

والهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة "ديكلوفيناك" DF " بواسطة الإمتزاز على مسحوق الكربون النشط (PAC). كخطوة أولى، ونحن مهتمون في توصيف CAP بواسطة الأشعة تحت الحمراء طريقة تحويل فورييه، وتحديد درجة الحموضة pH_{pzc} (درجة الحموضة في نقطة الصفر). في الخطوة الثانية، تم إجراء دراسة امتزاز ديكلوفيناك على مسحوق الكربون النشط (CAP) بما في ذلك حركية، أيسوثرم وتأثير درجة الحموضة على الإمتزاز. وعلى غرار النتائج التجريبية باستخدام نماذج أيسوثرم (لنجموير وفروندليتش). وأظهرت الدراسة الحركية أن عملية نزع DF سريعة (1 ساعة) ونظام الزائفة الأول ونظام لجموير هما نموذجا التقديم لهذه الدراسة. حيث، أن معدل التخفيض الذي حصل جدا بما يعادل 0.98.

الكلمات المفتاحية : إمتزاز، مسحوق الفحم النشط، ديكلوفيناك، المركبات الدوائية.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est l'étude de l'élimination du diclofénac par adsorption sur le charbon actif en poudre (CAP).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation du CAP par la méthode d'Infra Rouge à Transformé de Fourier ainsi que par la détermination du pH_{pzc} (pH au point de charge nulle).

Dans un second temps, l'étude de l'adsorption du diclofénac sur CAP a été réalisée comprenant la cinétique, l'isotherme et l'effet du pH sur l'adsorption. Les résultats expérimentaux ont été modélisés en utilisant les modèles d'isotherme (Langmuir et Freundlich). L'étude cinétique a montré que le processus d'élimination du DF est rapide (1H) et que le pseudo-premier ordre est le modèle représentatif pour cette étude, ainsi le modèle de Langmuir représentatif pour les essais d'isotherme d'adsorption. Aussi, les taux d'abattement obtenus sont très importants.

Mots clés : Diclofenac (DF), Charbon actif en poudre (CAP), adsorption, composés pharmaceutiques.

ABSTRACT

The aim of this work is the study of the elimination of the diclofénac by adsorption on the powder activated carbon (CAP).

Initially, we were interested in the characterization of the CAP by the method of Infra Rouge in Transformed of Fourier like by the determination of the pH_{pzc} (pH at the point of zero load).

In the second time, the study of the adsorption of the diclofénac on CAP was carried out including/understanding the kinetics, the isotherm and the effect of the pH on adsorption. The experimental results were modelled by using the models of isotherm (Langmuir and Freundlich). The kinetic study showed that the process of elimination of the DF is fast (1H) and that the pseudo-first order is the présentatif model for this study, thus the model of présentatif Langmuir for the tests of isotherm of adsorption.

.Also, the rates of abatement obtained are very significant.

Key words: Diclofenac (DF), Activated Carbon Powders (CAP), adsorption, compounds pharmaceutical.

CONCLUSION

Notre étude avait pour but la réduction du diclofenac présent dans les eaux résiduaires par adsorption sur Charbon Actif en Poudre (CAP).

Des essais d'adsorption du diclofenac ont été réalisés en Batch ; ces essais avaient permis de donner ces résultats :

- ✚ Le CAP utilisé a été caractérisé par IRTF (Infra Rouge à Transformé de Fourier) aussi que par la détermination du pH_{pzc} (pH au point de charge nulle).
- ✚ L'infra rouge a permis de mettre en de faire estimation qualitative des groupements carbonés et oxygénés (liaison C-O, C=O, Carbonyle).
- ✚ La mesure de pH_{pzc} est à 5 qui permet de conclure le caractère acide de CAP.
- ✚ L'étude cinétique a montré que le processus d'élimination du DF est rapide. De façon générale, qu'un temps de 1 heure est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre. Ce qui caractérise l'adsorption physique.
- ✚ La modélisation de la cinétique d'adsorption illustre que le pseudo-premier ordre est le modèle représentatif pour cette étude.
- ✚ L'étude de l'influence de pH à montre que l'adsorption du diclofenac se fait à pH acide (5.7, 4.16).
- ✚ L'analyse de l'équilibre des isothermes d'adsorption du DF par le CAP a été fondue sur le modèle de Langmuir qu'est vérifié avec des coefficients de corrélation supérieur à 0.90.

- ✚ La capacité d'adsorption maximale obtenue dans le cas d'adsorption du DF sur le CAP dans un milieu acide est $Q_m = 200 \text{ mg/g}$ à $\text{pH} = 5.7$
- ✚ Les taux de réduction pour nos essais environ de 98% pour les deux types d'adsorption (cinétique et isotherme).
- ✚ Les deux concentrations qui ont été utilisées du DF sont 5mg/L et 10mg/L, qui donnent des bons résultats pour le processus d'adsorption. Néanmoins ces valeurs restent comme même très supérieures à l'état réel.

SOMMAIRE

RÉSUMÉ

INTRODUCTION

Chapitre I

Les substances médicamenteuses

Introduction	3
I-1 Classification des médicaments	3
I-2 Origine des composés pharmaceutiques	4
I-2.1 Les stations d'épuration	5
I-2.2 Les rejets d'hôpitaux	5
I-2.3 L'usage vétérinaire	6
I-2.4 Autres origines	6
I-3 Présences des produits pharmaceutiques dans les différents compartiments aquatiques	8
I-3.1 Présence dans les eaux de station d'épuration	9
I-3.2 Eaux de rivières	10
I-3.3 Eaux de mer	11
I-3.4 Eaux souterraines.....	11
I-3.5 Eaux de boissons	12
I-4 Devenir des résidus de médicaments dans l'environnement	12
I-5 Données de toxicité	14
I-5.1 Toxicité aiguë	15
I-5.2 Toxicité chronique	17
II Généralité sur le diclofenac	18
II-1 Caractéristiquephysico-chimiques du diclofenac	19

II-2 Occurrence et toxicité du diclofenac	20
II-3 Elimination du diclofénac	20
II-3.1 Elimination du diclofénac par les stations d'épuration classiques.....	20
II-3.2 Elimination du diclofénac par les nouveaux procédés	21
II-3.2.1 Ozonation	22
II-3.2.2 Rayonnement UV	22
II-3.2.3 Charbon actif	22

Chapitre II

Elimination du diclofenac par adsorption sur Charbon Actif en Poudre

II-1 Définition de processus d'adsorption.....	23
II-2 Type d'adsorption	23
II-2.1 Chimisorption (adsorption chimique)	23
II-2.2 Physisorption (adsorption physique)	23
II-3 Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse	24
II-4 Cinétique d'adsorption.....	25
II-4.1 Modèle de cinétique	26
II-4.1.1 Modèle pseudo-premier ordre	26
II-4.1.2 Modèle pseudo-deuxième ordre	27
II-5 Isotherme d'adsorption	27
II-5.1 Modèle d'Isotherme	28
II-5.1.1 Modèle de Freundlich	28
II-5.1.2 Modèle de Langmuir	29
II-6 Paramètres influençant l'adsorption	32
II-7 Milieux poreux (Principaux adsorbants).....	33

II-7.1 Charbon Actif.....	34
II-7.2 Argiles	37
II-7.3 Zéolithes	38
II-7.4 Allumines et oxydes métalliques divers	38

Chapitre III Partie Expérimentale

Introduction	39
III-1 Méthodes et Matériels	40
III-1.1 Choix du polluant	40
III-1.2 Choix de l'adsorbant	40
III-1.3 Dispositif expérimental	41
III-1.4 L'analyse par Infrarouge (IRTF)	41
III-1.5 Détermination du point isoélectrique (PIE)/ pH_{PZC}	42
III-2 Préparation des solutions étales	42
III-3 Essais d'adsorption	43
III-3.1 Cinétique d'adsorption	43
III-3.2 Isotherme d'adsorption	44
III-3.2.1 Calcul des quantités adsorbées	44
III-3.3 Effet du pH	44
III-4 Résultats et Discussion	45
III-4.1 Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant.....	45
III-4.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)	45
III-4.1.2 pH au point zéro (pH_{pzc})	47
III-4.2 Résultats de l'adsorption	47

III-4.2.1 Cinétique d'adsorption	47
III-4.2.2 Effet du pH	50
III-4.2.3. Ordre de cinétique d'adsorption	51
III-4.2.3.1 Modèle pseudo-premier ordre	52
III-4.2.3. 2. Modèle pseudo-deuxième ordre	53
III-4.2.4 Isotherme d'adsorption	55
III-4.2.4.1 Modèle de Langmuir	56
III-4.2.4.2 Modèle de Freundlich	56
III-4.2.4.2.1 Application du modèle de Langmuir	56
III-4.2.4.2.2 Application du modèle de Freundlich	58

CONCLUSION

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEXES

Liste des Tableaux

Chapitre I Les substances pharmaceutiques

<i>Tableau I-1</i>	Données de présence dans les effluents de station d'épuration ($\mu\text{g/L}$).....	10
<i>Tableau I-2</i>	Données de présence dans les eaux de rivières ($\mu\text{g/L}$)	11
<i>Tableau I-3</i>	Taux d'élimination moyen mesurés dans divers station d'épuration.....	14
<i>Tableau I-4</i>	Données de toxicité aigue.....	17
<i>Tableau I-5</i>	Caractéristiques de procédé d'adsorption physique et chimique.....	20
<i>Tableau I-6</i>	Rendement d'élimination complémentaire (%) de la filière eau par traitement tertiaire.....	21

Chapitre II Elimination du Diclofenac par Adsorption sur Charbon Actif en Poudre

<i>Tableau II-1</i>	Critère de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	24
---------------------	---	----

Tableau III-1	Les constantes de cinétique d'adsorption pour $C = 5\text{mg/L}$54
Tableau III-2	Les constantes de cinétique d'adsorption pour $C = 10\text{mg/L}$54
Tableau III-3	Valeurs des constantes de Langmuir à pH 5,6.....57
Tableau III-4	Valeurs des constantes de Freundlich à pH 5,6.....58
Tableau III-5	Valeurs des constantes de Langmuir à pH 5,6.....60
Tableau III-6	Valeurs des constantes de Freundlich à pH 4,16.....60

Liste des Figures

Chapitre I Les substances pharmaceutiques

- Figure I-1** Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique amendement.....7
- Figure I-2** Les produits pharmaceutiques dans les compartiments aquatiques.....8
- Figure I-3** Principales classes de molécules quantifiées dans l'environnement 9

Chapitre II Elimination du Diclofenac par Adsorption sur Charbon Actif en Poudre

- Figure II-1** Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse.....25
- Figure II-2** Les différents types d'isotherme de Langmuir en phase aqueuse.....31

Figure III-1	Photo de secoueur de type « Heidolph VIBRAMAX 100 ».....	41
Figure III-2	Système de filtration.....	41
Figure III-3	Spectre d'IRTF de l'adsorbant Charbon Actif en Poudre	45
Figure III-4	Détermination du point isoélectrique.....	47
Figure III-5	La quantité adsorbée en fonction du temps pour les différents pH de concentration de 5mg/L de diclofenac	48
Figure III-6	La quantité adsorbée en fonction du temps pour les différents pH de concentration de 10mg/L de diclofenac.....	48
Figure III-7	Pourcentage d'abattement du diclofenac pour C= 5mg/L en fonction du pH pendant un temps d'agitation de 3 heures.....	50

Figure III-8	Pourcentage d'abattement du diclofenac pour C= 10mg/L en fonction du pH pendant un temps d'agitation de 3 heures.....	51
Figure III-9	Isotherme d'adsorption à différents pH du diclofenac sur CAP.....	55
Figure III-10	Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du diclofenac par charbon actif à pH 5.6.....	57
Figure III-11	Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du diclofenac par charbon actif à pH 5.6.....	58
Figure III-12	Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du diclofenac par charbon actif à pH 4.16.....	59
Figure III-13	Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du diclofenac par charbon actif à pH 4.16.....	60

Liste des Symboles et Abréviation

GC	Chromatographie Gazeuse
CL	Chromatographie Liquide
HPLC	Chromatographie Liquide à Haute Pression
MS	Spectrométrie de Masse
ES	système par électro-Spray
IRM	Imagerie à Résonance Magnétique
UV-V	Ultra Violet-Visible
IRTF	Infra Rouge à Transformé de Fourier
UV/H ₂ O ₂	UltraViolet /Peroxyde d'Hydrogène
CL ₅₀	Concentration Létale qui provoque 50% de mortalité dans la population.
CYP2C	enzyme du Cytochrome P-450
O ₃	Ozone
AOX	Composés Organiques Halogénés Adsorbable.
DF	Diclofenac
CAP	Charbon Actif en Poudre
AINS	Anti-inflammatoires Non Stéroïdien
PPs	Produits Pharmaceutiques
STEP	Station d'Épuration
LEEM	Les Entreprises Européens du Médicament

[\(http://www.leen.org/\)](http://www.leen.org/)

KNAPPE	Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental waters
NOEC	No Observed Effect Concentration (Concentration sans Effet Observé)
UICN	Union Intenational pour la Conservation de la Nature.

INTRODUCTION

Les produits pharmaceutiques (PPs) constituent un nouveau sujet de préoccupation dans le domaine de l'eau. En effet, grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, dans les différents compartiments aquatiques, dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols.

Conçues pour être biologiquement actives, ces molécules peuvent interagir avec des cibles biologiques spécifiques ce qui suscite des interrogations sur les risques écologiques et sanitaires liés à leur présence dans l'environnement.

De nombreux pays s'intéressent donc à cette nouvelle problématique. L'Allemagne, les Pays-Bas, la Suède, ont été les premiers à se préoccuper de la présence de ces composés dans les systèmes aquatiques et de leurs effets sur les organismes. Au delà d'un problème environnemental, c'est un problème sanitaire qui a vu le jour, dû aux difficultés d'approvisionnement en eau de plus en plus marquées qui incitent à la surveillance des systèmes aquatiques, qu'ils soient ou non directement destinés à la consommation humaine.

En outre, « ce n'est que récemment que les potentiels effets indésirables des résidus de médicaments dans l'environnement ont été reconnus » [1].

Un exemple de médicament appartenant à la famille des anti-inflammatoires non stéroïdiens; dont la relation cause-effet environnemental a été établie, est le **diclofénac**, la population de **trois espèces de vautour a diminué de plus de 97%** depuis 1992 dans le sous-continent indien [2]. Les espèces concernées sont : le vautour chaugon (*Gyps bengalensis*), le vautour indien (*G. indicus*) et le vautour à long bec (*G. tenuirostris*). Ces 3 espèces avaient été classées en danger critique d'extinction par l'UICN [3]. Les vautours ont eu accès au diclofénac en se nourrissant de carcasses de bétail traité avec ce médicament dans les jours précédents le décès [4].

Dans ce cadre, l'objectif de notre travail est l'étude de l'élimination du diclofénac par adsorption sur le charbon actif en poudre.

La présentation de notre mémoire s'articule selon la structure suivante :

Le chapitre I présente une synthèse des connaissances actuelles sur la problématique des substances pharmaceutiques (utilisation, présence et devenir dans l'environnement, élimination par les STEP et toxicité). Aussi, un intérêt particulier a été porté au composé pharmaceutique diclofénac ; molécule étudiée dans ce mémoire.

Le second chapitre est consacré au procédé d'élimination des résidus pharmaceutiques : l'adsorption.

Le chapitre III est destiné à la partie expérimentale relative aux tests d'adsorption réalisés en réacteur discontinu (en Batch) du composé pharmaceutique choisi (le diclofénac) et à la présentation des résultats obtenus.

INTRODUCTION

[1] : **Brooks et al. 2005 et Harries et al.1997 et Boxall, A.B.A., 2010.** Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Volume 202.* Heslington, York: Springer, pp. 53 - 154. Cité par Monteiro, S.C. In D. M. Whitacre, ed. En ligne :
<http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4419-1157-5>

[2] : **Taggart, M.A. et al. 2007.** Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines. *Environmental Pollution*, 147, pp.60-65.

[3] : **Prakash et al. 2003 et Green et al. 2004** ; cité par Taggart, M.A. et al. 2007. Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines. *Environmental Pollution*, 147, pp.60-65.

CHAPITRES

[1] : **J. P. Besse.2010** « Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eaux douces ». P17.

[2] : **Zuccato E., Calamari D., Natangelo M. and Fanelli R.2000.** Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* 355, pages 1789-1790.

Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N. 2001. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Environ. Technol.* 22, 1383-1394.

[3] : **Ternes T.A. 1998** « Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers » ,*Water Research*,32, 3245-3260.

[4] : **Bussi, M. (2000).** "Inégalités de santé en France." Festival International de Géographie : Géographie de la santé, from (http://fig-stdie.education.fr/actes/actes_2000/bussi/article.htm.)

[5] : **Heberer, T. and D. Feldmann (2005).** "Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents--modeling versus measurements." *Journal of Hazardous Materials* 122(3): 211-218.

