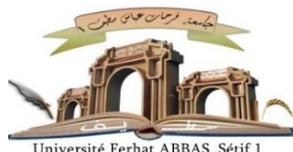


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

**Option : Génie des procédés
pharmaceutiques**

Par

M^{me} LAOUAMEUR Khaoula

THÈME

Validation d'une méthode de dosage de molécules médicamenteuses (Les benzodiazépines) lors des essais de contrôle de qualité et de décontamination par adsorption sur l'alumine, la maghnite, le phosphate d'aluminium et le charbon actif.

Soutenue le 21/11/2021 devant le Jury :

BENACHOUR Djafer	Professeur	UFA Sétif 1	Président
FLILISSA Abdenacer	MCA	UFA Sétif 1	Directeur de thèse
BOUNEKHEL Mahmoud	Professeur	UFA Sétif 1	Co-Directeur
CHAABANE Toufik	Professeur	USTHB	Examineur
EL-KOLLI Meriem	Professeur	UFA Sétif 1	Examineur
LAOUAMRI Slimane	Professeur	UFA Sétif 1	Examineur
BENGUERBA Yacine	Professeur	UFA Sétif 1	Invité

*« Ce n'est pas le chemin qui est difficile,
C'est le difficile qui est le chemin »*

Sören Kierkegaard

Remerciements

*Ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent particulièrement à mon directeur de thèse Monsieur **A. FLILISSA** Professeur à la faculté de médecine de **UFA Sétif 1**, pour son encadrement, ses conseils et son aide précieuse tout au long de mon parcours scientifique et qui ont rendu ce travail possible, qui n'a pas compté son temps pour me rendre service et m'apporter ses connaissances scientifiques chaque fois que je l'ai sollicité, et surtout pour la qualité et la finesse de ses explications, je le remercie sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordée.*

*Je remercie également mon Co-encadreur le Professeur **BOUNEKHEL Mahmoud** pour sa collaboration.*

*Je voudrais adresser ma gratitude et mes remerciements au Professeur **BENGUERBA Yacine** pour sa contribution à ce travail ainsi que pour ses conseils et son aide.*

*Je tiens à remercier professeur **BENACHOUR Djafer**, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury : professeur **LAOUAMRI Slimane**, professeur **CHAABANE Toufik** et professeur **ELKOLLI Meriem** pour le temps consacré à lire et à évaluer mon travail.*

Je présente mes plus chaleureux remerciements à tous ceux qui ont aidé directement et indirectement à la réalisation de mon travail

Dédicaces

*Louange à **ALLAH**, le tout Puissant qui a permis tout. Il m'a procuré secours, force et santé depuis toujours et en particulier durant ces années de recherche où fragilité et vulnérabilité sur tous les plans ne m'ont pas épargnée.*

Je tiens à dédier ma thèse à mes parents, mes sources d'efforts et qui ont toujours cru en moi et se sont sacrifiés pour me voir réussir. A mon mari, qui m'a toujours soutenue. A mon fils adoré Zoubir, ma source de motivation. A mes sœurs Yousra, Assala et Anfel. A ma belle-famille ... Et a tous ceux qui comptent pour moi.

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations.....	I
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale	1

Partie A

Etude bibliographique

CHAPITRE I : Présence des benzodiazépines dans l'environnement

I.1	Introduction	5
I.2	Présence des benzodiazépines	7
I.3	Métabolisation des benzodiazépines	11
I.4	Résistance aux méthodes d'élimination des SEEU et présence dans les boues.....	13
I.5	Méthodes d'analyse pour la détermination des benzodiazépines dans les matrices environnementales	18

CHAPITRE II : Le phénomène d'adsorption

II.1	Introduction	21
II.2	Types d'adsorption	21
II.3	Description du phénomène d'adsorption	21
II.4	Facteur influençant l'adsorption	24
II.4.1	Les conditions opératoires.....	24
II.4.2	Caractéristiques de l'adsorbat	24
II.4.3	Caractéristique de l'adsorbant.....	25
II.5	Argiles	25
II.5.1	Classification des argiles	27
II.5.2	Capacité d'adsorption des argiles vis-à-vis les polluants organiques	28
II.6	Etude structurale et chimique des grignons d'olives et leur valorisation comme précurseur du charbon actif	29
II.6.1	Transformation d'un matériau végétal en charbon actif	33
II.6.1.1	La pyrolyse.....	34
II.6.1.2	L'activation	35
II.6.1.2.1	Activation physique.....	35
II.6.1.2.2	Activation chimique	36

II.6.2	Structure poreuse du charbon actif.....	36
II.7	Les oxydes d'aluminium	36

CHAPITRE III : Le procédé d'électrocoagulation

III.1	Introduction	38
III.2	Principe du procédé d'électrocoagulation	39
III.3	Mécanisme réactionnel	40
III.3.1	Réaction aux électrodes.....	40
III.3.2	Chimie de l'aluminium.....	41
III.3.3	Passivation des électrodes	42
III.4	Facteurs influençant l'électrocoagulation.....	42
III.4.1	Type d'alimentation en courant électrique.....	42
III.4.2	Densité de courant.....	43
III.4.3	Conductivité de la solution.....	43
III.4.4	Les électrodes.....	43
III.4.4.1	Matériaux d'électrodes.....	43
III.4.4.2	Configuration des électrodes.....	44
III.4.4.3	Distance inter-électrode	44
III.4.5	pH de la solution	45
III.4.6	Temps d'électrolyse	45
III.5	Principes loi d'électrolyse	46
III.5.1	Loi de Faraday.....	46
III.5.2	Rendement faradique et consommation spécifique de l'énergie électrique	47

CHAPITRE IV : La validation analytique

IV.1	Introduction	48
IV.2	Objectifs d'une validation analytique.....	49
IV.3	Sélection d'une méthode	50
IV.4	La validation analytique	51
IV.4.1	Définition de l'erreur de mesure	51
IV.4.2	Méthodologie	53

IV.5	Les critères de la validation	53
IV.5.1	Spécificité et sélectivité.....	53
IV.5.2	La linéarité et fonction de réponse	54
IV.5.3	La fidélité	55
IV.5.4	La justesse	55
IV.5.5	L'exactitude.....	56
IV.5.6	Limite de détection et de quantification	56
IV.5.7	Limite de détection (LD).....	56
IV.6	Validation de dosage des benzodiazépines.....	56

Partie B

Etude expérimentale

CHAPITRE V : Matériels et méthodes

V.1	Introduction	58
V.2	Réactifs chimiques.....	58
V.3	Méthodes	60
V.3.1	Synthèse électrochimique d'adsorbants	60
V.3.2	Synthèse chimique d'adsorbants	60
V.3.2.1	Synthèse des phosphates d'aluminium (AlPO ₄)	60
V.3.2.2	Synthèse de l'alumine	61
V.3.3	Préparation de charbon actif.....	61
V.4	Méthodes d'analyses.....	62
V.4.1	Analyse par diffraction de rayons X (DRX)	62
V.4.2	Détermination du pH de charge nulle (PCN).....	63
V.4.3	Détermination de la surface spécifique par la méthode de bleu de méthylène ..	63
V.4.4	Détermination de la morphologie des particules par MEB	64
V.4.5	Analyse voltampérométrique et électrolyse	64
V.4.6	Analyse par HPLC	64
V.4.7	Analyse spectrale.....	65
V.4.7.1	Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	65

