM and all.(2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) :1927-1939.
- [32]. FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater. Environ. Sci. 6 (11): 3295-3306.
- [33]. BOULKRAH H (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magister en chimie, option pollution chimique et environnement, Université de SKIKDA, pp : 51-53.

- [34]. L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques, technique de l'ingénieur, - Operations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003).
- [35]. F. Benamraoui ; Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de magister, (2014).
- [36]. Caillère S., Henin S. et Rautureau M., “ Minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 2) ” Ed. Masson, (1982), Paris.
- [37 ]. Laribi,S., Fleureau, J.M., grossiord. J.L., and Kbir-Ariguib, N. “comparative yield stressd Determination for pure and interstratified smectite clays” Rheol. Acta., 44, (2005), 262-267.A
- [38]. Krishna G. B., Susmita S. G. “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified Kaolinite and montmorillonite: A review” Advances in Colloid and Interface Sci., 140, (2008), 114–131.
- [39]. Figueras, F., “Pillared clays as catalysts” .Catal. Rev. Sci. Eng., 30, (1988), 457-499.
- [40]. Klopogge, J.T., Frost, R.L., “Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite”. Appl. Clay Sci., 15, (1999), 431–445.
- [41]. Zhu, R., Wang, T., Ge, F. Chen, W., You, Z., “Intercalation of both CTAB and Al13 Into montmorillonite” J. Colloid and Interface Sci., 335, (2009), 77–83.
- [42]. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., “Synthesis and characterisation of Al-pillared and Cationic surfactant modified Algerian bentonite”. Microporous Mater., 8, (1997), 141–150.
- [43]. Bouras O., Houari M., Khalaf H., “Adsorption of some phenolic derivatives by Surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite”. Toxicol. Envi. Chem., 70, (1999), 221-227.
- [44]. Dimitris, Kottas. Architecture et construction : Le plastique. S.l. : Link, 1996
- [45]. M.bouterfa : Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères Par voie mécanique « Effet de compatibilisant sur ce paramètre », mémoire de magister, Université Farhat Abbas Sétif(2011)
- [46]. Gérard, J.-F., & Pascault, J.-P. (2007). Chimie des polymères. Presses polytechniques et universitaires romandes.

- [47]. A. Mouhoub et K. Bedjaoui, Compatibilisations d'un mélange à base de PP/PEBD par Extrusion réactive, Mémoire d'Ingénierat, Faculté de Technologie, Département Génie des Procédés Université Ferhat ABBAS, Sétif-1, (2010).
- [48]. M. Kaddeche et K. Chaoui : Etude expérimentale des propriétés mécaniques et des déformations résiduelles dans les tubes extrudés en HDPE-80 et HDPE-100, Mémoire de Magister, Université de Guelma (2006) Kaw Thar, [12/06/2025 03:27]
- [49]. Ho Y.S, McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, J. Chem. Eng, 1998, 70, p.115-124.
- [50]. -C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [51]. Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à L'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Université de Côte D'Azur, France, 2016.
- [52]. C. H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, 47, pp 755-765, 1974.
- [53]. A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université de Chouaib Doukkali, Maroc, 2001. [54]. J. A. Mead, A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to Describe phosphate adsorption properties of soil, Australian Journal of Soil Research, 19, pp 333-342, 1981.
- [55]. N. Akou, Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillage de la cote de Bejaia, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, 2010.
- [56]. K. Hanna, DJ. Belaid, Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de Polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336, Mémoire de Master, Université de Bejaia Algérie, 2017.
- [57]. L. Chila, K. Yahiaoui, Etude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par des oxydes (CuO, NiO et CuNiO) : Application comme capteur pour la détermination de l'acide urique. Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2016. [40]-Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991, 25, p.499-528. Kaw Thar, [12/06/2025 03:27]
- [58]. -Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991, 25, p.499-528.
- [59]. -Freundlich H: Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann,Leipzig, 1906.
- [60]. - W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).

- [61]. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf. (2020). Procédés d'adsorption – Adsorption Dynamique – Partie 2. Département de Génie Chimique, Faculté de Chimie. Disponible sur : <https://www.univ-usto.dz/faculte/fac-chimie/wp-content/uploads/2022/04/Procedes-dadsorption-Adsorption-Dynamique-2020-partie-2-1.pdf>
- [62]. Weber, W. J., & DiGiano, F. A. (1996). Process Dynamics in Environmental Systems (2nd ed.). Wiley-Interscience.
- [63]. AKSAS H (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds Par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de L'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120.
- [64] Direction de la qualité du médicament. Pharmacopée européenne publiée selon la Convention relative à l'élaboration d'une pharmacopée européenne (Série des traités européens, n° 50). Strasbourg : Conseil de l'Europe ; 2007

## Annexe A



Spectrophotomètre IRTF