- [6] : **Ternes T.A. 1998** « Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers » , *Water Research*,32, 3245-3260.
- [7] : **Heberer T.** Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (2002) (1-2), 5-17.
- [8] : **Schlüsener, M., Löffler, D. & Ternes, T. (2008).** List of the relevant PPs. In *Projet Européen Knappe*, Deliverable D11, 63 p. European Commission, 6th Framework Program.
- [9] : **S. LARDY-FONTAN. 2008** « Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques ». Thèse de doctorat. P53 d'après D-1-1 Knappe.
- [10] : **L.F Delgado. 2009** " Bioréacteur à membranes contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé". Thèse de doctorat. (Page 198)
- [11] : **C. COETSIER. 2009** « Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur : Occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination ». Thèse de doctorat. p 25
- [12] : **S. LARDY-FONTAN. 2008** « Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques ». Thèse de doctorat. p 79.
- [13] : **Huschek et al. 2004 ; Bound et al. 2006** cités par **S. L FONTAN (2008)**. Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Thèse de doctorat. p79
- [14] : **Sumpter et Johnson, 2005** cité par **S. L FONTAN (2008)**. « Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques ». Thèse de doctorat. p79
- [15] : **TERNES T.A. (1998)**. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.*, 32, 3245-3260.

Ternes, T., Bonerz, M., et Schmidt, T. (2001). Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **938**, 175-185.1319-1330.

[16]: **COORS A., P.D. JONES, J.P. GIESY et H.T. RATTE (2004).** Assessing the elimination of estrogenic activity in advanced wastewater treatment with a reporter gene-based bioassay. *Water Sci. Technol.*, 50, 181-188.

[17]: **KLOEPFER A., R. GNIRSS, M. JEKEL et T. REEMTSMA (2004).** Occurrence of benzothiazoles in municipal wastewater and their fate in biological treatment. *Water Sci. Technol.*, 50(5) 203-208.

[18]: **TERNES T.A. (1998).** Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.*, 32, 3245-3260.

Ternes, T., Bonerz, M., et Schmidt, T. (2001). Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **938**, 175-185.1319-1330.

[19]: **Yang, L.-H., Ying, G.-G., Su, H.-C., Stauber, J.L., Adams, M.S., Binet, M.T. 2009.** Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (5):1201-1208.

Andreozzi, R., Raffaele, M. and Nicklas 2003, P.Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50 (2003), pages 1319-1330.

Doll, T. E. and Frimmel, F. H 2003.Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV- light. *Chemosphere*, 52 (2003), 1757-1769.

[20] : **Backhaus, T. Altenburger, R., Boedecjer, W., Faust, M., Scholze, M., Grimme, L.H.** 2000. Predictability of the toxicity of multiple mixture of dissimilarly acting chemicals to *Vibrio fischerii*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19:2348-2356.

[21] : **P. LEPRAT. Mars 1999.** Caractéristiques et impacts des rejets liquides hospitaliers. *Techniques Hospitalières*. N° 634, 56-57

[22]: **L. THEBAULT. 1992.** La pollution de l'eau par les médicaments. Rennes, Ecole Nationale de la Santé publique.

[23] : **Isidori M., Bellotta M., Cangiano M., Parrella A. 2009.** Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environment International* 35, 826-829.

[24] : **Daughton C. and Ternes T.A. 1999** Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change *Environmental Health Perspectives* 107 907-938.

Pomati F., Netting A. G., Calamari D., Neilan B. A. 2004. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquat. Toxicol.* 67, pages 387-396.

Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D. 2006, Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells *Environ. Sci. Technol.* 40, pages 2442-2447.

[25] : **Anway M.D., Cupp A. S., Uzumcu M., Skinner M.K. Science (2005).** Epigenetic transgenerational actions of endocrine disruptors and male fertility. 308, 1466-9.

[26] : **INERIS, 2011.** Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Diclofenac, 57 p. En ligne : <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2909>.

[27] : **Llinàs, A. et al. 2007.** Diclofenac solubility: independent determination of the intrinsic solubility of three crystal forms. *Journal of medicinal chemistry*, 50(5), pp.979–83.

[28] : **Buntner, D. (2008)**. Report of the limitations of conventional treatment processes of the most resistant PPs and new development. K NAPPE Project.

[29] : **Fent, K. et al., 2006**. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76, pp.122-59.

[30] : **Kreuzinger et al. 2004** ; cités Par **Fent, K. et al. 2006**. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76, pp.122-59.

[31]: **Garric, J. et Ferrari, B., 2005**. Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : *Revue des sciences de l'eau*, 18/3, pp.307-30.

[32]: **Buser et al 1998b, Stump et al 1999**, zwiener et al 2000, Metcalf et al.2003, Ashton et al 2004, Santos et al 2005 cité par Heberer, T., 2002a. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131, pp.5-17.

[33] : Jean-Marc chonbert, Marine coquery, besançon2011.

[34] : **Huber et al 2003 cité par INERIS, 2011**. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Diclofenac, 57 p. En ligne:
<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2909>

[35] : **Ternes, T.A. et al. 2002**. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental science & technology*, 36, pp.3855–63.

[36] : **Zwiener et Firamel 2000** cité par **INERIS, 2011**. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Diclofenac, 57 p. En ligne :
<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2909>

[37] : **Vieno et al 2007**, cité par **Pal, A. 2010**. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *The Science of the total environment*, 408, pp.6062-9.

[38]: **Casellas, C. et al. 2010.** Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ».

AFSSA. En ligne :

http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra_MedicamentsEauxMethodo_1_.pdf.

[39]: **Kim et al, Tanaka 2009 et Meité et al 2010, cité par Casellas, C. et al. 2010.** Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ».

AFSSA. En ligne :

http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra_MedicamentsEauxMethodo_1_.pdf.

[40]: **Kirhensteine, I. et al., 2011.** Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance assessment: Diclofenac, European Commission (DG Environment Unit D1). En ligne : http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/substance_impacts/diclofenacpdf/_EN_1.0_&a=d

[41]: **Kümmerer, K., 2008a.** Strategies for Reducing the Input of Pharmaceuticals into the Environment. Chapter 25. In K. Kümmerer, ed. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. pp. 411 - 418.

[42]: **Kirhensteine, I. et al., 2011.** Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance assessment: Diclofenac, European Commission (DG Environment Unit D1). En ligne : http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/substance_impacts/diclofenacpdf/_EN_1.0_&a=d

[43] [44] : **Lamri NAIDJA. 2010** « ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUEUSE, PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION »
Mémoire de magister. P23

[45] : **NOLL K.E., GOURANIS V. HOU W. 1992** - Adsorption technology for air and water pollution control, LEWIS Publishers Ed., INC, USA.

[46] : E. Chitour, **1992** <<physico-chimie des surfaces>>, volume II, Edition OPU, Alger.

[47] : **FERRANDON O., BOUABANE H. 2001.** Influences d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés sur charbon actif. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Chimie / Chemistry, 4 879-883

RADHIKA M., PALANIVELU K.2006. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbant: Kinetics and isotherm analysis. Journal of Hazardous materials B 138, 116-124.

[48] : **Nedjma KHELIFA – BENSEBAA. 2006.** <<adsorption de composés organiques et minéraux sur des matrices à base de diatomite-carbone>>. Thèse de magister USTHB.

[49] : **Lagergren, S. 1898,** “Zur theorie der sogenannten adsorption geïoster stoffe. Kunglinga Svenska Vetenskapsakademiens”, Handlingar., 24, 1–39.

[50] : **Ho, Y.S., McKay, G. 1998,** “The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat”, Can. J. Chemical. Eng., 76, 822–826.

[51] : **FREUNDLICH H. 1906.** Adsorption in solution. Zeitschrift für Physickalische Chemie, 57, 385-470.

[52] : **KIFUANI K.M., NOKI V., MUSIBONO E., NDELO-DI-PHANZU, NZUZI P., KUNYIMA B. 2004.** Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif. Revue Congolaise de Sciences Nucleaire, 209-214.

[53] : **Freundlich, H. 1909.** Kapillarchemie, Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany.

[54] : **Hamdaoui, O., Naffrechoux, E.2007.** “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters” J. Hazard. Mater., 147, 381-394.

[55] : **Langmuir, I.**, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, J. American Chemical Society., 40, (1918), 1361-1403.

[56] : **ABUZAIID N. S., NAKHLA G. 1996.** Effect of solution pH on the kinetics of phenolics uptake on granular activated carbon. Journal of Hazardous Materials, 49, 217-230

[57] : **KNAPPE D.R.U., MATSUI Y., SNOEYINK V.L. 1998.** Predicting the capacity of Powdered Activated Carbon for trace organic compounds in natural waters, Environmental science & technology, 32 (11), pp.1694-1698.

[58] : **QUINLIVAN P.A., LI L., KNAPPE D.R.U. (2005).** Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, Water Research, 39, pp.1663-1673

[59] [60] : **IUPAC, Pure Applied Chemistry 31, (1972),** pp 578 cité par **Grah Patrick ATHEBA.** « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l’adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé ».2009. Thèse de doctorat. P94.

[61] : **F. Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1998,** 36, 159, cité par Nicolas KANIA. « Utilisations de charbons actifs dans des procédés d’adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l’eau ».2010. Thèse de doctorat. P 12.

[62] : **P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, J. Phys.2008 :** Condens. Matter, 20, 362201.

[63] : **Stüber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. 2005** Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. Topics in Catalysis 33: 3-50.

[64] : **Moreno-Castilla C. 2004.** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon 42: 83-94.

[65] : **Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. 1999.** On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon 37: 1215-1221.

[66] : **Dabrowski A, Podkosielnny P, Hubicki Z, Barczak M. 2005.** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. Chemosphere 58: 1049-1070.

[67] : **Basq. A., Malfoy. C., Pantet. A., Monnet. P., Righi. D. 2003** « Phsicochemical characterisation and flow properties of some bentonitemuds ». Applied Clay Science 23. 275-286.

[68] : **Quintana, J.B., Weiss, S., Reemtsma, T., 2005.** Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. Water Res. 39,2654–2664.

[69] : **Heberer, T. (2002).** "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water." Journal of Hydrology 266(3-4): 175-189.

[70] : **Cleuvers, M., 2004.** Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. Ecotoxicol. Environ. Saf. 59,309–315.

[71] : **Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Kohler, H.R., Schwaiger, J., 2004.** Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part II. Cytological effects in water research 47 (2013) 1909e19181917 liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Aquat. Toxicol 68 (2), 151e166.

[72] : **Beltran, F. J., Pocostales, P., Alvarez, P. & Oropesa, A. (2009).** Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *J Hazard Mater* **163**, 768-776.

[73]: **Yu, Z. R., Peldszus, S. & Huck, P. M. (2008).** Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound - Naproxen, carbamazepine and nonylphenol - on activated carbon. *Water Res* **42**, 2873-2882.

[74] [75]: **Ho, Y.S., McKay, G. 1998.** “The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat”, *Can. J. Chemical. Eng.*, 76, 822–826.

ANNEXE I

Courbes d'étalonnage à différentes valeurs de pH (5.6, 4.16, 7.3)

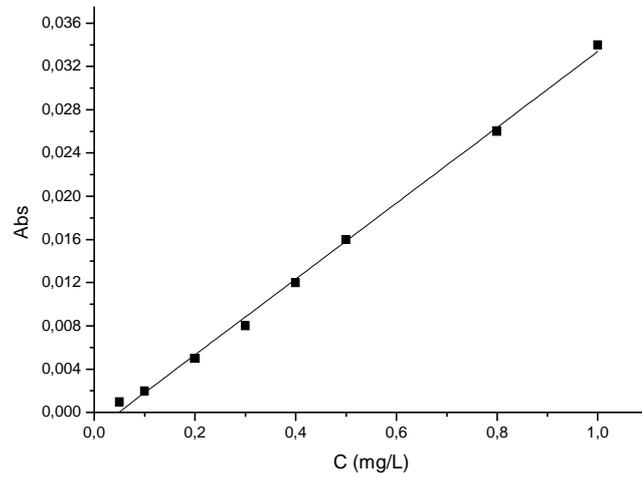


Figure I.1 Courbe d'étalonnage de diclofenac pour $C=10\text{mg/L}$ à un pH 5.6

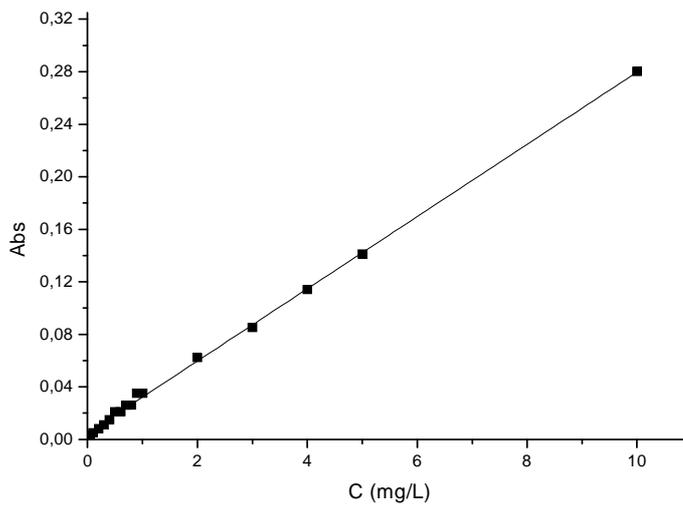


Figure I.2 Courbe d'étalonnage de diclofenac pour $C = 10\text{mg/L}$ à un pH 4.16

ANNEXE I

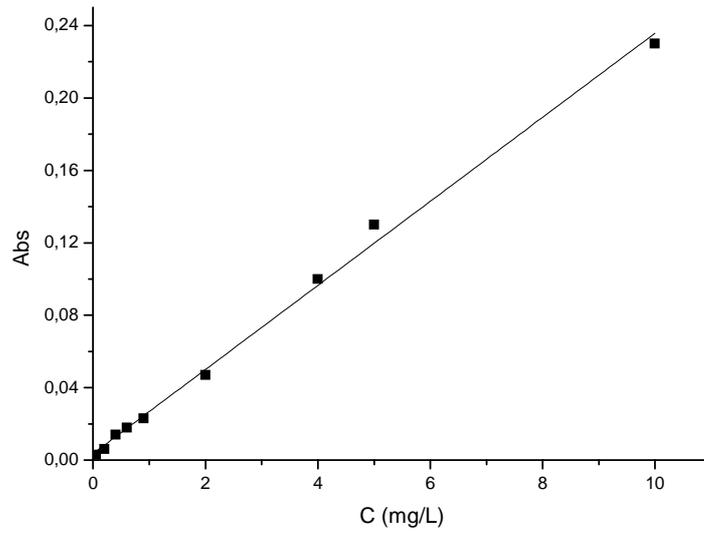


Figure I.3 Courbe d'étalonnage de diclofenac pour $C=10\text{mg/L}$ à un pH 7.3.

ANNEXE II

Cinétique et isotherme d'adsorption (Langmuir et Freundlich)

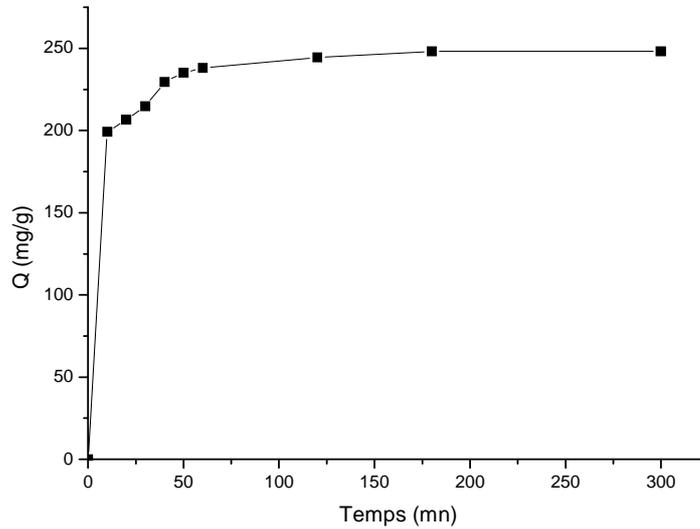


Figure II.4 La quantité adsorbée du diclofenac à un pH 5.6 pour $C = 5 \text{ mg/L}$.

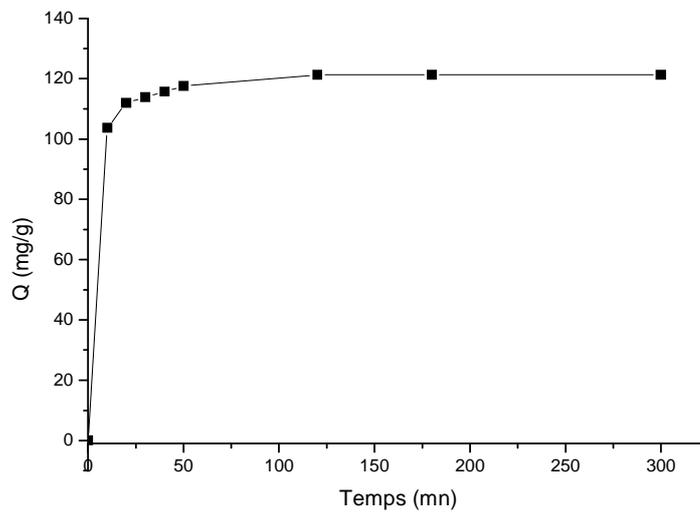


Figure II.5 La quantité adsorbée du diclofenac à un pH 4.16 pour $C = 5 \text{ mg/L}$.