V.4.7.2	Spectrophotométrie UV-Visible.	65
V.4.8	Monte Carlo.....	65
V.5	Procédure expérimentale d'adsorption	65
V.5.1	Détermination du temps d'équilibre.....	65
V.5.2	Effet du pH	66
V.5.3	Effet de la dose de l'adsorbant	66
V.5.4	Effet de la concentration initiale de l'adsorbant.....	66
V.5.5	Effet de l'électrolyte.....	66
V.5.6	Effet de la température	66
V.6	Etude de la cinétique d'adsorption	67
V.7	Etude des isothermes d'adsorption	70

CHAPITRE VI : Validation d'une méthode de dosage du CLZ et étude de son comportement dans différents milieux

VI.1	Introduction	72
VI.2	Validation de dosage du clorazépatate (CLZ) par UV-Vis	72
VI.2.1	Spécificité et sélectivité.....	72
VI.2.2	La linéarité et fonction de réponse	73
VI.2.2.1	Test d'homogénéité des variances	74
VI.2.2.2	Test de l'existence d'une pente significative	74
VI.2.3	Exactitude.....	75
VI.2.4	La fidélité (ou précision)	76
VI.2.5	Limite de détection (LD) et de quantification (LQ).....	76
VI.3	Dosage du CLZ dans deux stations d'épuration à Sétif par HPLC	76
VI.3.1	Préparation des phases mobiles et les standards	77
VI.3.2	Enregistrement des chromatogrammes et interprétation	78
VI.4	Etude de stabilité du CLZ en fonction du pH et du temps	80

CHAPITRE VII : Préparation, caractérisation des adsorbants et étude de l'adsorption du CLZ

VII.1	Introduction.....	82
-------	-------------------	----

VII.2	Synthèse électrochimique des adsorbants	82
VII.2.1	Synthèse des phosphates d'aluminium (AlPO ₄).....	82
VII.2.1.1	Caractérisation spectrale des phosphates d'aluminium électrogénérés	86
VII.2.1.2	Détermination du pH de charge nulle des phosphates d'aluminium électrogénérés.....	89
VII.2.1.3	Détermination de la surface spécifique des AlPO ₄ synthétisés électrochimiquement par la méthode de bleu de méthylène	90
VII.2.1.3.1	Effet du pH	90
VII.2.1.3.2	Effet de la dose de l'adsorbant	91
VII.2.1.3.3	Cinétique de l'adsorption de BM et effet de la concentration initiale..	92
VII.2.1.3.4	Effet de l'intensité du courant de synthèse des AlPO ₄ sur l'adsorption de BM.....	94
VII.2.1.3.5	Isotherme d'adsorption de BM sur les AlPO ₄	94
VII.2.1.3.6	Calcul de la surface spécifique	98
VII.2.2	Synthèse de l'alumine	98
VII.2.2.1	Caractérisation spectrale de l'alumine électrogénérée.....	99
VII.2.2.2	Détermination du point de charge nulle	100
VII.3	Synthèse chimique de AlPO ₄ et l'alumine.....	101
VII.3.1	Caractérisation de AlPO ₄ et l'alumine synthétisés chimiquement.....	101
VII.3.2	Détermination du pH de charge nulle des adsorbants	104
VII.4	Élimination du clorazépate sur les phosphates et l'alumine synthétisés chimiques et électrochimiques	104
VII.4.1	Effet du pH	104
VII.4.2	Effet de l'électrolyte à différents pH.....	105
VII.5	Élimination du clorazépate durant la synthèse des adsorbants (Electrocoagulation)	106
VII.5.1	Effet du pH	106
VII.6	Comportement électrochimique et électrolyse du clorazépate	107
VII.7	Élimination du clorazépate sur la maghnite.....	110
VII.7.1	Caractérisation spectrale de la maghnite	111

VII.7.2	Détermination du pH de charge nulle de la maghnite	113
VII.7.3	Etude de l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption du CLZ sur la maghnite 114	
VII.7.3.1	Effet du pH sur l'adsorption du CLZ.....	114
VII.7.3.2	Effet de la dose de la maghnite	115
VII.7.3.3	Cinétique de l'adsorption du CLZ à différentes concentrations initiales..	116
VII.7.3.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur la maghnite.....	117
VII.7.3.5	Etude de l'effet de la température	119
VII.7.3.6	Etude thermodynamique	119
VII.7.3.7	Isothermes d'adsorption et modélisation du CLZ sur la maghnite.....	120
VII.7.3.8	Etude de l'influence de la température sur l'isotherme de l'adsorption ...	121
VII.7.4	Régénération de l'adsorbant.....	122
VII.7.4.1	Régénération par effet de pH	122
VII.7.4.2	Régénération par effet de température	123
VII.7.4.3	Régénération par calcination.....	123
VII.7.5	Modélisation des interactions CLZ-maghnite (Simulations de Monte Carlo) .	124
VII.8	Elimination du clorzépatate sur les grignons d'olives et le charbon actif.....	126
VII.8.1	Caractérisation spectrale de charbon actif.....	126
VII.8.2	Détermination du PCN de CA.....	127
VII.8.3	Effet de quelques paramètres sur l'adsorption du CLZ sur le GO, le GO traité par le KOH et le charbon actif préparé	128
VII.8.3.1	Effet du pH.....	128
VII.8.3.2	Effet de la dose du CA	129
VII.8.3.3	Cinétique de l'adsorption du CLZ sur le charbon actif préparé à différentes concentrations initiales	129
VII.8.3.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur le CA préparé	131
VII.8.3.5	Isotherme de l'adsorption et modélisation du CLZ sur le CA	134
	Conclusion générale	136

Perspectives	138
Annexe	139
Références	

Liste des abréviations

Liste des abréviations

BDZ : Les benzodiazépines.

BM : Bleu de méthylène.

CA : charbon actif.

CAI : Courant Alternatifs.

CC : courant contenu.

CG-SM : Chromatographie Gazeuse-Spectrométrie de Masse.

CLZ : Clorazépatate.

CSEE : Consommation Spécifique de l'Energie Electrique.

CV : Coefficient de Variation.

DCE : Directive loi Cadre sur l'Eau.

DIP : Diffusion Intraparticulaire

D-QSHJ : Doses Quotidiennes définies à des fins Statistiques par millier d'Habitants et par Jour.

DRX : Diffraction de rayons X.

DZP : Diazépam.

EBE : Epidémiologie Basée sur les Eaux usées

EC : Electrocoagulation.

ELL : extraction liquide-liquide.

EPS : Extraction en phase solide.

ESSP : Etude de Sûreté et Sécurité Publique.