ANNEXE II

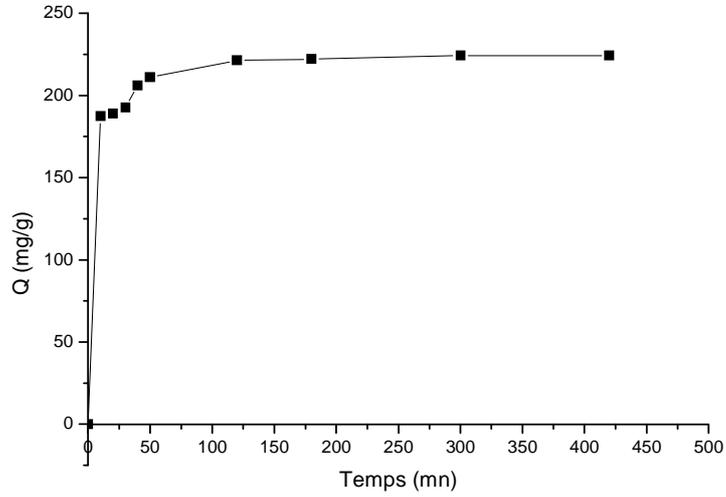


Figure II.6 La quantité adsorbée du diclofenac à un pH 5.6 pour $C=10\text{mg/L}$

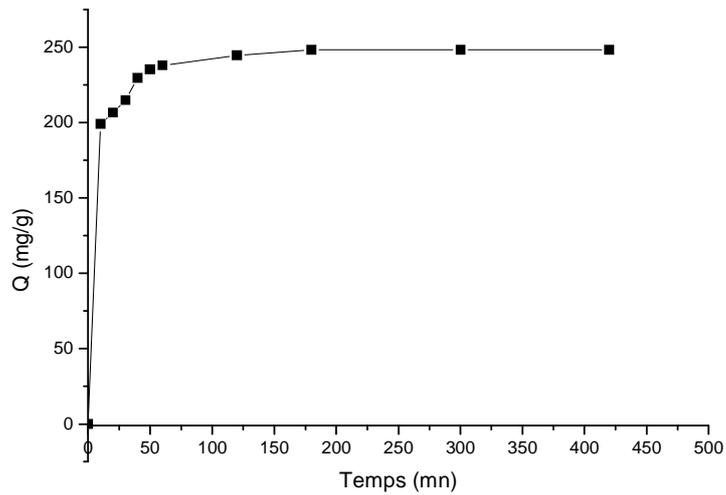


Figure II.7 La quantité adsorbée du diclofenac à un pH 4.16 pour $C=10\text{mg/L}$

ANNEXE II

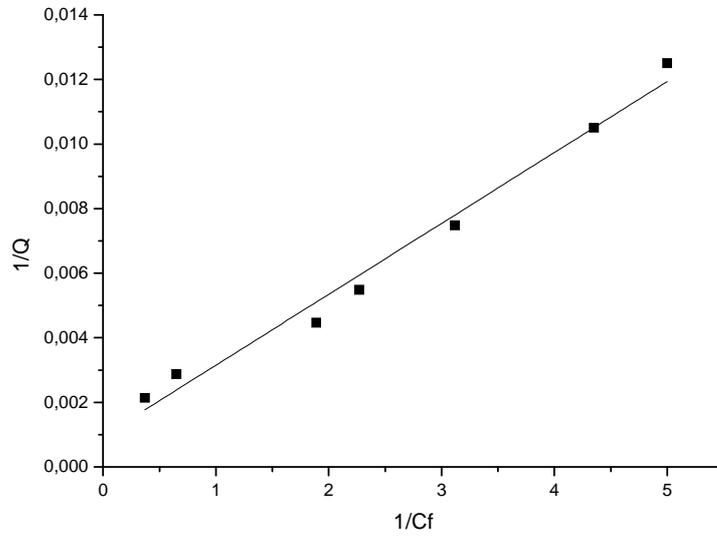


Figure II.8 Modèle de Langmuir $1/Q_a$ en fonction de $1/C_f$

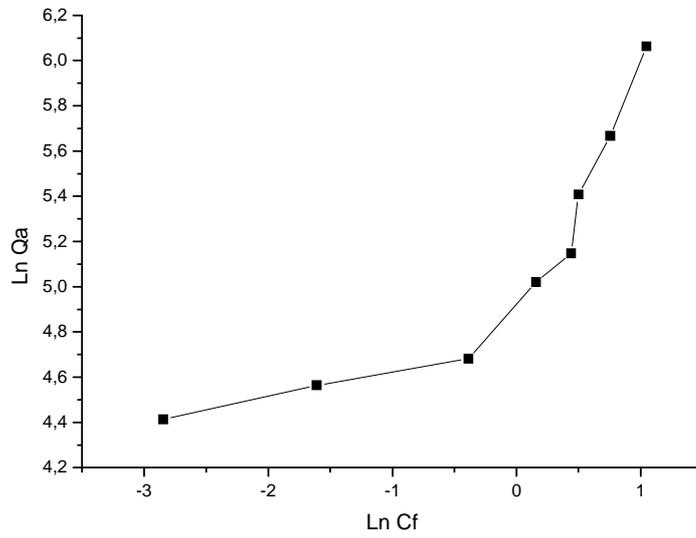


Figure II.9 Modèle de Freundlich $\text{Ln } Q_a$ en fonction de $\text{Ln } C_f$

III-1. Conditions de travail :

- Vitesse d'agitation 200tr/mn
- Masse du charbon actif 40mg/L
- Volume de solution fille 200mL
- Concentration du Diclofenac 5mg/L, 10mg/L.
- pH 4.16 ; 5.7 ; 7.3.
- Longueur d'onde du diclofenac $\lambda=276\text{nm}$

III-2 la cinétique d'adsorption

**III-2.1 Tableau des résultats pour la cinétique d'adsorption (pH = 5.6 ; Abs_{initiale} = 0.145 ;
C_{DF} = 5mg/L).**

Temps (mn)	10	20	30	40	50	60	120	180	300	420
Abs	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
C _f (mg/L)	0.588	0.294	0.294	0.294	0.294	0.147	0.147	0.147	0.147	0.147
Q (mg/g)	110.3	117.65	117.65	117.65	117.65	121.32	121.32	121.32	121.32	121.32
%R	86.20	93.10	93.10	93.10	93.10	96.55	96.55	96.55	96.55	96.55

ANNEXE III

**III-2.2 Tableau des résultats pour la cinétique d'adsorption (pH = 4.16 ; Abs_{initiale} = 0.134 ;
C_{DF} = 5mg/L).**

Temps (mn)	10	20	30	40	50	60	120	180	300	420
Abs	0.023	0.014	0.012	0.010	0.008	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
C _f (mg/L)	0.851	0.518	0.444	0.370	0.296	0.148	0.148	0.148	0.148	0.148
Q (mg/g)	103.72	112.05	113.9	115.75	117.6	121.3	121.3	121.3	121.3	121.3
%R	82.83	89.55	91.04	92.04	92.53	97.01	97.01	97.01	97.01	97.01

**III-2.3 Tableau des résultats pour la cinétique d'adsorption (pH = 7.3 ; Abs_{initiale} = 0.150 ;
C_{DF} = 5mg/L).**

Temps (mn)	10	20	30	40	50	60	120	180	300	420
Abs	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
C _f (mg/L)	2.72	1.81	1.81	1.81	1.36	1.36	0.45	0.45	0.45	0.45
Q (mg/g)	57	79.75	79.75	79.75	91	91	113.75	113.75	113.75	113.75
%R	60	73.33	73.33	73.33	80	80	93.33	93.33	93.33	93.33

ANNEXE III

**III-2.4 Tableau des résultats pour la cinétique d'adsorption (pH = 5.6 ; Abs_{initiale} = 0.286 ;
C_{DF} = 10 mg/L).**

Temps (mn)	10	20	30	40	50	60	120	180	300	420
Abs	0.085	0.083	0.078	0.060	0.053	0.039	0.060	0.038	0.035	0.035
C _f (mg/L)	2.5	2.44	2.29	1.76	1.56	1.15	1.76	1.12	1.03	1.03
Q (mg/g)	187.5	189	192.75	206	211	221.25	206	222	224.25	224.25
%R	70.27	70.97	72.73	86.36	68.53	81.47	79.02	86.71	87.76	87.76

**III-2.5 Tableau des résultats pour la cinétique d'adsorption (pH = 4.16 ; Abs_{initiale} = 0.263 ;
C_{DF} = 10 mg/L).**

Temps (mn)	10	20	30	40	50	60	120	180	300	420
Abs	0.055	0.047	0.038	0.028	0.016	0.013	0.006	0.002	0.002	0.002
C _f (mg/L)	2.037	1.740	1.407	0.823	0.592	0.481	0.222	0.074	0.074	0.074
Q (mg/g)	199.07	206.5	214.82	229.42	235.2	237.97	244.45	248.15	248.15	248.15
%R	79.08	82.12	85.55	89.35	93.92	95.05	97.71	99.24	99.24	99.24

ANNEXE III

**III-2.6 Tableau des résultats pour la cinétique d'adsorption ($pH = 7.3$; $Abs_{initiale} = 0.315$;
 $C_{DF} = 10 \text{ mg/L}$).**

Temps (mn)	10	20	30	40	50	60	120	180	300	420
Abs	0.20	0.14	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
C_f (mg/L)	9.09	6.36	5.90	5.90	5.90	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
Q (mg/g)	22.75	91	102.5	102.5	102.5	113.75	113.75	113.75	113.75	113.75
%R	36.50	55.55	58.73	58.73	58.73	61.90	61.90	61.90	61.90	61.90

ANNEXE III

III-3 Isotherme d'adsorption :

- Temps de contacte 3 heures.

Tableau III-3.1 Tableau des résultats d'isotherme d'adsorption ($pH = 5.6$; $Abs_{initiale} = 0.153$; $C_{DF} = 5mg/L$).

C (mg/L) CAP	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Masse (mg)	1.25	2.5	3.75	5	6.25	7.5	8.75	10	12.5	15
Abs	0.091	0.052	0.040	0.018	0.015	0.011	0.011	0.009	0.008	0.007
Q (mg/g)	466	347	254.66	22.5	182.4	156	133.71	118.5	95.4	80
%R	40.52	66.01	73.86	88.35	90.19	92.81	92.81	94.12	94.77	95.42

ANNEXE III

Tableau III-3.2 Tableau des résultats d'isotherme d'adsorption ($pH = 4.16$; $Abs_{initiale} = 0.146$; $C_{DF} = 5mg/L$).

C (mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Masse (mg)	1.25	2.5	3.75	5	6.25	7.5	8.75	10	12.5	15
Abs	0.111	0.044	0.024	0.027	0.024	0.026	0.026	0.005	0.002	0.002
Q (mg/g)	178	337	247.66	200	164.8	134.66	115.43	120.5	98.6	82.16
%R	23.97	69.86	81.50	83.56	81.50	82.19	82.19	96.57	98.63	98.63

III-4 pH_{pzc} :

Tableau III-4.1 les variations de pH_i et pH_f de CAP :

pH_i	2	4.16	5.6	6.03	7.33	8.02	9.2	10
pH_f	2.71	4.08	5	5.44	6.18	6.49	6.6	6.8

Introduction

La présence de résidus de substances médicamenteuses dans les eaux est liée à des rejets émis tout au long de leur cycle de vie depuis la fabrication des principes actifs ou des spécialités pharmaceutiques, leur utilisation en milieu hospitalier ou ambulatoire, leurs utilisations vétérinaires ou nutritionnelles à des fins d'élevage animal, y compris la pisciculture, jusqu'à la gestion des médicaments de l'armoire à pharmacie des particuliers, à la collecte et la destruction des médicaments non utilisés.

Cette présence dans les différents compartiments de l'environnement résulte d'un ensemble de caractéristiques propres à chaque substance : quantité fabriquée, métabolisation chez l'homme et l'animal, propriétés physico-chimiques et biodégradabilité de la substance et de ses métabolites dans l'eau, les sols et les chaînes alimentaires.

Les résidus pharmaceutiques peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières. Toutefois, les médicaments à usage humain, représentent la principale source de contamination des milieux aquatiques. En effet, le médicament est absorbé, métabolisé et excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu rejoint alors les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Finalement, une fraction variable du produit est rejetée par les effluents de STEP qui sont alors dilués dans les eaux de surface (rivières). Par ailleurs, lors du traitement dans les STEP, une partie du médicament peut s'adsorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci. [1]

Il est à noter que plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés dans diverses matrices environnementales incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, anti-inflammatoires, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

I-1 Classification des médicaments :

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont [2] :

1. le mode d'action,

2. l'origine,
3. la nature chimique,
4. la modalité d'action,
5. le spectre d'action.

Les médicaments peuvent aussi être classés selon leur catégorie thérapeutique comme suit :

1. Les analgésiques (agissant contre la douleur) ;
2. Les antibiotiques (antimicrobiennes ayant une activité bactériostatique et/ou bactéricides) ;
3. Les antidépresseurs (qui traitent la dépression) ;
4. Les anti-inflammatoires (agissant contre l'inflammation).

I-2 Origine des composés pharmaceutiques :

Il y a environ 4000 médicaments disponibles actuellement. Ils font partie de notre vie quotidienne. Ces composés pharmaceutiques une fois consommés (usage vétérinaire ou humain), vont se retrouver dans les écosystèmes naturels par différentes voies : [3]

1. L'excrétion directe par l'homme et l'animal via les eaux usées (plus ou moins traitées) ;
2. Les eaux de ruissellements des champs après épandage de fumier de bétail ou de boues urbaines plus ou moins stabilisées ;
3. Les eaux usées industrielles ;
4. Le transfert par infiltration à partir des eaux de surfaces fortement contaminées vers les eaux souterraines ;
5. Les lixiviats de décharge municipale ;

6. La pisciculture.

Ces rejets sont majoritairement traités dans les stations épuration et l'effluent traité se retrouve dans les eaux de surface du milieu naturel. Les boues produites par ces traitements, ou les lisiers issus de l'élevage peuvent être stockés (parfois en vue d'être incinérés) ou épandus sur les sols. Les phénomènes de ruissellement vont alors entraîner une remobilisation des composés pharmaceutiques vers les milieux aquatiques, notamment les eaux de surface, mais aussi, indirectement dans les eaux souterraines.

Il est important d'identifier, de manière quantitative et qualitative, les principales sources de contamination et les voies prédominantes d'introduction de ces composés pharmaceutiques dans l'environnement.

I-2.1 Les stations d'épuration :

Les stations d'épuration sont le premier réceptacle des rejets humains de substances pharmaceutiques. On y retrouve les rejets issus des agglomérations avec la consommation individuelle de chaque habitant, et les rejets plus spécifiques des structures hospitalières. Les apports urbains sont très variables, selon les modes de consommation voire par région [4]. D'autre part, selon les saisons, la consommation en substances, et donc les apports à la station vont varier. La plus grande variabilité provient des différences d'usage entre les groupes thérapeutiques ; ce qui nécessite des études par groupe chimique pour connaître leur devenir lors du passage en station d'épuration et la quantité de composés réellement introduite dans le milieu. Il est ainsi difficile de comparer la consommation en anti-inflammatoires dont la dose active varie entre 100 et 1000 mg et celle d'antidépresseurs, prescrits à des doses 10 fois moins importantes.

L'apport des stations d'épuration au milieu naturel peut être considérable : une série de mesures effectuées sur les effluents liquides apportés à la station d'épuration de Berlin (1 million d'habitants + 12 000 lits hospitaliers) a permis d'estimer à 2 kg de carbamazépine et 4,4 kg de diclofénac d'apport hebdomadaire de ces composés au milieu naturel [5].

I-2.2 Les rejets d'hôpitaux :

Les composés émis via les rejets hospitaliers sont de natures très variées. De plus, des composés plus spécifiques, et d'usages plus restreints tels que les agents anti-tumoraux,

certaines antiviraux, les anti-néoplasiques, les produits d'aide au diagnostic comme les agents de contraste pour IRM (Imagerie à Résonance Magnétique), les agents de contraste radiographique, les produits désinfectants sont trouvés beaucoup plus spécifiquement dans les rejets hospitaliers et surtout dans des quantités importantes quand on les rapporte au nombre d'individus traités par les hôpitaux. Certains antibiotiques comme par exemple la fluoroquinolone sont émis en très grosses quantités par les systèmes hospitaliers, ce qui peut présenter des risques spécifiques.

Les rejets émis par les hôpitaux sont donc conséquents. Cependant, ces effluents hospitaliers doivent subir un premier traitement dans une station d'épuration interne, avant de rejoindre les réseaux urbains et les stations d'épuration classiques.

I-2.3 L'usage vétérinaire :

L'utilisation des substances pharmaceutiques a encore plus rapidement évolué dans le domaine vétérinaire que dans le domaine de la médecine humaine. Les nouvelles techniques d'élevage intensif, favorisant le développement d'infections diverses chez les animaux ont motivé l'utilisation souvent excessive de médicaments de toutes sortes : antifongiques, antiparasitaires, antibiotiques, et ce dans tous les types d'élevage (piscicultures, aviculture, élevages ovins, bovins).

Outre cette utilisation thérapeutique, on trouve une utilisation dite zootechnique. En effet, il a été observé que l'adjonction de faibles quantités d'antibiotiques à l'alimentation pendant la période de croissance des animaux favorisait un gain de poids non négligeable.

Cet apport permet l'élimination d'une partie de leur flore intestinale ; ce qui diminue d'avantage leur consommation en énergie (et donc en nourriture). Les antibiotiques sont également utilisés comme agent "antistress" (notamment dans l'élevage en batterie). Cette utilisation vétérinaire va introduire les composés dans les écosystèmes aquatiques par des voies directes (effluents des fermes aquacoles, épandage des lisiers...

I-2.4 Autres origines :

Certains composés, compte tenu de leurs capacités thérapeutiques, ont été utilisés en tant que biocides. La warfarine utilisée en thérapeutique humaine, est aussi employée comme rodenticide (action anticoagulante). Le paracétamol, analgésique reconnu en médecine

humaine, est également utilisé comme nourriture d'appât toxique pour stopper la prolifération des serpents bruns arboricoles (*Boiga irregularis*).

Enfin, l'acide acétylsalicylique (aspirine) possède de multiples usages en tant qu'agent kératolytique, et agent conservateur dans l'industrie agroalimentaire.

Ces exemples montrent les utilisations multiples et transversales des substances pharmaceutiques, ce qui implique d'éventuelles autres voies de contamination que les stations d'épuration ou l'épandage des lisiers agricoles.

En parallèle des apports anthropiques de substances pharmaceutiques, il existe des apports naturels dans l'environnement. Concernant les sources diffuses d'œstrogènes dans l'environnement, une étude faisant un bilan des différentes sources d'œstrogènes dans le milieu naturel a conclu que la part relative qui incombe au traitement thérapeutique contribue pour moins de 5 % à la contamination environnementale. Ces sources, diffuses, sont difficilement identifiables et concourent à la contamination globale des écosystèmes. [6]

La figure ci-dessous résume les voies d'accès des résidus pharmaceutiques dans les milieux aquatiques naturels :

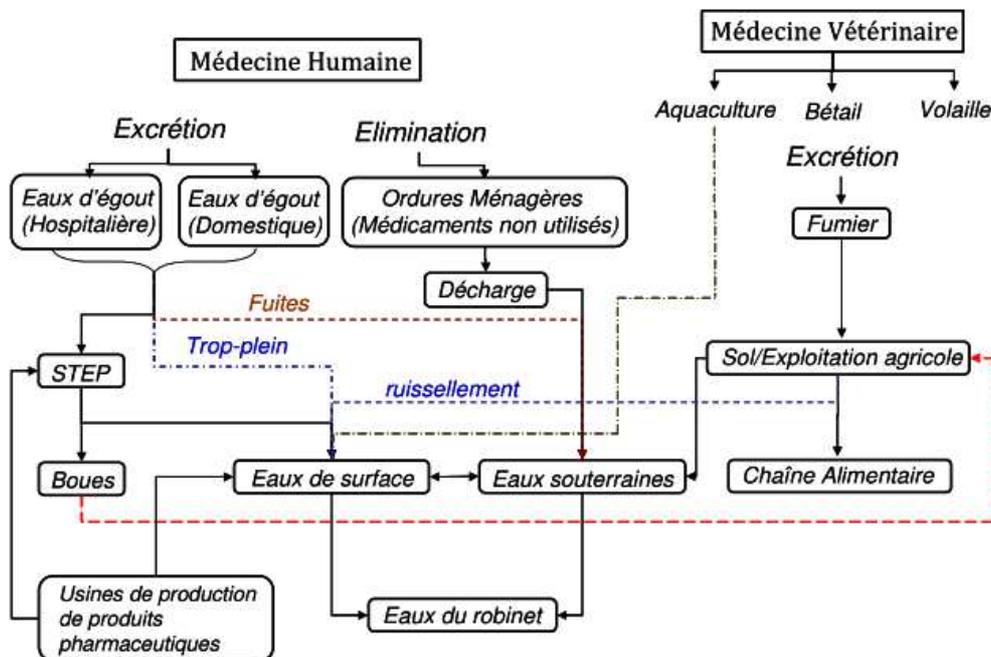


Figure I.1: Sources et voies possible de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatiques amendement [7]

I-3 Présence des produits pharmaceutiques dans les différents compartiments aquatiques :

La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique se produit habituellement sous forme de mélanges, de ce fait une prévision précise de la toxicité des mélanges est indispensable pour l'évaluation des risques pour l'environnement.

Dans une étude réalisée par Sadezky *et* Schlüsener *et al.* 2008 [8] sur la présence de produits pharmaceutiques dans les milieux aquatique a montré que 75 % des mesures sur 58600 données reportées sont relatives aux effluents de station d'épuration et aux eaux superficielles (Figure I-2). Les données proviennent à plus de 50 % de l'Allemagne suivie par le Canada (12 %) et la France (6 %).

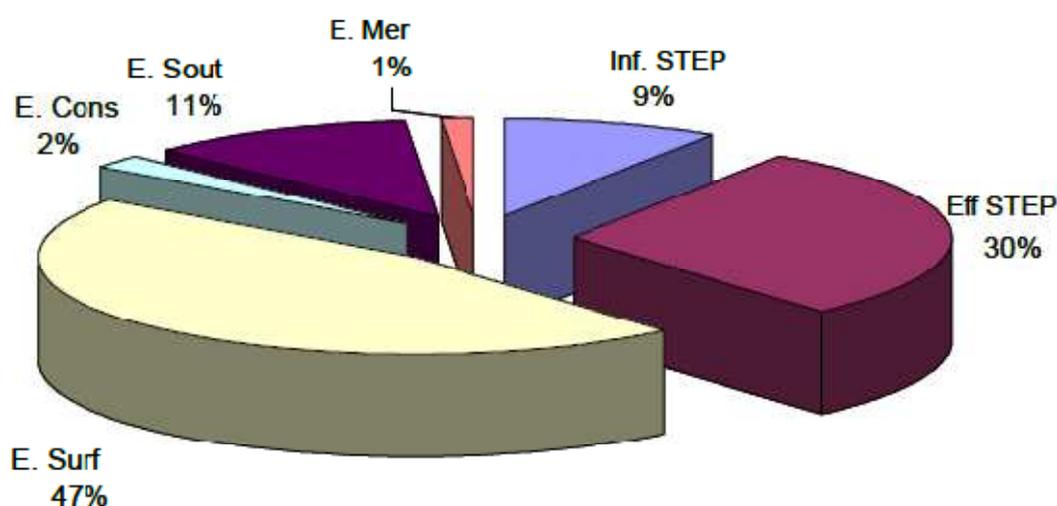


Figure I-2 Les produits pharmaceutiques dans les compartiments aquatiques

Les principales familles des médicaments détectées dans l'environnement aquatique sont données dans la figure suivante :

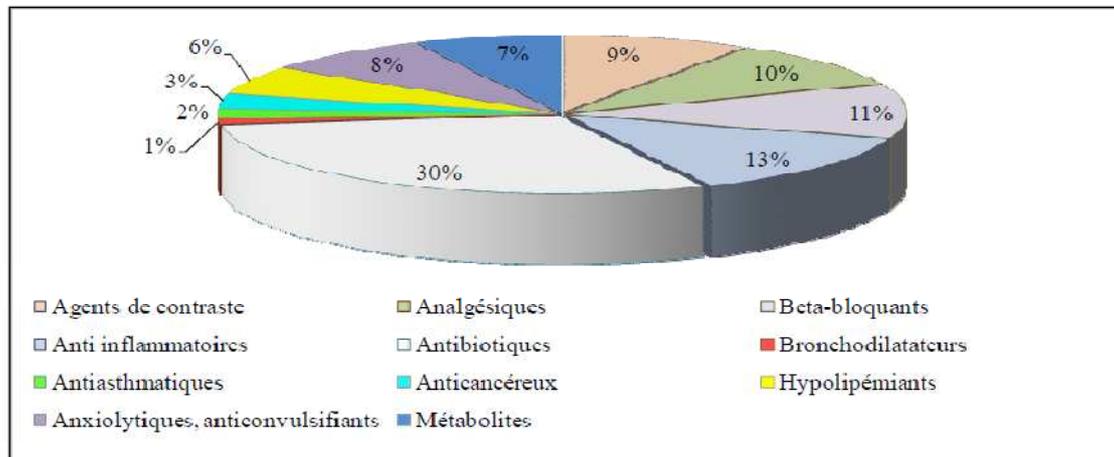


Figure I-3 Principales classes de molécules quantifiées dans l'environnement [9]

Le rejet continu des médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance [10]. Leur présence dans les milieux aquatique dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydro-solubilité, de la stabilité des molécules et de leur demi-vie [11].

Bien que ces substances soient retrouvées dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles bien au dessous des doses thérapeutiques utilisées [12], elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques à un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique...) [13].

I-3.1 présence dans les eaux de station d'épuration :

Compte tenu de l'importante variabilité dans le traitement, les concentrations mesurées dans les effluents de sortie varient, selon la capacité de la station, son mode de traitement et les conditions climatiques, mais aussi la nature du composé. Le tableau suivant, nous donne les concentrations mesurées dans les effluents des STEP.

Tableau I- 1 : Données de présence dans les effluents de station d'épuration ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Composés	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Carbamazépine	Antidépresseur	6,5 (Ternes, 1998)
Bézafibrate	Hypolipémiant	4,6 (Ternes, 1998)
Gemfibrozil		1,5 (Ternes, 1998)
Ac. clofibrigue		1,6 (Stumpf <i>et al.</i> , 1996)
Salbutamol		0,17 (Ternes, 1998)
Terbutaline	Broncho-dilatateurs	0,12 (Ternes, 1998)
Propranolol	Bêtabloquant	0,29 (Ternes, 1998)
Metoprolol		22 (Ternes, 1998)
Iopromide		11 (Ternes et Hirsch, 2000)
Iopamidol	Agent de contraste	15 (Ternes et Hirsch, 2000)
Ifosfamide	Antinéoplasique	29 (Ternes, 1998)
Aspirine	Analgésique	54 (Ternes, 1998)
Paracétamol	Anti-inflammatoire	6 (Ternes, 1998)
Naproxène	AINS	2,6 (Tixier <i>et al.</i> , 2003)
Kétoprofène		0,38 (Ternes, 1998)
Indométhacine		0,6 (Ternes, 1998)
Ibuprofène		4,6 (Tauxe-Wuersch <i>et al.</i> , 2005)
Diclofénac		2,5 (Drewes <i>et al.</i> , 2002)

I-3.2 Eaux de rivières :

Après les rejets de stations d'épuration, ce sont les rivières, lieux de déversements des effluents urbains, qui ont été les plus étudiées. De nombreuses études recensent les niveaux de concentration dans différents pays. Sur l'ensemble des études, un certain nombre de composés sont régulièrement détectés. Cette liste de composés est à mettre en parallèle des données de consommation et de dégradation. En effet, en fonction des apports au milieu (stations d'épuration et autres apports), phénomènes de dégradation (dans les stations ou dans le milieu), les concentrations vont varier dans les écosystèmes aquatiques. Le Tableau I-2 présente quelques unes des données obtenues lors des principales études à travers le monde.

Les ordres de grandeurs varient du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$ selon les composés. Globalement, certaines classes sont systématiquement détectées, dont les anti-inflammatoires non stéroïdiens, à la fois fortement consommés et relativement rémanents et ce souvent au niveau du $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Les composés d'usage plus contrôlés ou à dose plus faible (antidépresseurs, hormones stéroïdiennes,...) sont plus rarement détectés dans les eaux de surface, et dans des ordres de grandeur plus faibles, de l'ordre de la centaine de ng.L^{-1} .

Tableau I- 2 : Données de présence dans les eaux de rivières ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Composés	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Carbamazépine	Antidépresseur	1,1 (Ternes, 1998)
Diazépam		0,06 (Boyd et al., 2003)
Caféine		0,05 (Boyd et al., 2003)
Bézafibrate	Hypolipémiant	3,1 (Ternes, 1998)
Gemfibrozil		0,51 (Ternes, 1998)
Ac. clofibrrique		0,55 (Stumpf et al., 1996)
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	0,19 (Bound et Voulvoulis, 2006)
Propranolol	Bêtabloquant	0,59 (Ternes, 1998)
Metoprolol		22 (Ternes, 1998)
Iopromide	Agent de contraste	0,09 (Sacher et al., 2005)
Iopamidol		0,18 (Sacher et al., 2005)
Aspirine	Anti-inflammatoire	4,1 (Ternes, 1998)
Paracétamol		0,11 (Kolpin et al., 2004)
Naproxène	AINS	0,39 (Ternes, 1998)
Kétoprofène		0,12 (Ternes, 1998)
Indométhacine		0,2 (Ternes, 1998)
Ibuprofène		0,53 (Ternes, 1998)
Diclofénac		1,2 (Buser et al., 1998)

I-3.3 Eaux de mer :

Compte tenu des difficultés analytiques rencontrées quand il s'agit de doser des composés à des niveaux de l'ordre du ng.L^{-1} et du niveau de dilution du milieu marin, il n'existe encore que très peu d'études sur la présence des substances pharmaceutiques dans ce milieu.

Une étude dans la Mer du Nord a néanmoins permis de détecter l'acide clofibrrique à une concentration de $7,8 \text{ ng.L}^{-1}$.

I-3.4 Eaux souterraines :

Les études de la contamination des eaux souterraines sont encore peu nombreuses, notamment parce qu'elles restent difficiles à mettre en œuvre, compte tenu des difficultés d'échantillonnage (accessibilité).

Généralement, les effluents traités des stations d'épuration sont rejetés dans les eaux de surface, mais il peut arriver, dans les régions où l'eau est une denrée rare, que ces effluents servent à réalimenter des nappes après une simple étape de percolation à travers le sol, ou après un traitement tertiaire. Dans certains cas, il a été observé une contamination des nappes suite à la percolation des eaux de pluies via des déchetteries anciennes enfouies, ce qui a entraîné une contamination des nappes profondes. Il a été montré que le devenir dans les eaux profondes est comparable à ce qui se passe dans les eaux de surface.

Des études menées en Allemagne et aux Etats-Unis indiquent que les nappes profondes sont moins impactées que les nappes superficielles et montrent une contamination en carbamazépine (160 à 360 ng.L⁻¹), en acide clofibrique (20 à 60 ng.L⁻¹) et au diclofénac (15 à 40 ng.L⁻¹).

I-3.5 Eaux de boisson :

La présence de composés pharmaceutiques dans les eaux de boissons restent peu nombreuses, mais se développent car les difficultés croissantes d'alimentation en eau, entraînant ainsi un potentiel enrichissement en divers composés persistants. Il faut noter que globalement, le carbamazépine, diclofenac, ibuprofène, phénazone et propylphénazone sont les composés les plus rémanents présents dans les eaux de boisson.

I-4 Devenir des résidus de médicaments dans l'environnement :

L'étude du comportement et du devenir des médicaments dans l'environnement, ainsi que la compréhension des mécanismes qui les sous-tendent, sont des domaines où les connaissances sont encore restreintes. Il est nécessaire de développer :

- l'étude de la dégradation des médicaments dans l'environnement, pour laquelle les données sont très limitées. Les mesures et la mise en place d'essais de dégradation systématiques pour les substances pharmaceutiques apparaissant difficilement réalisable, le développement de modèles prédictifs adaptés, comme il en existe pour d'autres catégories des polluants, est une voie à explorer ;
- l'étude de l'absorption (sorption) des médicaments aux matières en suspension et au sédiment, où le développement des modèles est une alternative à la mesure systématique. [14]

Des méthodes alternatives à l'analyse systématique peuvent donc être envisagées, comme le recours à des traceurs chimiques spécifiques d'une contamination par les médicaments, ou encore l'utilisation de modèles permettant d'estimer les concentrations dans l'environnement [15]. Dans le cas des médicaments humains, sur la base d'un modèle simple et en disposant des données appropriées, il est relativement aisé d'estimer les concentrations attendues dans les effluents de STEP et les eaux de surface.

Par ailleurs, le devenir des résidus de médicaments dans l'environnement aquatique et terrestre (effluents des STEP, sols, eaux souterraines, eaux de surface et sédiments) nécessite la connaissance de caractéristiques physico-chimiques et environnementales de ces substances actives permettant d'appréhender leur comportement dans les divers compartiments du milieu naturel :

1. La structure moléculaire qui peut permettre de prévoir certaines voies de dégradation ou de transformation,
2. La volatilité décrite par la tension de vapeur à 20°C et la constante de Henry,
3. La mobilité de la molécule décrite par la solubilité dans l'eau et le coefficient de partage Kow. Le Kow représente la répartition de la concentration d'une substance dans l'octanol par rapport à celle dans l'eau. Il indique si une molécule est plutôt hydrophile (log Kow faible) ou hydrophobe (log Kow élevé) et permet d'estimer la bioconcentration de celle-ci. Il permet en outre d'estimer la sorption d'une substance organique sur un sol. En effet, un log Kow élevé indiquerait une tendance à l'adsorption sur les particules.