HPLC-SM : Chromatographie Liquide à Haute performance-Spectrométrie de Masse.

IMS : Industrie Médical Service.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

MIE : Mode d'ionisation par Electronébulisation.

PCN : Point de Charge Nulle.

PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement.

PPO : Pseudo-Premier Ordre.

PSO: Pseudo-Second Ordre.

RP: Revers phase.

SC : Synthèse Chimique.

SEEU : Stations d'Epuration des Eaux Usées.

SVL : Systèmes à Vitesse Lente.

TD 90 : Temps de Dissipation 90.

UE : L'Union Européenne.

UV-Vis : Spectrophotométrie Ultraviolet Visible.

ZTM : Zone de Transfert de Masse.

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1: Les principales voies de pénétration des médicaments dans l'environnement.	1
Figure II.1: Matériau (adsorbant) avec les différentes étapes d'adsorption.	22
Figure II.2: Diffusion poreuse et superficielle du soluté vers la surface des grains d'un solide.	23
Figure II.3: Description et utilisation des courbes de percée [137].	23
Figure II.4: Organigramme montrant le phénomène d'adsorption dans un système ternaire.	25
Figure II.5: Constituants de base des feuillets, tétraèdre et octaèdre, représentés seuls ou en chaîne adapté de Grim [142].	26
Figure II.6: Modes d'empilements des couches tétraédrique et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3) adapté de Grim (1968) [142].	26
Figure II.7: Cation compensateur échangeable et capacité d'hydratation des feuillets, adapté de Grim (1968) [142].	29
Figure II.8: Grignon d'olive dans l'huilerie.	30
Figure II.9: Illustration schématique d'un matériau lignocellulose ; cellulose ; l'hémicellulose et la lignine [149].	31
Figure II.10: Représentation schématique des microstructures du charbon actif [154].	33
Figure II.11: Représentation des groupes de surface des charbons actifs et leurs températures de décomposition [155].	35
Figure III.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation [191].	40
Figure III.2: Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH [194].	42
Figure IV.1: Démarche lors de la mise en œuvre d'une nouvelle méthode analytique	48
Figure IV.2: Représentation schématique des composantes de l'erreur.	50
Figure IV.3 : Etapes pour l'évaluation et le contrôle des erreurs de mesure	51
Figure IV.4: Représentation des erreurs	52
Figure IV.5 Effet de matrice.	54
Figure IV.6: Courbes de linéarité et de fonction de réponse.	55
Figure IV.7: Représentation schématique métrologique de la distribution de résultats.	55
Figure V.1: Synthèse électrochimique des adsorbants.	60
Figure V.2: Schéma présente la synthèse du charbon actif.	62
Figure VI.1: Courbe d'étalonnage du CLZ.	74
Figure VI.2: Effet du pH sur la stabilité du CLZ. 1 : clorazépate dipotassique, 2 : clorazépate monopotassique, 3 : N-desméthyl diazépam, 4 : clorazépate anion [228].	80

Figure VI.3: Evolution de l'absorbance du CLZ en fonction du pH et du temps.	81
Figure VII.1: Variation du pH durant la synthèse du AlPO_4 à différentes intensités de courant en fonction du temps.	83
Figure VII.2: Synthèse électrochimique du phosphate d'aluminium et alumine.	86
Figure VII.3: Diffractogrammes DRX des phosphates d'aluminium électrogénérés.....	88
Figure VII.4: Le spectre IR des différents AlPO_4 électrogénéré.	89
Figure VII.5: Détermination du pH du point de charge nulle des AlPO_4	90
Figure VII.6: Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les phosphates d'aluminium électrogénérés ($m= 0.2\text{g}$, $V= 50\text{ ml}$, $C = 6.25\text{ mg/L}$, $T= 22\text{ }^\circ\text{C}$).	91
Figure VII.7: Effet de masse de phosphate d'aluminium (se) sur l'adsorption du bleu de méthylène avec : ($V= 50\text{ ml}$, $C = 6.25\text{ mg/L}$, $T= 22\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH}=10.15$).	92
Figure VII.8 : Cinétique d'adsorption du BM sur les phosphates d'aluminium électrogénérés en fonction des concentrations initiales ($m = 0.2\text{ g}$, $V= 50\text{ ml}$, $V\text{ agit} = 300\text{ tr/min}$, $T= 22\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} =10,15$).	93
Figure VII.9: Effet de l'intensité du courant sur l'adsorption du BM sur 200 mg de AlPO_4 ($V= 50\text{ ml}$, vitesse d'agitation = 200 rpm, $T =22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10.15$, $C_i=6.25\text{ mg/L}$).....	94
Figure VII.10: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur phosphates d'aluminium électrogénéré (A : 0.2 A B : 0.4 A, C : 0.6 A, D : 0.8 A, E : 1.0 A)	95
Figure VII.11: Diffractogramme DRX de l'alumine électrogénéré.....	99
Figure VII.12: Spectre infrarouge à transformée de Fourier de l'alumine synthétisé électrochimiquement.	100
Figure VII.13: Détermination du point charge nulle (PCN) de l'alumine électrogénéré.	100
Figure VII.14: Diffractogramme DRX des adsorbants synthétisés chimiquement (A : Alumine, B : Phosphate d'aluminium).....	101
Figure VII.15: Spectre IR de : (A) l' AlPO_4 , (B) de l'alumine ₃ (Synthétisés chimiquement)	102
Figure VII.16: Observation au MEB de la structure de l' AlPO_4 (sc) avec un grossissement de 50000 et de 8000 respectivement : (A) l' AlPO_4 , (B) de l'alumine (Synthétisé chimique). ..	102
Figure VII.17: Analyse EDX : (A) l' AlPO_4 , (B) de l'alumine (Synthétisé chimique).	103
Figure VII.18: PCN de : (A) l' AlPO_4 , (B) l'alumine synthétisés chimiquement.	104
Figure VII.19: Effet du pH sur l'adsorption du CLZ par les AlPO_4 et l'alumine synthétisés électrochimiquement ($V=50\text{ mL}$, 200 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mg/L, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).	104