L'étude des données disponibles dans la littérature récente a permis de tirer les conclusions suivantes quant à l'élimination des produits pharmaceutiques dans les installations de traitement des eaux résiduaires :

1. les taux d'élimination sont très différents selon le type de produit; ils varient de 0 à 99 %;
2. le type de procédé d'épuration peut avoir une grande influence sur l'élimination des produits pharmaceutiques.

- les conditions opératoires comme le temps de pluie, la température, le type d'aération, le type de traitement tertiaire et l'infiltration modifient beaucoup l'efficacité du traitement [16].

Toutefois, parmi les traitements classiques, les boues activées donnent le meilleur taux d'élimination en ce qui concerne les estrogènes [17]. Cependant, des techniques plus récentes, comme les procédés membranaires ou le traitement sur charbon actif, permettent d'améliorer encore ces résultats [18].

Le Tableau I- 3 fait l'état des lieux des taux moyens d'élimination mesurés pour quelques composés entre l'entrée et la sortie des stations d'épuration et montre les importantes variations mesurées selon les études.

Tableau I- 3: Taux d'élimination moyen mesurés dans diverses stations d'épuration

Composés	Taux d'élimination	Références
Ibuprofène	80- 90 %	(Andreozzi <i>et al.</i> , 2003 ; Heberer, 2002a ; Heberer, 2002b ; Joss <i>et al.</i> , 2005 ; Koutsouba <i>et al.</i> , 2003 ; Stamatelatou <i>et al.</i> , 2003 ; Tauxe-Wuersch, 2005 ; Ternes <i>et al.</i> , 2004b)
Naproxène	40 -88 %	
Paracétamol	>99 %	
Kétoprofène	17- 75 %	
Diclofénac	17-75	
Gemfibrozil	46-69 %	
Salbutamol	94 %	
Carbamazépine	0- 35 %	

I-5 Données de toxicité :

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

- risque pour les peuplements naturels. Ce type de risque concerne les effets des toxiques sur les écosystèmes.
- risque pour la santé humaine liée à la présence de nombreuses substances chimiques et notamment pharmaceutiques.

En effet, dans l'environnement, on ne retrouve pas les substances pharmaceutiques de manière isolée, mais associées à de nombreux autres contaminants. Or, il a été montré que :

- d'une part, les mélanges de médicaments sont plus toxiques que les substances isolées [19] ;
- et que d'autre part, dans le cas de mélanges de contaminants en général, des effets peuvent être observés pour des concentrations inférieures aux concentrations sans effet (NOEC) déterminées pour les substances isolées [20].

Du fait des risques toxicologiques des composés pharmaceutiques, on doit porter une attention particulière aux [21] :

1. Agents cytostatiques (quelques antibiotiques) et médicaments immunosuppresseurs; à cause de leur propriétés embryotoxique, cancérigènes et mutagènes ;
2. Antibiotiques et désinfectants ; parce que ces groupes sont très toxiques pour les bactéries et les autres micro-organismes de l'environnement, mais aussi parce qu'ils peuvent contribuer, dans l'environnement, à l'augmentation du potentiel de résistance des bactéries pathogènes mutantes ;
3. Hormones ; elles peuvent avoir un grand impact sur les hommes et les animaux en perturbant leurs fonctions hormonales, même en faible concentration ;
4. Chlorophénols et réactifs libérateurs de chlore, comme l'hypochlorite de sodium et
5. les composés organiques halogénés adsorbables(AOX) ; ces groupes ont été beaucoup utilisés dans la fabrication de désinfectants, de certains solvants et de produits radio-contrastants de rayons X dans les hôpitaux. Très souvent ils ne sont pas biodégradables et ils diffusent largement dans l'environnement aquatique. Ils entrent ainsi dans le cycle d'alimentation en eau potable.

La présence des médicaments dans les eaux peut présenter des dangers de toxicité pour les animaux et les hommes. Ainsi, une étude réalisée sur les effluents montre que les effluents hospitaliers ont une forte génotoxicité (toxicité altérant les gènes). Le test MICROTOX révèle une toxicité globale 5 à 15 fois supérieure à celle d'un effluent urbain classique. Parmi ces échantillons à fort pouvoir toxique, environ 20% sont capables de générer une activité génotoxique en particulier pour les rejets du matin, plus concentrés [22].

I-5.1 Toxicité aiguë

Elle correspond à l'adsorption unique d'une dose élevée d'une substance chimique.

En règle générale, les produits pharmaceutiques n'ont pas d'effets toxiques aigus sur les organismes aquatiques en raison de leurs faibles concentrations, dans l'ordre de ng- μ g/L (la toxicité aiguë étant de l'ordre de 1-100 mg/L) mais ils peuvent montrer des effets subtils de leur introduction en continue dans l'environnement agissant comme pseudo-persistants [23]. La majorité des informations actuellement présentes concerne la toxicité aiguë des substances pharmaceutiques.

Le Tableau I- 4 présente quelques valeurs de CL_{50} sur des organismes (La CL_{50} est la concentration létale qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique). Des effets de toxicité ont été étudiés sur des espèces végétales aquatiques. Les effets observés ont montré une inhibition de la photosynthèse par diminution des concentrations en chlorophylle a, b et caroténoïdes dans les végétaux exposés à l'atorvastatine, un hypolipémiant

Néanmoins, les seuils de concentrations nécessaires pour obtenir ces effets létaux sont très élevés, de l'ordre du mg/L et sont donc rarement observés dans les milieux naturels

Tableau I- 4 : Données de toxicité aiguë.

Composés	Espèce cible	Famille	CL ₅₀	Référence
Carbamazépine	<i>Chironomus sp.</i>	Insecte	> 4 mg.l ⁻¹	(Nentwig et al., 2004)
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacé	77,7 mg.l ⁻¹	(Ferrari et al., 2003)
Ac. clofibrrique	<i>Chironomes sp.</i>	Insecte	> 0,4 mg.l ⁻¹	(Nentwig et al., 2004)
Diazépam	<i>Artemia sp.</i>	Insecte	12,2 mg.l ⁻¹	(Nunes et al., 2006).
Diclofénac	<i>Danio rerio</i>	Poisson	480 µg.l ⁻¹	(Dietrich et al., 2002)
Atorvastatine	<i>Lemna gibba</i>	Macrophyte	260 µg.l ⁻¹	(Brain et al., 2004)
Fluoxétine	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacé	234 µg.l ⁻¹	(Brooks et al., 2003b)
	<i>Pimephales promelas</i>	Poisson	705 µg.l ⁻¹	(Brooks et al., 2003b)
	<i>P. subcapitata</i>	Algue	39 µg.l ⁻¹	(Brooks et al., 2003b)
Aspirine	<i>Daphnia magna</i>	Crustacé	118 mg.l ⁻¹	(Ferrari et al., 2003)
Paracétamol	<i>Daphnia magna</i>	Crustacé	50 mg.l ⁻¹	(Ferrari et al., 2003)
Naproxène	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacé	66 mg.l ⁻¹	(Isidori et al., 2005)

Les tests de toxicité aiguë n'ont pas réussi à détecter les effets provoqués par l'action des produits pharmaceutiques à des concentrations retrouvées dans l'environnement. Parallèlement, certains tests ont montré que la toxicité peut être influencée par des effets additifs et/ou de synergie [24]. Ceci soulève des questions concernant la capacité de mélanges d'induire des altérations génétiques ou mutagènes [25].

I-5.2 Toxicité chronique :

La toxicité chronique correspond à une exposition quotidienne ou à une ingestion répétée de faible doses de médicaments pendant un temps plus au moins long.

En ce qui concerne les effets chroniques, les études n'en sont actuellement qu'à leurs balbutiements.

Les difficultés résident dans la mesure de très faibles concentrations, dans la caractérisation des effets subléthaux et dans la mise en place d'études sur de longues périodes d'exposition. En effet, il est difficile de caractériser la toxicité chronique d'un composé qui peut de plus différer du mode d'action de la toxicité aiguë.

Une des premières études sur le poisson a été appliquée à la truite (*Oncorhynchus mykiss*), en exposant les organismes par l'eau au diclofénac.

Cette étude a montré qu'au dessus de 1 µg/L, quatre semaines d'exposition entraînent les premières altérations histopathologiques (au niveau des reins et des branchies) allant jusqu'à une dégradation de la fonctionnalité de ces organes. Aussi, les effets toxiques du diclofénac (toxicité cellulaire, génotoxicité, effets oestrogènes) sur la faune aquatique ont été mis en avant pour des teneurs inférieures à 1 µg/L [26].

Les eaux superficielles et souterraines constituant la ressource de production d'eau destinée à la consommation humaine. L'homme est le dernier anneau de la chaîne qui subit les conséquences de la pollution de l'eau par les médicaments. En général, les effets sur l'être humain de cette contamination à faibles doses sont encore inconnus. Néanmoins, on ne peut négliger la nécessité d'évaluer les risques à long terme d'une exposition prolongée à des traces de produits pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation, notamment pour certaines populations à risques comme les enfants, les femmes et les personnes souffrant de déficiences enzymatiques.

II. Généralités sur le diclofénac :

Le diclofénac est un Anti inflammatoire Non Stéroïdien appartenant à la famille des acides aryl-alcanoïques. C'est un dérivé de l'acide phényl-acétique. La formule brute est $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$. Les éléments figurant dans la formule chimique de Diclofénac sont dans les proportions suivantes : C 56,78 %, H 3,74 %, Cl 23,94 %, N 4,73 %, O 10,8 %.

Le diclofénac est un antalgique, antipyrétique et anti-inflammatoire. Il réduit la douleur, la fièvre et l'inflammation. Il est aussi un inhibiteur de courte durée des fonctions plaquettaires. Le terme « Non Stéroïdien » est utilisé pour le distinguer des glucocorticoïdes qui (parmi un large éventail d'effets) ont une semblable action anti-inflammatoire.

Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline de couleur blanche à ivoire avec une légère odeur d'amine et un goût amer.

Le diclofénac est employé chez l'enfant dans le traitement des rhumatismes inflammatoires infantiles à la posologie de 2 à 3 mg/kg/jour en 2 à 3 prises.

Chez l'adulte, on l'utilise dans le traitement au long cours :

1. des rhumatismes inflammatoires chroniques (polyarthrite rhumatoïde, spondylarthrite ankylosante,...)
2. de certaines arthroses douloureuses et invalidantes, et dans des traitements de courte durée, lors :
 1. de poussées d'arthrose, de lombalgies,
 2. de tendinites et de bursites,
 3. mais aussi lors de dysménorrhées essentielles ou de coliques néphrétiques.

Sa posologie est alors de 150 mg/jour/adulte en 3 prises en traitement d'attaque puis de 75 à 100 mg/jour/adulte en 2 prises en entretien. Selon « les entreprises du médicament » (LEEM), organisation consultée en 2011, il existe actuellement 41 spécialités pharmaceutiques contenant le diclofenac comme principe actif (LEEM, 2011a), sont disponibles pour différents types d'administration :

1. Par voie cutanée (gel en flacon pressurisé, gel) ;
2. Par voie orale (comprimé enrobé gastéro-résistant) ;
3. Par voie intramusculaire (solution injectable).

II.1 Caractéristiques physico-chimiques du diclofenac :

Le diclofénac est caractérisé par des faibles propriétés acides (pKa 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°C, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de

l'ordre de 276 ± 2 nm. Il est à noter que dans la littérature, les valeurs de solubilité du diclofénac varient significativement [27].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du diclofénac sont récapitulées dans le tableau I.5) :

Tableau I.5 : Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac

<i>Masse Molaire (g/mol)</i>	296.147	
<i>Point de fusion °C</i>	100-102	
<i>Solubilité dans l'eau</i>	21,3 g/l	Novartis MSDS ; cité par Hoeger et al., 2008
	2,37 mg/l	Monteiro et Boxal, 2010
<i>Longueur d'onde (nm)</i>	276 ± 2	
<i>pKa</i>	4.16	
<i>Log Kow</i>	4.51	
<i>pH en solution aqueuse</i>	7.8-8.3	
<i>Pression de vapeur (pascal)</i>	$8.17 \cdot 10^{-6}$	
<i>Constante de Henry (atm/m³/mol)</i>	$1 \cdot 10^{-10}$	

II.2 Occurrence et toxicité du diclofénac :

Il est à noter que la présence du diclofénac dans les différents compartiments aquatiques ainsi que sa toxicité ont été étudiées dans les paragraphes cités précédemment.

II.3 Elimination du diclofénac :

II.3.1 Elimination du diclofénac par les stations d'épuration classiques :

L'élimination des résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration et dans les usines de production d'eau potable a été étudiée dans le cadre du projet KNAPPE [28]. L'influence de la configuration du réacteur, le temps de séjour des boues (SRT), le temps de séjour hydraulique (HRT), la température (saison) et la concentration des substances

pharmaceutiques spécifiques dans les eaux usées en entrée et sortie de stations d'épuration sont les paramètres recensés pour la comparaison des différentes technologies.

La biodégradation est un processus d'élimination très important dans le traitement des eaux usées. Il peut avoir lieu dans les zones de traitement des boues activées en aérobiose et en anaérobiose, ou pendant la digestion des boues d'épuration en anaérobiose [29]. Cette dégradation est réalisée par des micro-organismes et, en général, augmente avec le temps de rétention de l'eau et des boues.

Le **diclofénac** se biodégrade significativement **lorsque le temps de rétention des boues est d'au moins 8 jours** [30].

Le diclofénac est plus faiblement éliminé dans les STEP que d'autres AINS, avec des taux d'élimination variables, à savoir entre **17% et 70%** [31] obtient un taux d'élimination de seulement 17%, en démontrant une haute persistance du diclofénac après la STEP. D'autres auteurs rapportent un même taux d'élimination en STEP [32].

II.3.2 Elimination du diclofénac par les nouveaux procédés :

L'étude de l'efficacité d'élimination de cette substance dans les STEP dotées des différents traitements tertiaires [33] a révélé les résultats mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau 1.6 : Rendements d'élimination complémentaire (%) de la filière eau par traitement tertiaire

<i>Traitement préliminaires</i>			<i>Traitement avancé</i>		
<i>Traitement tertiaire</i>	<i>Filtration sur sable</i>	<i>Décantation rapide</i>	<i>Osmose Inverse</i>	<i>ozonation</i>	<i>Filtration sur Charbon Actif</i>
<i>> 70%</i>	<i>30-70%</i>	<i>30-70%</i>	<i>> 70%</i>	<i>> 70%</i>	<i>> 70%</i>

Il a été mis en évidence que les procédés d'épuration avancés permettent une bonne élimination des substances pharmaceutiques, sans les éliminer totalement.

II.3.2.1. Ozonation :

Le diclofénac est efficacement éliminé par ozonation, avec des concentrations d’ozone supérieures à 0,5 mg d’O₃/L [34]. Le taux d’élimination du diclofénac par ozonation peut atteindre 90% [35]. Le couplage ozone-péroxyde d’hydrogène comporte une meilleure efficacité d’élimination du diclofénac [36]. L’oxydation du **diclofénac** par traitement par ozonation peut induire la formation de sous produits. Des études plus approfondies concernant la **formation de métabolites toxiques** seraient nécessaires [37].

II.3.2.2 Rayonnements UV :

Les rayonnements UV sont parfois utilisés pour la désinfection des eaux [38]. Les risques de formation des produits de transformation induits par des réactions secondaires sont très faibles voire nuls. Les composés plus photosensibles vont se dégrader plus facilement [39]. L’efficacité de ce traitement peut atteindre 59,4% pour le diclofénac [40].

II.3. 2.3 Charbon actif :

Le charbon actif est un matériau prometteur capable d’éliminer par adsorption un grand nombre de micropolluants, dont des produits pharmaceutiques [41]. C’est un composé extrêmement adsorbant de par sa porosité. En grain, le charbon actif favorise le développement d’une biomasse bactérienne qui participe à la dégradation des substances organiques. De cette manière, le charbon actif peut provoquer la diminution des résidus de médicaments par adsorption et par biodégradation. L’efficacité de ce procédé pour le diclofénac est assez conséquente, avec plus de 80% d’élimination par charbon actif en poudre (CAP) [42].

II-1 Définition des processus d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide ou gazeuse et concentrée sur la surface d'un matériau solide (adsorbant). Cette séparation peut se faire selon deux types de mécanisme : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [43]

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:

- ✓ l'adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals.
- ✓ l'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

II-2 Types d'adsorption :

II.2.1. Chimisorption (adsorption chimique) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [44].

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

II.2.2 Physisorption (adsorption physique) :

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. Les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 5 à 40 kJ/moles [45].

❖ *Comparaison entre les deux types d'adsorption :*

Le tableau II.1 montre les différences entre les deux types d'adsorption

Tableau II.1 : Critère de distinction entre l'adsorption physique et chimique [46]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Force de van der waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1-10 $kcalmol^{-1}$	10-25 $kcalmol^{-1}$
Processus de désorption	facile	difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

II.3. Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse :

C'est un transfert d'une phase aqueuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface d'un matériau appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes principales :

- ❖ Transfert de la particule (très rapide)
- ❖ Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon (rapide)
- ❖ Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (lente)
- ❖ Adsorption dans un micropore (très rapide)

L'efficacité de l'adsorption est en fonction de la concentration, de la polarité de la substance dans l'eau et de la température du milieu. Certains auteurs ont affirmé que l'adsorption dans l'eau est plus favorable aux substances polaires, moins efficace contre les solvants apolaires et les composés chlorés à faible poids moléculaire [47]. L'adsorption en phase aqueuse est un phénomène de surface.

II.4 Cinétique d'adsorption :

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption. L'ensemble de la littérature sur le sujet considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes suivantes :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant,
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs,
- la réaction d'adsorption elle-même.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante).

Par ailleurs, pour chacune des trois étapes, il est possible d'évaluer les paramètres liés à la cinétique d'adsorption du transfert de matière à l'aide de modèles classiques basés sur les lois de Fick. La répartition de l'adsorbat sur le réseau poreux est schématisée sur la figure (II.1).

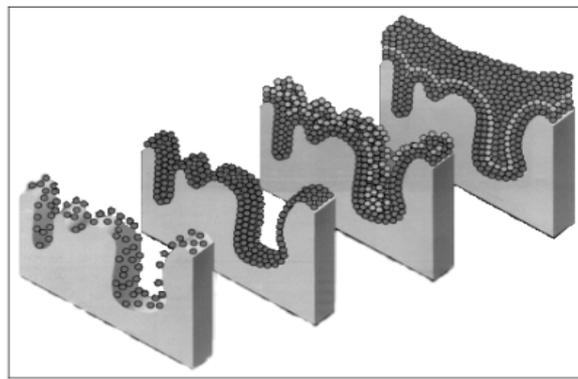


Figure II.1 Mécanisme d'adsorption d'un liquide sur un solide poreux [48]

La réaction d'adsorption implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide. Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert).

Elle est régie par :

- ❖ le régime de turbulence
- ❖ la concentration de la solution
- ❖ la quantité et les caractéristiques de l'adsorbant (surface spécifique, porosité)
- ❖ le nombre de sites actifs disponible

II.4.1 Modèle de cinétique :

L'expression des modèles cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre sont développés par Lagergren et Ho et al, nous présenterons ci dessous les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des substances organiques :

II.4.1.1 Modèle pseudo-premier ordre :

Le modèle pseudo-ordre 1 qui a été proposé par Lagergren [49], le plus ancien, considère l'adsorption comme étant un phénomène qui n'est limité que par la formation de liaisons entre les molécules du soluté et les sites actifs de l'adsorbant. La loi de vitesse peut être écrite selon l'équation II-1 suivante :

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Eq.II-1

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de soluté adsorbée au temps t (mg.g⁻¹),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

k₁ : une constante cinétique.

t : temps (mn)

II.4.1.2 Modèle pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle est développé par Ho et al [50] pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celles adsorbées sur le solide. Le modèle pseudo-deuxième ordre suit l'équation suivante :

$$Q = \frac{k_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times Q_e \times t}$$

Eq.II-2

Où les paramètres suivants représentent :

Q: la quantité de soluté adsorbée (mg.g⁻¹) au temps t,

Q_e : la quantité de soluté adsorbée (mg.g⁻¹) à l'équilibre

k₂ : une constante cinétique.

t : temps (mn)

II.5 Isotherme d'adsorption :

Les études d'adsorption liquide/solide des polluants organiques, ou inorganiques sur les charbons actifs en phase aqueuse servent à déterminer le temps de contact adsorbant/adsorbat nécessaire à établir un équilibre d'adsorption.

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique par les isothermes. Les isothermes d'adsorption qui permettent de déterminer la capacité ultime d'adsorption du charbon actif (mode batch) ; qui sont représentés la quantité d'adsorbat fixé, à température constante, par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Chaque adsorbant a sa propre isotherme d'adsorption, et dans le traitement des eaux, cette fonction est souvent modélisée par les équations de Freundlich [51] ou de Langmuir modifiée [52].

La quantité de l'espèce adsorbée peut s'exprimer aussi par le rapport de la quantité adsorbée à l'équilibre sur la quantité maximale adsorbable q_m ; ce qui définit le taux de recouvrement.

La relation obtenue par un bilan de matière appelée "isotherme d'équilibre" s'écrit de la manière suivante:

$$Q_{\epsilon} = \frac{V}{m} \times (C_0 - C_{\epsilon})$$

Eq.II.3

Où les paramètres suivants représentent :

V: le volume de solution (L)

m: la masse du solide adsorbant (g)

C_0 : la concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse (mg.L^{-1})

C_{ϵ} : la concentration résiduelle en soluté dans la phase liquide (mg.L^{-1}).

II.5.1 Modèles d'isotherme :

Plusieurs modèles classiques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption et leur validité a été vérifiée dans le cas du système solide liquide décrivant ainsi la relation entre la masse de l'adsorbât fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Nous présenterons ci dessous les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des substances organiques, celle de Langmuir et de Freundlich

II.5.1.1 Modèle de Freundlich :

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [53]. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie de la même manière. Ce modèle établi en 1926, repose sur les hypothèses citées ci-dessous :

- ❖ Adsorption de nature physique en sites localisés,
- ❖ Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- ❖ Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est la suivante :

$$Q_e = K_F C_e^n$$

Eq.II.4

Le coefficient K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0,5 < n < 1$) révèlent une adsorption modérée ou faible ($n > 1$) [54].

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (II.4.1) permettant de déduire les constantes de Freundlich K_F et n :

$$\ln Q_e = \ln K + 1/n \ln C_e$$

Eq.II.4.1

II.5.1.2 Modèle de Langmuir :

Tout comme le modèle de Freundlich, celui de Langmuir est prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant [55].

Ce modèle proposé en 1918, repose sur les hypothèses suivantes:

- ❖ Adsorption de soluté en sites localisés et une seule molécule par site, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.

- ❖ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon actif.
- ❖ Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- ❖ L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.
- ❖ Energies d'adsorption équivalente pour tous les sites,
- ❖ Absence d'interactions à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Eq.II.5}$$

Où

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

K_L : correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption (L/g).

La linéarisation de cette équation est donnée par la relation (II.5.1) et permet de déterminer graphiquement Q_m et K_L :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/Q_m K C_e \quad \text{Eq.II.5.1}$$

Pour l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant.

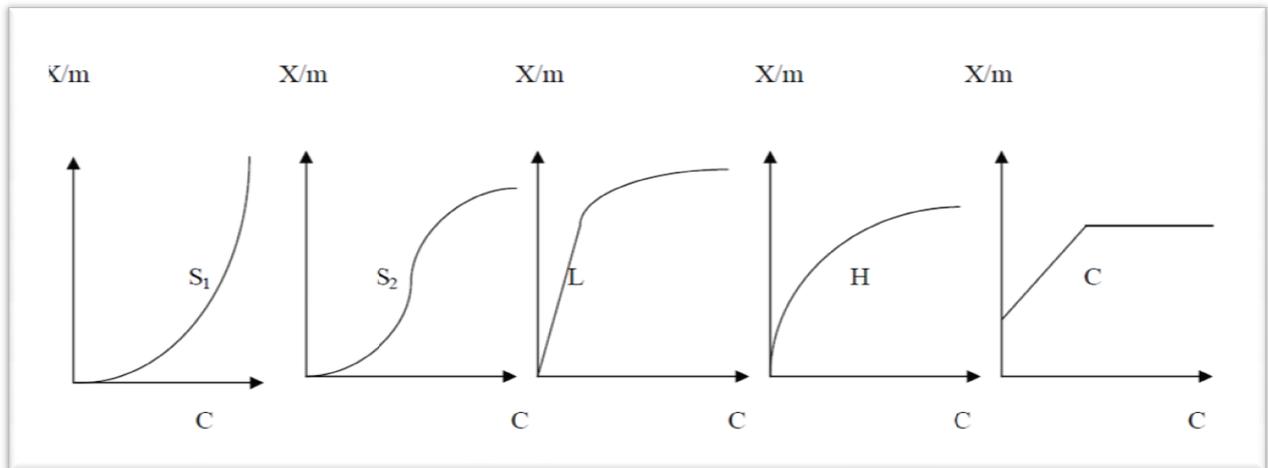


Figure II.2 : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse

Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Dans ce cas, il y'a une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H:

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C:

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

II.6 Paramètres influençant l'adsorption :

L'efficacité d'adsorption des solutés dépend d'une part des paramètres de fonctionnement du procédé, et d'autre part de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Les facteurs principaux qui influencent ce phénomène dans les solutions aqueuses peuvent être présentés comme suit :

- ❖ pH de la solution est une variable importante. Des auteurs ont montré que la valeur de pH pour obtenir la meilleure adsorption est située entre 4 et 7,1 selon l'adsorbant étudié [56].
- ❖ Nature de l'adsorbant : les caractéristiques des adsorbants (origine, volume poreux, surface spécifique, distribution poreuse, granulométrie et réactivité de surface) jouent un rôle important au cours du processus d'adsorption.
- ❖ Nature de l'adsorbat : le point d'ébullition, la solubilité, la polarité, le poids moléculaire ainsi que la structure moléculaire ont une influence notable sur le phénomène d'adsorption. En effet, les composés qui ont un poids moléculaire élevé et une faible solubilité sont mieux adsorbés.

Aussi, plus la concentration de l'adsorbat est élevée, plus la consommation de charbon augmente [57]. Les composés avec une grande hydrophobicité sont mieux adsorbés que les composés hydrophiles [58].

- ❖ Structure chimique de la molécule et la place des groupes fonctionnels vont influencer l'adsorption. Lorsqu'une molécule n'est pas symétrique, l'adsorption sera moins bonne qu'avec une molécule symétrique. On peut regrouper les différences structurelles selon leur influence sur l'adsorption.

- Les groupements fonctionnels comme (COOH), et (NH₂), (OH) diminuent la capacité d'adsorption.

- Les groupements de (NO_2) , NOH , COOR , X augmentent la capacité d'adsorption
- ❖ Température : L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.
- ❖ Surface spécifique: La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

II.7 Milieux poreux (principaux adsorbants) :

Les milieux poreux peuvent se présenter sous forme de matériaux homogène (granulés, pastilles) ou hétérogènes (dépôts de couche fine métallique ou céramique sur un substrat poreux ou non poreux). La connaissance de leur texture poreuse (surface spécifique, forme des pores, dimensions des grains,...) est indispensable, non seulement pour l'optimisation des procédés dans lesquels ils entrent en jeu mais également pour l'optimisation et la maîtrise de leur technologie d'élaboration.

La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface du réseau cristallin. Cependant, beaucoup des solides se présentent sous la forme de grains poreux du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous, interstices,...). Il existe donc une surface externe du grain, celle de son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins et une surface interne qui est celle des pores; cette dernière étant, pour les solides poreux, largement supérieure à la surface externe.

Ce phénomène est très fréquent dans les charbons actifs qui présentent des surfaces internes très grandes par rapport aux surfaces externes.

Les pores sont classés selon leurs tailles en trois catégories principales [59] :

- les micropores, de taille inférieure à 2 nm ;
- les mésopores, de taille comprise entre 2 et 50 nm ;

- les macropores, de taille supérieure à 50 nm.

Cette classification montre que la taille d'un pore peut être décrite par sa largeur (pour les pores en forme de fente), c'est-à-dire la distance moyenne entre deux parois opposées ou par son diamètre lorsque le pore est dit borgne. Cependant, les seuils entre les différentes catégories ne sont pas en réalité si bien définis car leur détermination dépend notamment de la forme du pore, mais également de la molécule-sonde étudiée (l'azote et de benzène sont souvent utilisés) comme cela sera précisé dans la suite.

Les pores peuvent aussi être classés selon le volume qu'ils occupent [60] :

- les micropores, de volume compris entre 0,2 et 0,6 ml/g ;
- les mésopores, de volume compris entre 0,2 et 0,7 ml/g ;
- les macropores, de volume compris entre 0,2 et 0,8 ml/g.

II.7.1 Charbon actif :

Le charbon actif désigne le terme général caractérisant un matériau à base de carbone amorphe préparé avec un haut degré de porosité et développant une surface spécifique élevée. Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente (poudre) composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.

De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [61].

De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes.

La structure des charbons actifs peut être assimilée à un assemblage aléatoire de feuillets constitués par des poly-cycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux, comparable à du papier chiffonné.

Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs. de plus, Suenaga et coll. [62] expliquent dans leurs travaux qu'une structure contenant des anneaux pentagonaux est naturellement poreuse, due à la courbure des couches de carbone. Elle est également plus résistante, comparée au graphite, de part l'absence des couches parallèles de graphène et la présence d'anneaux pentagonaux extrêmement stables. La texture d'un solide est définie par la structure poreuse et la surface spécifique [63].

Les charbons actifs obtenus par activation chimique possèdent généralement une large gamme de porosité dans laquelle les micropores (appelés pores d'adsorption) sont reliés aux mésopores puis aux macropores (appelés pores de transports) qui débouchent vers l'extérieur. En revanche, les charbons actifs obtenus par activation physique proposent principalement une microporosité directement reliée à la surface extérieure.

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [64]. Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne. Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés à partir d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K pour la micro- et méso-porosité et porosimétrie au mercure pour les pores les plus gros.

La composition globale du charbon actif constitue de l'élément majoritaire du charbon actif c'est le carbone, et d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA.

Le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée (1% massique pour un CA préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un CA à base de bois ou d'houille).

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly-aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon.

L'hétérogénéité chimique du CA est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique.

On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (R-COOH), phénoliques (R-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène.

La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygénés de surface (certains éthers et carbonyles, tels que pyrone et chromène), mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des couches de graphène qui joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [65].

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, [66], l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

De par ses propriétés physico-chimiques particulières, le CA peut jouer différents rôles en traitement des eaux comme adsorbant, mais aussi catalyseur direct d'oxydation pour certains polluants.

En effet, Le charbon actif est largement utilisé dans le traitement d'eaux résiduaires industrielles et la production d'eau potable, soit pour éliminer les composés organiques non biodégradables dans les eaux industrielles, soit pour éliminer la matière organique naturelle et les micropolluants présents dans les sources d'eau potable.

L'adsorption sur charbon actif offre un excellent compromis efficacité/couts, une mise en œuvre simple et une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation. Par ailleurs, l'intérêt actuel pour les produits pharmaceutiques a conduit à un certain nombre d'études sur l'élimination de ces composés par adsorption sur charbon actif.

De plus le charbon actif en poudre est mieux adapté, selon la littérature, pour le traitement des eaux résiduaires urbaines.

II.7.2 Argiles

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

1. Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, ...
2. Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns. Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite)

On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption [67] :

- ❖ Les argiles gonflables : cette classe se scinde en deux groupes, les smectites (montmorillonite, saponite, hectorite et beidillite) et la vermiculite.
- ❖ Les non gonflables : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'illite, la chlorite et la kaolinite.

Les argiles gonflables présentent un grand pouvoir adsorbant, et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par comparaison aux argiles non gonflables.

II.7.3 Zéolithes

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux.

II.7.4 Alumines et oxydes métalliques divers

Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc.

Introduction

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la présence de micropolluants notamment les produits pharmaceutiques dans les rejets des eaux usées. En effet, les principales classes pharmacologiques détectées dans l'environnement à l'échelle mondiale sont les antibiotiques, les hypolipidémies, les analgésiques, les anti-inflammatoires, les antidépresseurs, les hormones naturelles et synthétiques et les anticancéreux.

Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable des micropolluants. Néanmoins, certaines substances peuvent être qualifiées de « réfractaires » au(x) traitement(s). Ainsi, un certain nombre de micropolluants (environ 15 % des substances prioritaires) est encore présent dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées à des concentrations significatives ($> 0,1$ g/L).

Des traitements complémentaires sont donc envisageables pour ces substances réfractaires ainsi que pour ramener les niveaux de concentrations des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur.

Dans cette optique, l'objectif de notre travail est l'étude de l'élimination du Diclofenac, un anti-inflammatoire non stéroïdien, par l'adsorption sur charbon actif en poudre.

En effet, Le diclofénac est très peu sensible aux divers traitements classiques [68]. Aussi, [69] obtient un taux d'élimination de seulement 17%, en démontrant une haute persistance du diclofénac après la STEP.

La démarche suivie pour la réalisation de notre travail se résume comme suit :

- ❖ Une première partie: qui consiste à l'étude de la qualité de l'adsorbant (Infra rouge, point de charge nulle) et de l'adsorbat (influence du pH sur sa solubilité)

- ❖ Une deuxième partie: Ayant pour but le suivi de la cinétique d'adsorption et la détermination de l'isotherme d'adsorption.
- ❖ Une troisième partie qui correspond à l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption.