Figure VII.20: Effet de pH sur l'adsorption du CLZ par les AlPO_4 et l'alumine synthétisés chimiquement ($V=50$ mL, 50 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mg/L, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).....	105
Figure VII.21: Effet de l'électrolyte sur l'adsorption de CLZ sur les phosphates et les aluminés ($V=50$ mL, 200 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mg/L, vitesse d'agitation 250 tr/min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).....	106
Figure VII.22: Effet de pH initial de la solution sur l'évolution du taux de l'élimination du CLZ au cours du temps d'électrolyse du NaCl et (H_2KPO_4 , K_2HPO_4), ($I= 0.2$ A, concentration de CLZ = 25 mg/L).	107
Figure VII.23: Dispositif expérimental de la cellule électrochimique.....	108
Figure VII.24 : Voltampérogramme du CLZ dans l'acétonitrile (LiClO_4 0.1 M) à différentes concentrations, ($A= 20$, $B=40$, $C=60$ mg/L,) $v_b = 150$ mV/s, sur une électrode de carbone vitreux et une plage de potentiel (+1000, -1000 mV).	108
Figure VII.25: Voltampérogramme du CLZ dans l'acétonitrile (LiClO_4 0.1 M) ($C = 60$ mg/L, $v_b = 150$ mV/s, sur une électrode de carbone vitreux et une plage de potentiel (+1000, -1000 mV).....	109
Figure VII.26: Spectre UV-vis de la solution du CLZ après électrolyse.....	109
Figure VII.27: Diffractogramme DRX de la maghnite de Maghnite.	112
Figure VII.28: Spectre Infrarouge (IRTF) de la maghnite.....	113
Figure VII.29: Détermination de PCN de la maghnite.	113
Figure VII.30 : Effet du pH sur l'adsorption du CLZ sur la maghnite ($V=50$ mL, 50 mg de maghnite, $C_i=25$ mg/L, $\text{pH}=4.6$, vitesse d'agitation 250 tr/min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).	115
Figure VII.31: Spectre Infrarouge (IRTF) de la maghnite et le CLZ avant et après adsorption.	115
Figure VII.32: Effet de la dose de la maghnite sur l'adsorption du CLZ ($V=50$ mL, $\text{pH}=4.6$, $C_i=25$ mg/L, vitesse d'agitation 250 tr/min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).	116
Figure VII.33: Cinétique d'adsorption du CLZ sur la maghnite à différentes concentration initiale ($V=50$ mL, $\text{pH} = 4.6$, 50 mg de maghnite, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$) : (a) Quantité adsorbée, (b) Pourcentage d'élimination%.	117
Figure VII.34: Effet de la concentration initiale du CLZ ($V=50$ mL, $\text{pH} = 4.6$, 50 mg de maghnite, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).	117
Figure VII.35: Modélisations de la cinétique d'adsorption du CLZ sur la maghnite ($V=50$ mL, $\text{pH} = 4.6$, 50 mg de maghnite, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).	118

Figure VII.36 : Effet de la température sur l'adsorption du CLZ sur la maghnite ($C_i= 25 \text{ mg/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4.6$, 50 mg de maghnite, vitesse d'agitation 250 tr/min).....	119
Figure VII.37 : Représentation linéaire de $\ln k_0$ en fonction de $1/T$	120
Figure VII.38 : Isothermes d'adsorption du CLZ sur maghnite (masse d'adsorbant = 50 mg , $\text{pH} 4.6$, $v = 50 \text{ ml}$).	121
Figure VII.39 : Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption du CLZ sur la maghnite ($C_i= 25 \text{ mg/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4.6$, 50 mg de maghnite, vitesse d'agitation 250 tr / min).....	122
Figure VII.40 : Effet du pH sur l'adsorption de CLZ par la maghnite calciné ($V=50 \text{ mL}$, 50 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mgL^{-1} , vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).	123
Figure VII.41 : Mécanisme de l'adsorption du CLZ sur la maghnite dans une solution aqueuse.	125
Figure VII.42 : (A) Distribution d'énergie, (B) Distribution d'énergie d'adsorption du CLZ et des molécules d'eau.	125
Figure VII.43 : Diffractogramme DRX du charbon actif	126
Figure VII.44 : Spectre Infrarouge du charbon actif (CA).	127
Figure VII.45 : Détermination du PCN de : (A) : GO et GO traité par le KOH, (B) : CA....	127
Figure VII.46 : Effet du pH sur l'adsorption du CLZ, (A) : GO, GO-KOH, (B) : charbon actif ($V=50 \text{ mL}$, 50 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mgL^{-1} , vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).....	128
Figure VII.47 : Effet de la masse du charbon actif sur l'élimination du CLZ ($V=50 \text{ mL}$, $\text{pH}=4.6$, $C_i=25 \text{ mg/L}$, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$) : A Quantité adsorbé, B Pourcentage d'élimination.	129
Figure VII.48 : Cinétique de l'adsorption du CLZ sur le CA ($V=50 \text{ mL}$, $\text{pH}=4.6$, 20 mg de CA, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$) : (A) Quantité adsorbée), (B) Pourcentage d'élimination.	130
Figure VII.49 : Courbe de percée [137].....	130
Figure VII.50 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du CLZ sur le CA ($V=50 \text{ mL}$, $\text{pH} 4.6$, 20 mg de CA, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).....	131
Figure VII.51 : Modélisation de la cinétique de l'adsorption du CLZ sur le CA ($V=50 \text{ mL}$, $\text{pH}=4.6$, 20 mg de CA, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).	132
Figure VII.52 : Isothermes d'adsorption de CLZ sur le CA ($m = 20 \text{ mg}$, $\text{pH} 4.6$, $v = 50 \text{ ml}$ à 22°C).	134
Figure VII.53 : Classification des isothermes selon GILES et al, 1960.	139

Figure VII.54: Classification des isothermes selon IUPAC.	139
Figure VII.55: Spectre UV-Visible du bleu de méthylène.	143
Figure VII.56: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.	143

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1: Présence des benzodiazépines dans l'environnement.	9
Tableau I.2: Métabolites et taux d'excrétion des benzodiazépines présents dans l'environnement.	12
Tableau I.3: Élimination du diazépam dans les stations d'épuration des eaux usées	14
Tableau I.4: Données de toxicité des benzodiazépines pour les organismes non ciblés.	18
Tableau II.1: les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	21
Tableau II.2: Classification des argiles de type T-O-T.	28
Tableau II.3: Procédé d'extraction par centrifugation à trois phases.	32
Tableau III.1: Quelques électrodes utilisés en procédé électrocoagulation.	44
Tableau IV.1: Outils de validation.....	53
Tableau V.1: Caractéristiques physico-chimiques du clorazépatate [228]......	58
Tableau V.2: Principales caractéristiques des Réactifs chimiques utilisés.	59
Tableau V.3: détails des modèles thermodynamiques.	67
Tableau V.4: Détails des modèles cinétiques.	69
Tableau V.5: Détails des modèles d'isothermes.	71
Tableau VI.1: Données de la validation analytique : linéarité.....	73
Tableau VI.2: Test de Cochran (homogénéité des variances).	74
Tableau VI.3: Test de l'existence d'une pente significative.....	75
Tableau VI.4: Résumé des données d'exactitude.	75
Tableau VI.5: Résumé des données de fidélité.....	76
Tableau VI.6: Résultats d'analyse d'eau de deux stations d'épuration par HPLC UV-Vis. ...	79
Tableau VII.1: Variation du pH en fonction du temps de l'électrolyse et l'intensité de courant.	83
Tableau VII.2: Détermination de la consommation énergétique pour différents adsorbants.	85
Tableau VII.3: Microscopie électronique à balayage (MEB) du $AlPO_4$ à différents agrandissements et intensité de courant imposée.	87
Tableau VII.4: pH de charge nulle des phosphates synthétisés à différentes intensités de courant.	90
Tableau VII.5: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le $AlPO_4$ (0.2 A).	96

Tableau VII.6: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le AlPO_4 (0.4 A).	96
Tableau VII.7: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le AlPO_4 (0.6 A).	96
Tableau VII.8: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le AlPO_4 (0.8 A).	97
Tableau VII.9: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le AlPO_4 (1 A).	97
Tableau VII.10: Surface spécifique des AlPO_4 synthétisés électrochimiquement à différent ampérage.	98
Tableau VII.11: Analyse spectrométrie de masse du CLZ et le produit résultant de sa réduction par voie électrochimique.	110
Tableau VII.12: Caractéristiques physico-chimique de la magnite de Maghnia [277].	111
Tableau VII.13: <i>Compositions chimiques de la magnite de Maghnia [277].</i>	111
Tableau VII.14: Observation au MEB de la structure de la magnite avec des agrandissements.	112
Tableau VII.15: Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur la magnite à différentes concentrations initiales.	118
Tableau VII.16: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CLZ par la magnite.	120
Tableau VII.17: Paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption du CLZ sur la magnite.	121
Tableau VII.18: Energies d'adsorption (kcal/mol) du CLZ sur la magnite dans une solution aqueuse.	124
Tableau VII.19: Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur le CA à différentes concentrations initiales.	133
Tableau VII.20: Paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption de CLZ sur le CA.	134

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource indispensable à toute forme de vie. Cette dépendance inévitable conduit à la notion de patrimoine commun à tous les organismes vivants. L'activité humaine a des conséquences globales sur l'environnement et notamment sur la quantité et la qualité de l'eau, ce qui entraîne des répercussions sur les besoins des écosystèmes ainsi que sa disponibilité pour l'usage humain [1, 2]. Cela souligne deux enjeux fondamentaux : Le premier est celui de la préservation des ressources, le second concerne les risques inhérents à la présence de composés potentiellement actifs dans l'environnement pour la santé humaine et des écosystèmes.

Selon plusieurs estimations, plus de 3000 substances pharmaceutiques sont disponibles sur le marché mondial [3-5]. Ces molécules couvrent une large gamme de propriétés et de structures allant par exemple des macromolécules, antibiotiques, jusqu'aux sels de lithium utilisés dans le traitement des troubles bipolaires [6-8]. Après administration, les substances pharmaceutiques sont partiellement métabolisées par l'organisme. Les résidus ainsi que les métabolites sont rejetés dans l'environnement et rejoignent le circuit des eaux usées. Les effluents de stations d'épuration ainsi que les rejets domestiques directs constituent d'ailleurs la principale voie de pénétration de ce type de polluants dans l'environnement [9, 10].

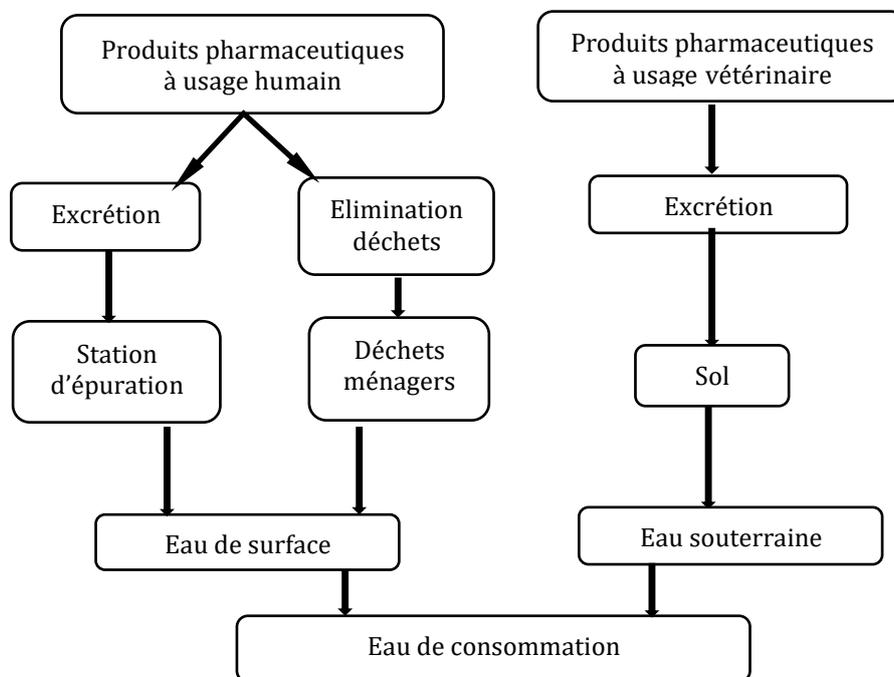


Figure 1.1: Les principales voies de pénétration des médicaments dans l'environnement.

L'étude des composés pharmaceutiques en tant que polluants environnementaux s'est développée dans les années 1990 grâce aux progrès des techniques analytiques permettant leur détection et leur quantification à l'état de traces [11, 12]. Depuis les années 2000, de plus en plus de publications scientifiques paraissent sur ce sujet [5, 13]. Toutefois, seul un nombre très limité de molécules a fait l'objet d'investigations que ce soit dans le domaine environnemental ou écotoxicologique [4, 14, 15]. Dans une étude bibliographique Mompelat et al (2009) soulignent ce paradoxe : moins de 200 composés issus de médicaments dont seulement une trentaine de métabolites ont été étudiés [4]. Il existe donc, toujours aujourd'hui, un besoin d'informations pour un nombre important de molécules appartenant à diverses classes thérapeutiques.

L'étude des benzodiazépines en particulier présente un enjeu important d'autant plus qu'il s'agit de molécules abondamment consommées [16]. Les benzodiazépines (BDZ) sont généralement utilisées comme médicaments anxiolytiques et/ou hypnotiques en tant que ligand du récepteur GABA_A-benzodiazépine [17, 18]. De plus, certaines benzodiazépines sont largement utilisées comme antidépresseurs et sédatifs, ainsi que comme antiépileptiques [18] et peuvent, dans certains cas, être utiles en tant que traitement d'appoint dans le traitement des épilepsies réfractaires ou dans le traitement antialcoolique. Des études ont été conduites et ont démontré la présence chronique de résidus des benzodiazépines et leurs métabolites dans l'environnement (eaux de surface, eaux usées, souterraines et potables, sols, sédiments, bio-solides et tissus) justifiant l'inquiétude croissante suscitée par ces polluants environnementaux [19, 20] .

De ce fait, l'élimination et la séparation des rejets avant leur décharge dans l'environnement devient un enjeu important. Ils existent plusieurs méthodes pour traiter les effluents chargés de xénobiotiques (benzodiazépines) incluant des méthodes physico-chimiques, électrochimiques et biologiques [21, 22]. Le peu de travaux réalisés sur le traitement des effluents contenant les benzodiazépines nous a amené à trouver une solution de traitement des solutions aqueuses synthétique renfermant ces molécules.