III-1 Méthodes et Matériels :

III-1.1 Choix du polluant :

L'étude portera sur un micropolluant organique représentatif de la famille des Anti inflammatoires Non Stéroïdiens des produits pharmaceutiques à savoir le diclofénac.

Le choix de cette molécule repose sur les critères suivants :

- 1) L'appartenance du composé aux molécules à grand volume de prescription (souvent sans prescription médicale)
- 2) Présence dans les affluents et effluents des STEP de par le monde
- 3) Toxicité

Il conviendrait de préciser que les effets toxiques du diclofénac (toxicité cellulaire, génotoxicité, effets oestrogènes) sur la faune aquatique ont été mis en avant pour des teneurs inférieures à 1 µg/L [70]. De plus, le diclofénac peut présenter des effets synergiques avec d'autres composés pharmaceutiques, comme l'ibuprofène, l'acide acétylsalicylique ou le naproxène [71].

III-1.2 Choix de l'adsorbant :

L'adsorption sur charbon actif peut être utilisée comme un traitement tertiaire pour l'élimination des résidus pharmaceutiques notamment le diclofénac. Grâce à sa grande surface spécifique, le charbon actif a un fort pouvoir adsorbant.

Le choix du charbon actif en poudre (CAP) a été motivé par le fait que sa capacité d'adsorption et sa texture sont plus élevées que pour le charbon actif en grain (CAG).

III-1.3 Dispositif expérimental :

L'étude de l'adsorption du diclofenac sur le charbon actif a nécessité l'utilisation d'un secoueur de type (Heidolph VIBRAMAX 100, figure III.1) et d'un système de filtration (figure III.2). Ce dernier sert à la séparation de la phase absorbante de la solution du diclofénac.

La détermination des concentrations de micropolluant organique (Diclofenac) est effectuée par dosage spectrophotométrique UV-visible avec une cuve en quartz de 1cm. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "Shimadzu 1700 Pharmaspec".



Figure III-1 : photo de secoueur



Figure III-2 : système de filtration

III-1.4 Caractérisation de charbon actif en poudre (CAP) :

III-1.4.1 L'analyse par Infrarouge (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles (les méthodes principales restent la RMN et la spectrométrie de masse). En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques.

La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de $4000-500\text{ cm}^{-1}$.

III-1.4.2 Détermination du point isoélectrique (PIE)/ pH_{PZC} :

Le point isoélectrique PIE ou bien le point de charge nulle (PCN) est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives.

Le protocole opératoire de détermination du pH isoélectrique (PIE) consiste à préparer une série des solutions de NaCl (0.01M, V= 50 ml,) contenant des masses de charbon actif en poudre de 100 mg à différentes valeurs de pH (2,5 à 12). Ces dernières ont été ajustées par l'addition de HCl (0,1M, 37%, $d=1.18$) ou NaOH (0,1M). L'agitation est maintenue pendant 48 H. Le contenu de ces flacons est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores $0,45\mu\text{m}$. Le pH final de chaque mélange est alors mesuré. Le pH_{pzc} est déterminé par le point d'intersection du courbe $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$ et de la première bissectrice.

III-2 Préparation des solutions étalons :

Les courbes d'étalonnages sont présentées dans les figures I.1, I.2, I.3 en annexe I. La méthode de réalisation consiste à préparer une solution mère de concentration 10 mg/L de diclofénac dans de l'eau distillée, à partir de laquelle nous avons préparés par dilutions successives une série des solutions de concentration bien déterminées variant de 0.05mg/L à 10mg/L à différents pH (4.16, 5.6, et 7.3), par la suite analysées par spectroscopie UV-visible (pharmaspec UV-1700 SHIMADZU, 276 nm) qui donne la variation de densité optique DO en fonction des concentrations initiales (C_i) des solutions aqueuses du diclofénac de sodium. Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98. Ces courbes serviront à la détermination des concentrations des solutions après adsorption sur charbon actif.

III-3 Essais d'adsorption du Diclofénac sur charbon actif en poudre :

Les tests d'adsorption réalisés regroupent deux principales étapes suivantes :

- ❖ La cinétique d'adsorption
- ❖ L'isotherme d'adsorption

III-3.1 Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur le charbon actif en poudre, nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention et de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption.

Pour cela, une série de flacons sont placés sur le secoueur avec une oscillation rotative de 200 tours par minute, en utilisant une concentration du charbon actif de 40 mg/L, correspondant à une masse d'adsorbant de 0.008g dans un volume de 200 mL de solution contenant une concentration initiale de 5mg/L de diclofénac.

D'autres essais ont été réalisés avec une concentration de 10 mg/L du diclofénac, à des intervalles de temps de 10 minutes à 24 heures. Ces tests ont été effectués à une température ambiante d'environ $19 \pm 22^\circ\text{C}$.

Des prélèvements sont effectués puis filtrés sous vide sur des filtres en verre GFC de $0.45\mu\text{m}$ de vide de pore de type Whatman. Les filtrats sont analysés par UV-Visible à la longueur d'onde appropriée 276 nm. Le pH final pour chaque solution est contrôlé par un pH-mètre de type (EUTECH « instrument pH 510 »). Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures. En effet, pour étudier la répétabilité des résultats, les essais ont été réalisés en triplicatas.

III-3.2 Isotherme d'adsorption :

Dans cette étude, nous avons suivi le même protocole expérimental adapté précédemment en faisant varier les masses d'adsorbant de (1.25mg, 2.5, 3.75, 5, 6.25, 7.5, 8.75, 10, 12.5, 15mg) dans un volume de 250 mL de solution de diclofenac de concentration 5mg/L.

Le pH de la solution est ajusté au besoin, avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1M).

Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant un temps de contact correspondant au temps d'équilibre préalablement déterminé. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur une membrane de 0,45µm de vide de pores et les filtrats obtenus sont analysés par spectroscopie UV visible à la longueur d'onde de 276nm.

III-3.2.1 Calcul des quantités adsorbées :

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

Eq.III-1

Avec :

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹);

C₀ : la concentration initiale de la solution (mg.L⁻¹);

C_e: la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L⁻¹);

V: le volume de l'adsorbat (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

III-3.3 Effet du pH :

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Les objectifs de cette étude est la détermination du pH favorable pour l'adsorption. Les valeurs de pH étudiées sont 2.07, 4.16, 5.7, 6.5, 7.03, 9.41 pour des concentrations en diclofénac de 5mg/L et 10mg/L

L'ajustement du pH est effectué par les solutions d'acide chlorhydrique HCl à 0.1M, 37% ou par l'hydroxyde de sodium NaOH à 0.1M et par contrôle avec un pH-mètre de type (EUTECH « instrument pH 510 »).

III-4 Résultats et Discussion :

III-4.1 Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant:

III-4.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) :

La spectrométrie IRTF est une méthode d'analyse sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. Cette analyse est utilisée comme outil d'analyse minéralogique. [72]. Les spectres IRTF sont réalisés pour une longueur d'onde comprise entre 500-4000 cm^{-1} , la figure III-3 présente les différents spectres relatifs au charbon actif (CAP).

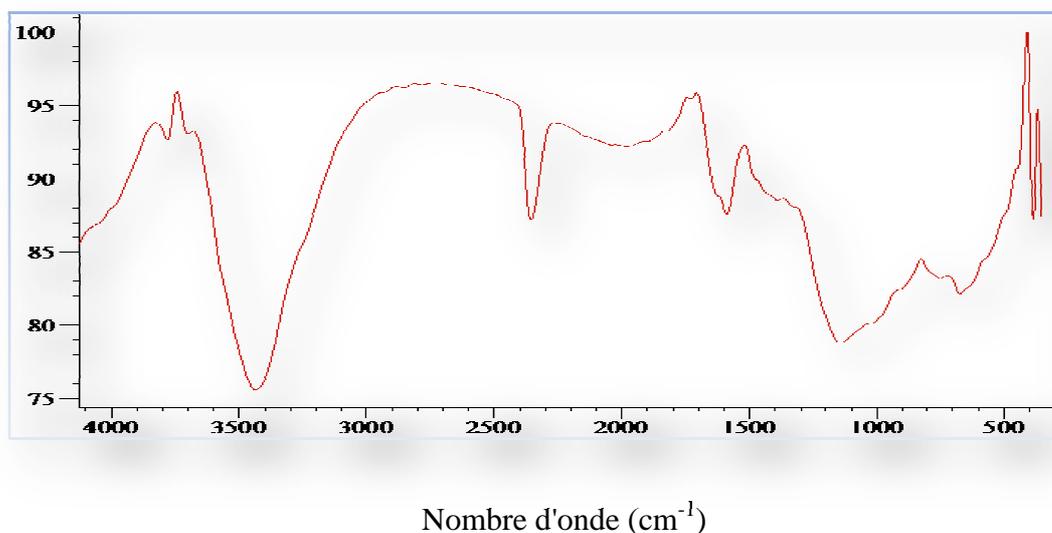


Figure III-3 : Spectre d'IRTF pour l'adsorbant Charbon actif en poudre

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'adsorption suivantes :

- Les bandes d'adsorption situées entre 3400-3200 cm^{-1} centrés vers 3437 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements alcoolique (O-H).
- Les bandes d'adsorption situées entre 2500-2000 cm^{-1} centrés vers 2352 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements alcyne ($\text{C}\equiv\text{C}$).
- Les bandes d'adsorption situées entre 1500-1000 cm^{-1} centrés vers 1585 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements aromatiques ($\text{C}=\text{C}$).
- Les bandes situées entre 1300-1200 cm^{-1} centrés vers 1142 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements acide (C-O).
- Les bandes situées entre 1000-500 cm^{-1} centrés vers 671 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation aux groupements alcane (C-C) ; et aussi aux vibrations d'élongation et de déformation aux groupements alcane (C-H).

L'analyse des spectres IRTF réalisés pour le charbon actif en poudre montrant la présence des quantités importantes des groupements alcalins (alcène ; alcyne), ainsi des groupements oxygénés (O-H ; C-O).

III-4.1.2 pH au point zéro (pH_{pzc}) :

Le pH du point de la charge zéro (pH_{pzc}) a été déterminé selon la méthode décrite par Furlan. Le pH_{pzc} est considéré comme étant le pH auquel la densité de charge électrique d'une surface indiquée égale zéro. Les valeurs des pH_{pzc} obtenues permettent de déterminer le caractère acide ou basique d'un CA et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface.

Sur la figure (III-4), nous avons tracés la courbe de pH final en fonction de pH initial. Les données expérimentales sont présentées dans l'annexe III.

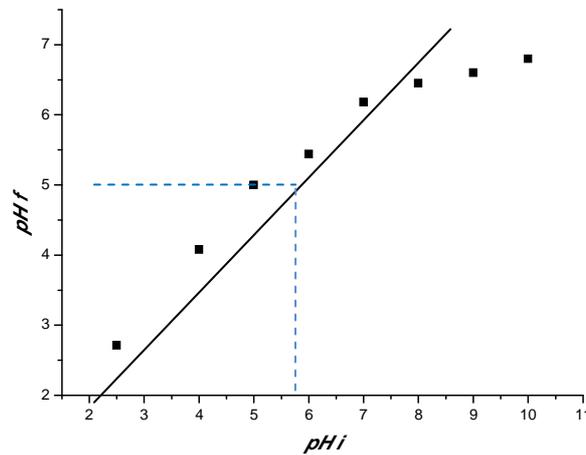


Figure III-4 : Détermination du point isoélectrique.

Le pH_{pzc} obtenu pour notre CAP est cohérent avec la quantification des groupements fonctionnels de surface obtenue par la méthode de Bohm. D'après la figure ci-dessus, le pH_{pzc} obtenu de CAP a un caractère acide ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$).

III-4.2 Résultats de l'adsorption :

III-4.2.1 Cinétique d'adsorption :

Les différents résultats de la cinétique d'adsorption pour les concentrations de 5mg/L et 10mg/L qui ont été étudiées, à différentes valeurs de pH sont présentés dans les figures III-5, III-6 :

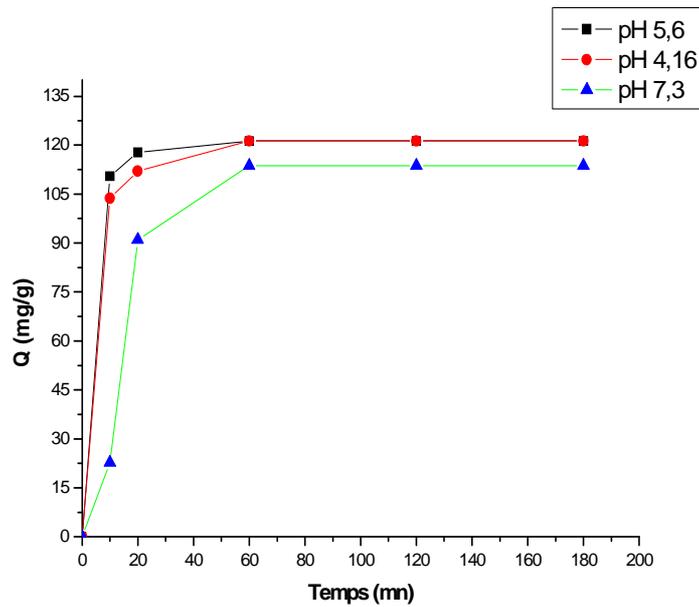


Figure III-5 : La quantité adsorbée en fonction du temps pour les différents pH à une concentration de 5mg/L de diclofenac

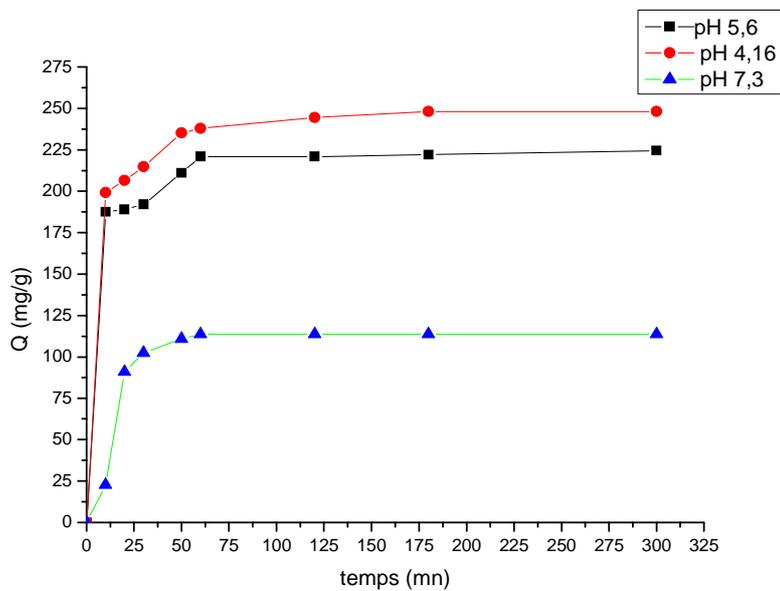


Figure III-6 : La quantité adsorbée en fonction du temps pour les différents pH à une concentration de 10mg/L de diclofenac.

Les courbes donnant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps, présentent deux phases. Une première phase rapide caractérisée par une capacité d'adsorption très élevée pour les deux concentrations étudiées (5 et 10 mg/L). Ces quantités adsorbées par le charbon actif en poudre sont respectivement de 120mg/g et 225mg/g. Cette phase dure 60 minutes. Suivie d'une deuxième phase où l'adsorption est plus lente et la capacité d'adsorption est constante. Le taux d'abattement obtenu est supérieur à 90%.

Par ailleurs, cette figure montre clairement l'influence du pH sur le phénomène d'adsorption. En effet, la capacité d'adsorption est plus importante au pH égal à 4,16 et 5,6 qu'au pH 7,3. Au pH acide, la forme ionisée des fonctions acide carboxylique du diclofénac ($pK_a \sim 4$) est fortement prédominante ce qui favorise l'adsorption de ce composé sur le charbon actif à caractère acide dont le pH est inférieur au pH_{pzc} par augmentation des interactions électrostatiques. En effet, lorsque le $pH_{pzc} > pH$, la surface du CAP est chargée positivement tandis que le $pH_{pzc} < pH$, le CAP aura une surface chargée négativement.

Le pH au point de charge nulle qui indique un caractère acide de CAP, ce caractère joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption entre adsorbant-adsorbat ; tel que si $pH < pK_a$ résulte l'ionisation du diclofenac sous forme moléculaire (acide COOH), qui sont des fonctions donnant des propriétés hydrophiles comme ils ont polarisé la surface d'adsorbant et diminuent l'adsorption des composés organiques en solutions aqueuses.

Lorsque le $pH > pK_a$ notre adsorbat présente sous forme de base d'acide ($-COO^-$), qui indique la présence des interactions électrostatiques (répulsives/attractives) entre les électrons π du noyau aromatique et les électrons π du graphène (groupements fonctionnels présentent en surface du CA sur sa surface électrique) de CAP et ainsi des interactions hydrophobe-hydrophobe entre le diclofenac et le CAP.