L'adsorption est l'un des procédés de traitement non destructifs les plus utilisés. D'un point de vue économique, il est très avantageux d'utiliser des adsorbants à faible coût [22]. Récemment, plusieurs chercheurs ont fait appel à des matériaux naturels moins coûteux, des argiles [23], des déchets provenant de l'industrie et de l'agriculture [24]. L'utilisation de ces matériaux à l'état naturel détermine des économies significatives dans le coût d'acquisition d'adsorbants qui représente l'un des coûts les plus importants pour le procédé d'adsorption.

Parmi ces méthodes, on peut citer les procédés électrochimiques qui sont considérés comme des alternatives promoteurs à l'égard des applications efficaces et économiques dans le traitement des effluents [25]. L'électrocoagulation est utilisée comme mode direct de traitement des effluents [26, 27] ou pour la synthèse des adsorbants électro-générés [28], c'est un domaine en pleine expansion, il gagne du terrain de plus en plus dans l'industrie en raison de ses particularités multiples, parmi lesquelles il y a un équipement simple et facile à maintenir, un temps de traitement court et sans ajout de produits chimiques [29]. Les ions métalliques dissouts, provenant de l'électrode sacrificielle, généralement le fer ou l'aluminium, à un pH approprié, peuvent former un large éventail d'espèce hydroélectrique et hydroxydes métalliques qui sert soit à déstabiliser et agréger les particules en suspension ou précipiter et adsorber les contaminants dissouts [30].

L'objectif principal de cette étude, est en premier lieu, la préparation des adsorbants par voie chimique et électrochimique et d'autres naturels (la maghnite et les grignons d'olives valorisé en charbon actif). Ces adsorbants ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB-EDS). En deuxième lieu, la détermination des paramètres physico-chimiques optimaux de traitement d'une solution synthétique contenant le CLZ par un procédé d'adsorption et un autre électrochimique (l'électrocoagulation).

Ce travail est divisé en deux parties :

- ❖ La première partie présente une étude bibliographique divisée en quatre chapitres :
 - Chapitre I : L'impact environnemental d'une famille des médicaments psychiatriques (benzodiazépines), leur présence, persistance et leur toxicité pour les organismes aquatiques.
 - Chapitre II : Des généralités sur le procédé de l'adsorption et les différents adsorbants utilisés
 - Chapitre III : Les concepts de base de l'électrocoagulation avec les mécanismes mis en jeu.
 - Chapitre IV : Généralités sur la validation d'un procédé analytique.
- ❖ La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale, elle est répartie sur trois chapitres
 - Chapitre V : Présentation de matériels précurseurs utilisés pendant la synthèse de différents matériaux. Les techniques de caractérisation à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF), la spectroscopie Ultraviolet-

visible (UV-Vis), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et la microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) sont présentées. Les différents modèles mathématiques employés pour analyser les résultats obtenus sont aussi décrits.

- Chapitre VI : Ce chapitre est consacré à la validation de l'UV-Vis utilisée comme méthode de dosage du clorazépate.
- Chapitre VII : Ce chapitre présente une étude d'élimination du clorazépate sur des adsorbants synthétisés chimiquement et électrochimiquement ainsi que sur des adsorbants naturels (la maghnite et le charbon actif). L'influence de différents paramètres opératoires (intensité du courant d'électrosynthèse, temps de contact, concentration initiale du CLZ, quantité d'adsorbant et pH) sur cette adsorption a été étudié. L'adsorption sur la maghnite a été simulé en appliquant une approche de la physique statistique avec la théorie Monte Carlo afin de comprendre les interactions CLZ-maghnite et en même temps identifier les différents types d'interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption par le calcul des énergies de ces interactions. Des isothermes d'adsorption ont été obtenues et les données expérimentales de ces isothermes ont été analysées en utilisant plusieurs modèles.

Une conclusion générale est donnée à la fin de la thèse qui résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Partie A
Etude bibliographique

CHAPITRE I
Présence des benzodiazépines dans
l'environnement

I.1 Introduction

Les produits pharmaceutiques constituent un groupe vaste et diversifié de composés organiques utilisés en très grande quantité dans le monde entier [9, 31, 32].

Aujourd'hui, il existe plus de 3000 substances actives sur le marché [33]. Les premiers rapports connus faisant spécifiquement référence à l'élimination incomplète de certains produits pharmaceutiques par le traitement des eaux usées et à leur rejet dans l'environnement par les stations d'épuration des eaux usées (SEEU) ont été publiés dans les années 1960 et 1970 [34, 35]. Malgré ces premières constatations indiquant que les produits pharmaceutiques constituent un groupe potentiel de contaminants environnementaux, cette question n'a pas attiré une grande attention avant les années 1990, [36, 37] lorsqu'on a découvert que certains composés avaient la capacité d'interférer avec les écosystèmes à des concentrations aussi faibles que quelques nanogrammes par litre [38]. Depuis lors, plusieurs études signalant la présence de ces composés dans l'environnement [39-43], dû à leur production en grandes quantités et diversité et leur utilisation croissante [41], la présence de médicaments pharmaceutiques et de métabolites pharmacologiquement actifs dans l'environnement a été considérée comme l'une des préoccupations émergentes dans les sciences de l'environnement [38, 45].

Malgré le nombre croissant d'études publiées sur ce sujet ces dernières années, il reste encore beaucoup à comprendre sur les transformations environnementales, le devenir [46, 47], [33] et les effets de ces composés [47-49]. En outre, et compte tenu du fait que les produits pharmaceutiques ne sont pas présents dans l'environnement individuellement mais sous forme de mélanges complexes, plusieurs études ont montré que la toxicité des produits pharmaceutiques pour les organismes non ciblés peut se produire à des concentrations pertinentes pour l'environnement en raison d'effets combinés et synergiques [50-54]. Jusqu'à présent, une grande diversité de produits pharmaceutiques a été trouvée dans l'environnement : analgésiques, antibiotiques, antiépileptiques, b-bloquants, régulateurs de lipides sanguins, antidépresseurs, anxiolytiques, sédatifs, contraceptifs, etc. [40].

Cette étude sera spécifiquement sur les médicaments psychiatriques (les anxiolytiques). Les médicaments psychiatriques constituent un groupe de produits pharmaceutiques couramment prescrits [52]. Par exemple, en Amérique du Nord, en 2007, 12 des 100 substances actives les plus prescrites étaient des psychotropes [53].

Les produits pharmaceutiques sont utilisés dans but d'avoir un certain effet biologique ou physiologique chez l'homme ou l'animal. Parmi leurs caractéristiques spécifiques, ces composés ont la capacité de traverser les membranes cellulaires et sont relativement persistants afin de ne pas être inactivés avant d'avoir l'effet thérapeutique désiré [57, 58]. Dans le cas

particulier des produits pharmaceutiques liés au système nerveux, et en plus des propriétés intrinsèques mentionnées, ceux-ci ont une grande importance sur la régulation du comportement, ayant la capacité d'agir directement sur le système nerveux central, de l'affecter et de perturber la signalisation neuroendocrine. L'altération des modes de reproduction des organismes aquatiques non ciblés [59, 60] est un bon exemple qui illustre les effets indésirables possibles chez les organismes testés, reflétant ainsi le mode d'action de ce groupe particulier de produits pharmaceutiques. Plusieurs études ont démontré que ces composés peuvent affecter les systèmes physiologiques à très faibles concentrations [55, 60]. Van der Ven et al. (2006) ont démontré que la miansérine, un antidépresseur tétracyclique, possède une activité œstrogénique et produit une perturbation endocrinienne chez le poisson zèbre. Une études sur la fluoxétine, le diazépam, la sertraline, la paroxétine et d'autres, ont clairement montré des effets négatifs importants des antidépresseurs et des anxiolytiques sur les organismes vivants des matrices aquatiques [7, 48, 61, 62].

Comme d'autres groupes de produits pharmaceutiques, les médicaments psychiatriques ne sont pas complètement métabolisés par le corps humain et sont excrétés sous forme de composé parent inchangé ou de métabolites ou de conjugués (généralement des glucuronides) [10]. Même si les produits pharmaceutiques sont largement métabolisés, leurs métabolites peuvent continuer d'être biologiquement actifs ou, dans certains cas, être facilement transformés en composé parent dans des conditions environnementales, en raison de l'action bactérienne [7, 38]. Les produits pharmaceutiques pénètrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration et l'épandage de boues [63-65], en raison de l'inadéquation des méthodes de traitement. En outre, ces composés peuvent atteindre les milieux aquatiques et terrestres non seulement en raison de leur utilisation en thérapeutique humaine mais aussi en raison de leur utilisation dans les traitements vétérinaires, des rejets des industries de production, de l'utilisation des eaux usées traitées pour l'irrigation [63, 66, 67] et l'élimination incorrecte des déchets ménagers [67, 68].

En 2005, Bound et ses collègues [65] ont réalisé une enquête auprès d'environ 400 propriétaires de maisons 400 ménages du sud-est de l'Angleterre, sur l'élimination et la perception du risque des produits pharmaceutiques pour l'environnement. Leur étude a révélé que les antidépresseurs, parmi les huit groupes de produits pharmaceutiques ciblés, sont perçus comme l'un des groupes les plus dangereux pour l'environnement par 64,9% des personnes interrogées. Bien qu'aucune des personnes interrogées n'a déclaré jeter les antidépresseurs non utilisés dans l'évier, 66,7 % d'entre elles ont jeté les emballages non utilisés dans la poubelle avec les déchets organiques domestiques. En effet, l'excrétion par les patients est considérée

comme une source plus importante de contamination pharmaceutique que l'élimination incorrecte des emballages non utilisés [66]. L'évaluation des niveaux de contamination et des nouveaux contaminants potentiels doit aborder différents aspects de ce problème environnemental. Il est important d'identifier et de déterminer les concentrations environnementales des produits pharmaceutiques et de leurs métabolites; de comprendre leur métabolisme et leur mode d'excrétion ; d'évaluer l'efficacité des traitements des eaux usées pour l'élimination de ces polluants, de comprendre leur dispersion, leur mobilité et leur persistance dans les conditions environnementales (dégradation biotique et abiotique) ainsi que leur absorption et leurs effets sur les organismes non ciblés [58, 70].

Dans ce contexte, ce chapitre vise à présenter l'impact environnemental d'une famille des médicaments psychiatrique (benzodiazépines), l'occurrence des benzodiazépines dans différentes matrices environnementales, ainsi que leurs concentrations dans l'environnement; leur métabolisation et leur taux d'excrétion comme principale voie de contamination de l'environnement; l'efficacité de l'élimination de ces composés par les méthodes de traitement des eaux usées; la persistance dans l'environnement et la résistance à la dégradation biotique et abiotique , leurs toxicité chronique et aiguë pour les organismes aquatiques et enfin, fournit des informations sur l'optimisation des méthodes analytiques pour la détermination des benzodiazépines dans l'environnement.

I.2 Présence des benzodiazépines

Les benzodiazépines sont l'un des produits pharmaceutiques les plus prescrits [57]. En 2007, l'Europe était le continent où la consommation de benzodiazépines était la plus élevée. Au niveau mondial, l'Organe international de contrôle des stupéfiants (2009) comptabilise la consommation de 27 milliards de D-QSHJ (doses quotidiennes définies à des fins statistiques par millier d'habitants et par jour) des 22 benzodiazépines généralement classées comme anxiolytiques. La benzodiazépine diazépam est la substance la plus commercialisée du groupe, étant consommée dans toutes les régions du monde [68]. Ces composés agissent sur le système nerveux central et sont principalement indiqués pour traiter l'anxiété, l'amnésie et pour produire une sédation [18, 19], ils sont également des anticonvulsivants efficaces. Aujourd'hui, 35 benzodiazépines sont placées sous contrôle international pour un usage thérapeutique [68]. Cependant, ces composés ne sont pas exclusivement utilisés en thérapeutique humaine : la prescription de benzodiazépines est également courante dans les traitements vétérinaires [69, 70]. En général, les benzodiazépines ont des effets anxiolytiques et stimulants d'appétit chez les animaux domestiques et sauvages [70]. Les injections de benzodiazépine sont fréquemment utilisées pour induire une anesthésie et le diazépam peut être utilisé comme anxiolytique et

sédatif dans le transport des moutons, et d'autres animaux domestiques. Le brotizolam est également recommandé pour stimuler l'appétit des animaux faibles [69].

Le diazépam, une 1,4-benzodiazépine, est la substance active aux effets anxiolytiques la plus étudiée [71]. Il a été déterminé pour la première fois dans l'environnement par Waggot (1981) qui a rapporté des concentrations $<1 \mu\text{g/L}$ dans un effluent d'eaux usées et de 10 ng/L dans les eaux de rivière et les eaux potables [38]. Par la suite, plusieurs études ont indiqué la présence de cet anxiolytique largement utilisé dans les effluents et les influents des stations d'épuration des eaux usées, les rivières et les lacs situés dans différentes parties du monde. Les concentrations trouvées vont de $0,04 \mu\text{g/L}$ dans une station d'épuration municipale en Allemagne à $1,18 \mu\text{g/L}$ dans une station d'épuration en Belgique [16, 40]. Dans les eaux de surface, une concentration maximale de $0,88 \mu\text{g/L}$ a été déterminée en Allemagne [72]. Récemment, une étude sur les contaminants pharmaceutiques et les préoccupations potentielles associées pour les femmes enceintes et les enfants a rapporté qu'une ingestion cumulée de 5% d'une dose clinique minimale de diazépam peut se produire pendant la grossesse (en prenant comme référence l'ingestion de 2 L d'eau par jour, pendant 36 semaines, et une concentration de diazépam déterminée dans l'eau potable de $0,235 \mu\text{g/L}$) [73]. Ce fait ne peut être ignoré car il existe des preuves solides que le diazépam provoque l'apparition de plusieurs dysfonctionnements lorsqu'il est utilisé dans les derniers stades de la grossesse (comme le syndrome de sevrage et le Floppy infant syndrome) [73]. Le tableau I.1 donne un aperçu des benzodiazépines (BDZ) présents dans les milieux aquatiques.