D'une façon générale, les composés organiques ayant une masse moléculaire élevée et une faible solubilité dans l'eau sont mieux adsorbés. Aussi, La bonne élimination du diclofénac, est en accord, avec les données de la littérature [73].

III-4.2.2 Effet du pH :

L'effet du pH sur l'adsorption du diclofénac sur le CAP est illustré par les figure III.7 et III.8 qui représentent les pourcentages d'abattement du diclofenac en fonction du pH étudié, pour des concentrations en diclofénac de 5 mg/L et 10 mg/l et une concentration en charbon actif de 40 mg/L.

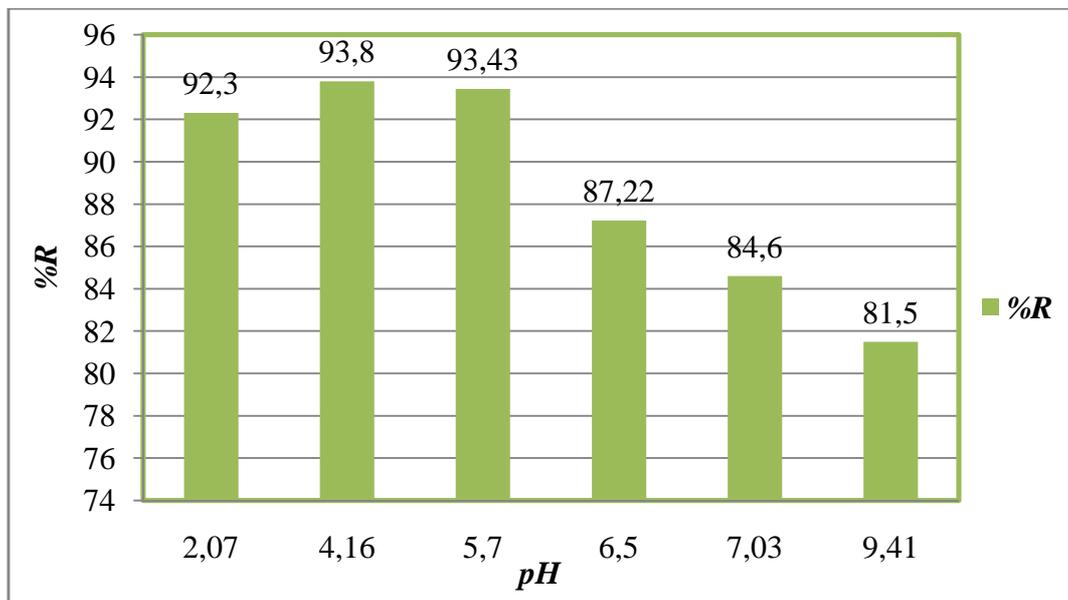


Figure III-7: pourcentage d'abattement du diclofenac (C=5mg/L) en fonction du pH pendant un temps d'agitation de 3heures

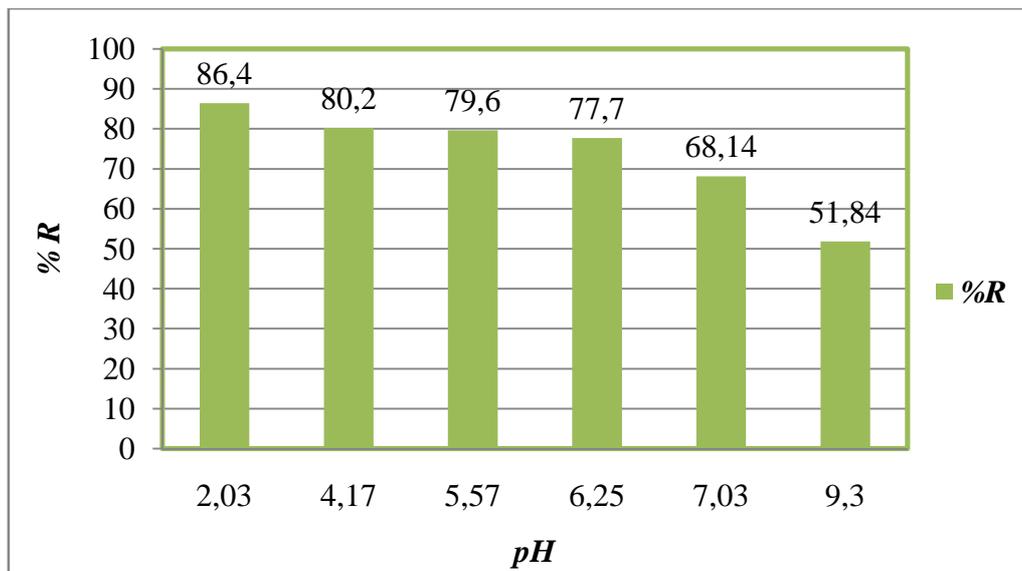


Figure III-8 : pourcentage d'abattement du diclofenac (C=10mg/L) en fonction du pH.

Les variations des pourcentages d'élimination du diclofenac pour les deux concentrations 5mg/L et 10mg/L en fonction du pH indiquent que le milieu convenable pour l'adsorption de DF sur CAP est un milieu acide (2.03, 4.16, 5.5). Ainsi, les résultats obtenus montrent que les taux d'élimination décroissent au fur et à mesure que le pH et la concentration en diclofénac augmentent.

III-4.2.3. Ordre de cinétique d'adsorption :

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption.

En général, le processus considère les trois étapes pouvant influencer l'adsorption :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant,
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs,
- la réaction d'adsorption elle-même.

Les différentes expériences d'adsorption que nous avons mené dans cette étude ont été effectuées à la même vitesse d'agitation de 200 tours/min. Les résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés grâce à l'emploi de deux modèles :

- ✓ Modèle pseudo-premier ordre,
- ✓ Modèle pseudo-deuxième ordre.

III-4.2.3.1 Modèle pseudo-premier ordre :

Le modèle pseudo-ordre 1 qui a été proposé par Lagergren, le plus ancien, considère l'adsorption comme étant un phénomène qui n'est limité que par la formation de liaisons entre les molécules du soluté et les sites actifs de l'adsorbant. La loi de vitesse peut être écrite selon l'équation III.2 suivante :

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Eq. III.2

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de soluté adsorbée au temps t (mg.g⁻¹),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

k₁ : une constante cinétique.

t : temps (mn)

III.4.2.3. 2. Modèle pseudo-deuxième ordre :

Ce modèle est développé par Ho, Y.S., McKay, G. [74] Pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celles adsorbées sur le solide. Le modèle pseudo-deuxième ordre suit l'équation suivante :

$$Q = \frac{k_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times Q_e \times t}$$

Eq.III.3

Avec :

Q: la quantité de soluté adsorbée (mg.g⁻¹) au temps t,

Q_{eq} : la quantité de soluté adsorbée (mg.g⁻¹) à l'équilibre

k₂ : une constante cinétique.

t : temps (mn)

Des études antérieures effectuées sur l'utilisation de nombreux biosorbants ont montré que ce modèle est beaucoup plus adapté pour décrire les données expérimentales que celui du pseudo-premier-ordre [75].

Les résultats obtenus par la modélisation des différentes cinétiques d'adsorption sont résumés dans le Tableau III.1, III.2.

Tableau III.1 : les constantes de cinétique d'adsorption pour C =5mg/L

Modèle de pseudo-premier ordre				Modèle de pseudo-deuxième ordre		
Adsorbant	CAP			CAP		
	$K_1 (mn^{-1})$	$Q (mg/g)$	R^2	$K_2 (mn^{-1})$	$Q (mg/g)$	R^2
$pH = 5.6$	0.243	120.69	0.99	0.961	122.25	0.98
$pH = 4.16$	0.521	121.51	0.99	0.056	133.58	0.89
$pH = 7.3$	0.049	116.48	0.96	0.521	113.75	0.90

Tableau III.2 : les constantes de cinétique d'adsorption pour C =10mg/L

Modèle de pseudo-premier ordre				Modèle de pseudo-deuxième ordre		
Adsorbant	CAP			CAP		
	$K_1 (mn^{-1})$	$Q (mg/g)$	R^2	$K_2 (mn^{-1})$	$Q (mg/g)$	R^2
$pH = 5.6$	0.185	213.34	0.98	0.39	241.85	0.87
$pH = 4.16$	0.158	236.70	0.98	0.32	248.15	0.94
$pH = 7.3$	0.054	116.60	0.96	0.074	129.21	0.86

L'examen de ces résultats montre que les cinétiques d'adsorption relatives à l'adsorbant (CAP) sont décrites par le modèle du pseudo-premier ordre avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 \geq 0.98$).

III-4.2.4 Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption exprime la relation entre la concentration de l'adsorbat et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant.

Pour nos essais, nous avons étudiés l'effet de masse d'adsorbant (CAP) sur le procédé d'adsorption.

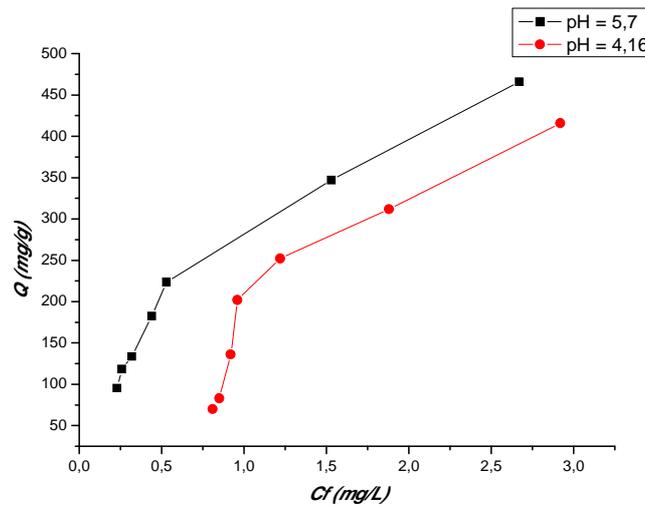


Figure III-9: Isothermes d'adsorption à différents pH du diclofenac sur CAP.

Généralement, les isothermes sont de type L avec des valeurs de $K < 1$ (paramètre de Langmuir). Pour étudier l'équilibre isotherme d'adsorption du diclofenac par le charbon actif en poudre, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des substances organiques sur des supports d'origine minérale ou végétale.

III-4.2.4.1 Modèle de Langmuir :

Ce modèle est simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- ❖ chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ❖ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surfaces homogènes et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Ce modèle est appliqué à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface du solide.

III-4.2.4.2 Modèle de Freundlich :

Il est basé sur les deux hypothèses suivantes :

- ❖ la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- ❖ les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

Nous présentons les modèles de l'isotherme pour une concentration de 5 mg/L et un pH 5.6

III-4.2.4.2.1 Application du modèle de Langmuir :

L'application du modèle de Langmuir décrit par l'équation linéaire (III.4) que nous donnons ci-dessous :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e}$$

Eq. III.4

Permet de déterminer les paramètres q_m et b à partir du tracé de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ illustré par la figure ci-dessous :

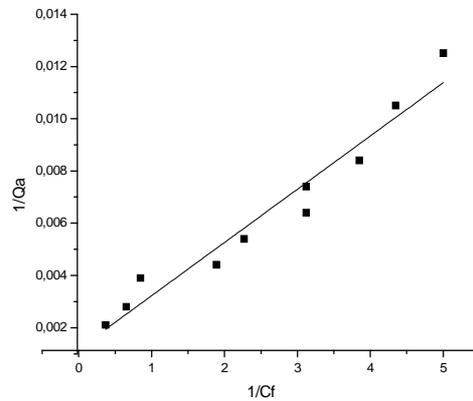


Figure III-10: Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du diclofenac par charbon actif au pH 5.6.

Les constantes de Langmuir sont regroupées dans le tableau (III.3) dans la détermination des équations représentant les isothermes linéaires de Langmuir.

Tableau III.3 : Valeurs des constantes de Langmuir à pH 5.6

<i>Constante de Langmuir</i>		
$Q_m (mg.g^{-1})$	$b (L.mg^{-1})$	R^2
658.13	0.83	0.99

III-4.2.4.2 Application du modèle de Freundlich :

L'application du modèle de Freundlich décrit sous la forme logarithmique (III.5) suivante :

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Eq III.5

Permet d'évaluer les valeurs des constantes K et n à partir de la droite représentant ln q_e en fonction de ln C_e est représentée par la figure III-11

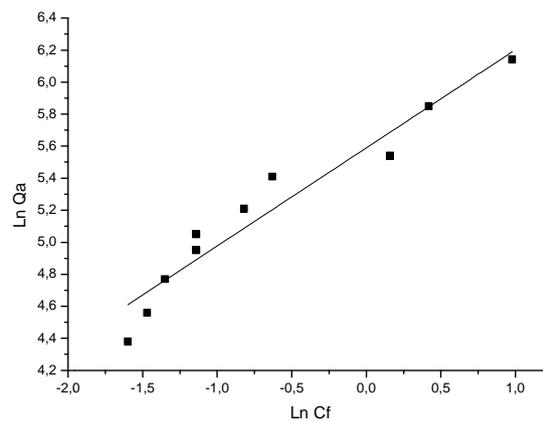


Figure III-11: Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du diclofenac sur charbon actif au pH 5.6

Les constantes obtenues sont données dans le tableau (III.4)

Tableau III.4 : Valeurs des constantes de Freundlich à pH 5.6

Constantes de Freundlich		
$K_F (mg^{1-n} L^n/g)$	$1/n$	R^2
272.54	0.55	0.96

$1/n$ et K_F sont des constantes dépendant du couple soluté-adsorbant et aussi de température ; quand $1/n < 1$ l'adsorption est favorable par contre si $1/n > 1$ l'adsorption est défavorable.

Les coefficients $1/n$ et K_F donnent les mesures de la capacité adsorbée. Cette relation peut être expliquée par une distribution exponentielle des énergies d'adsorption.

Nous remarquons que le coefficient de corrélation (R^2) obtenus pour les deux modèles sont proches de l'unité ce qui explique la concordance des résultats expérimentaux avec ces deux modèles.

La valeur de $1/n$ pour notre expérience est inférieure à 1 ceci qui montre que l'adsorption du diclofenac sur le charbon est favorable.

Pour la même concentration mais dans le pH=4.16, nous présentons les résultats suivants :

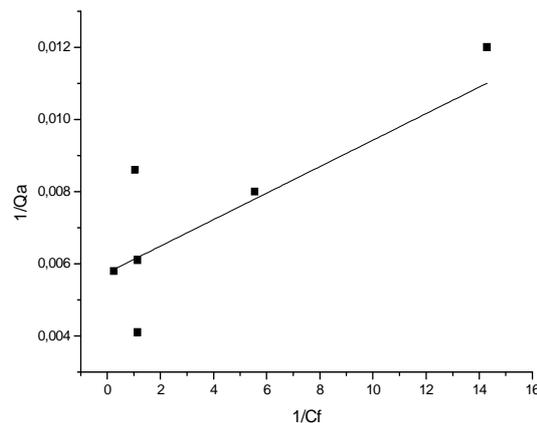
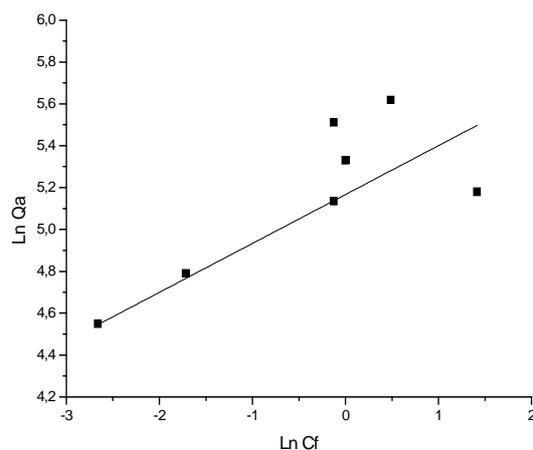


Figure III-12 Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du diclofenac par charbon actif au pH 4.16.

Les constantes de Langmuir sont regroupées dans le tableau (III.5) dans la détermination des équations représentant les isothermes linéaires de Langmuir.

Tableau III.5 : Valeurs des constantes de Langmuir à pH 4.16

Constante de Langmuir		
Q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	b ($L \cdot mg^{-1}$)	R^2
333.33	0.05	0.90

**Figure III-13** Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du diclofenac par charbon actif au pH 4.16.

Les constantes obtenues sont données dans le tableau (III.6) :

Tableau III.6 : Valeurs des constantes de Freundlich à pH 4.16

Constantes de Freundlich		
K_F ($mg^{1-n} L^n/g$)	$1/n$	R^2
159.48	0.49	0.82

L'examen des résultats précédents montre que la modélisation des isothermes d'adsorption du CAP par les équations de Langmuir et de Freundlich est adaptée au cas du diclofenac.

D'après ces valeurs on peut classer l'isotherme de nos essais par le modèle de Langmuir.

Pour les essais d'adsorption du DF sur CAP dans un milieu basique ($\text{pH} = 7.3$) montrent des résultats défavorables pour ce processus par rapport aux autres résultats quand on a présentés précédemment.