Tableau I.1: Présence des benzodiazépines dans l'environnement.

Benzodiazépines	Méthode d'analyse	Echantillon	Concentration	Références
Diazépam	CG-MS	Effluents des stations d'épuration des eaux usées municipales (STP) ; Allemagne	0.04 μ /L	[72]
	CG-MS	Rivières et ruisseaux ; Allemagne	0.03 μ /L	[74]
	CL-MS	Influent d'une station d'épuration municipale de Hessian ; Allemagne	0.2 μ /L	[74]
	HPLC-MS	Eaux de surface ; Allemagne	0.88 μ /L	[75]
	CG-MS	Lac Mead ; États-Unis	3-62 ng/L	[21]
	CL-ES-MS/MS	Influents des stations d'épuration ; Belgique	>0.01 μ /L, 0.59 μ /L, 1.18 μ /L	[13]
	CL-MS/MS	Eau potable ; Italie	23.5 ng/L	[76]
	CL-MS/MS	Stations d'épuration des eaux usées en Allemagne	310 ng/L	[77]
	CG-MS	Stations d'épuration des eaux usées en Afrique du Sud	<10 ng/L	[74]
Nordazépam	CG-MS	Effluent de station d'épuration ; France	8.3 ng/L	[78]
		Eaux de surface ; France	2.4 ng/L	[78]
Oxazépam	CG-MS	Effluent de station d'épuration ; Allemagne	0.24 μ /L	[79]
	CL-MS/MS	Stations d'épuration des eaux usées hospitalières à Pékin, Chine	12,782 ng/L	[80]
Clorazépate	CL-MS/MS	Portugal	507 ng/L	[81]
Témazépam	CL-MS/MS	Eau potable de chine	0.2 ng/L	[17]
	CL-MS/MS	Eau de rivières, la chine	1.2 ng/L	[17]
Alprazolam	CL-MS/MS	Influent de station d'épuration ; Chine	10.6 ng/L	[17]

	CL-MS/MS	Eau potable de chine	2.4 ng/L	[17]
Bromazépam	CL-MS/MS	Effluent de station d'épuration ; Chine	4.2 ng/L	[17]
	CL-MS/MS	Influent de station d'épuration ; Chine	2.3 ng/L	[17]
Lorazépam	CL-MS/MS	Influent de station d'épuration ; Chine	35.8 ng/L	[17]
	CL-MS/MS	Influent de station d'épuration ; Chine	334 ng/L	[80]

I.3 Métabolisation des benzodiazépines

Comme pour autres produits pharmaceutiques, les benzodiazépines ne sont presque jamais complètement métabolisées, ce qui entraîne l'excrétion d'un pourcentage variables du composé actif ainsi que de plusieurs métabolites et conjugués dans les urines et les selles [17, 80, 86]. Cette excrétion par les patients est considérée comme la principale voie d'entrée des BDZ dans les matrices environnementales [57, 69], la compréhension du métabolisme humain et des taux d'excrétion de ce sous-groupe pharmacologique est d'une importance primordiale pour l'évaluation des concentrations environnementales.

Les benzodiazépines sont généralement excrétées dans l'urine, après avoir été métabolisées dans le foie pour former des conjugués glucuronides actifs [84]. Malgré l'inactivité pharmacologique des composés, ces métabolites peuvent facilement transformés par l'action bactérienne et reconvertis en composés actifs [38, 40, 88]. Il semble très probable que les glucuronides conjugués soient facilement déconjugués dans les eaux usées domestiques et les SEEU en raison de la présence généralisée de la bactérie fécale *Escherichia coli*, responsable de la production en très grandes quantités de l'enzyme β -glucuronidase [86]. Ce processus de déconjugaison entraîne l'augmentation de la quantité du composé parent dans les eaux usées. Pour une analyse plus détaillée, le tableau I.2 présente une compilation des données de la littérature sur les taux d'excrétion et les principaux métabolites de certains BDZ présents dans l'environnement. De grandes différences dans les taux d'excrétion sont trouvées dans la littérature, même si les doses des médicaments excrétées sous forme inchangée ou conjuguée peuvent varier considérablement de 1% à 75% d'une dose unique, ce qui justifie l'importance de l'excrétion par les humains et/ou les animaux comme une voie préférentielle pour la contamination de l'environnement.

Tableau I.2: Métabolites et taux d'excrétion des benzodiazépines présents dans l'environnement.

Benzodiazépine	Taux d'excrétion	Informations complémentaires
Diazépam	10% inchangé [85]	Métabolisé dans le foie pour produire du nordazépam qui est ensuite converti en oxazépam et en témazépam [87].
	1% sous forme inchangée [88]	
	Les métabolites conjugués peuvent représenter 22 à 43 % d'une dose unique [88].	Après une dose unique de diazépam, les concentrations urinaires de desméthyl diazépam, de témazépam et d'oxazépam étaient de $29,6 \pm 22,3$, $57,4 \pm 47,0$ et $18,4 \pm 16,7$ ng/mL [89]
	<5% du composé parent excrété [90]	0,5-0,2 %, 3,6-4,4 %, 9,0-6,4 % et 8,7-6,3 % d'une dose unique ingérée ont été excrétés dans l'urine sous forme de diazépam, de desméthyl diazépam, de témazépam et d'oxazépam, respectivement [89]
	Quantités moyennes de diazépam et de ses métabolites excrétés : 20%. Témazépam (6,6 %), desméthyl diazépam (3,9 %) et oxazépam (2,8 %). [89]	
Nordazépam		Métabolisé en oxazépam et en glucuronides d'oxazépam
Tétrazépam	13-49 % sous forme de diazépam [91]	Les principaux métabolites sont le 3-hydroxy-tétrazépam, l'hydroxy-tétrazépam, le norhydroxy-tétrazépam, le diazépam et le nordazépam [91]
Lorazépam	Quantités négligeables inchangées [92]	Extensivement métabolisé en son conjugué glucuronide [92]
Oxazépam	75 % sous forme inchangée [85] 70-80% sont excrétés dans l'urine presque entièrement sous forme d'oxazépam glucuronide avec des traces d'oxazépam inchangé et d'autres métabolites mineurs. 10 % sont éliminés dans les fèces sous forme inchangée.	

I.4 Résistance aux méthodes d'élimination des SEEU et présence dans les boues

Les effluents des SEEU introduisent continuellement des produits pharmaceutiques dans l'environnement et sont considérés comme la principale source de contamination de l'environnement aquatique [93]. En général, les données de la littérature sur les produits pharmaceutiques dans l'environnement suggèrent que la grande majorité (sinon la totalité) des eaux usées urbaines sont contaminées par ces composés [86]. Le type et l'abondance des substances actives trouvées dans différents pays sont strictement liés aux taux de consommation local. Leur consommation très répandue souligne l'importance de comprendre le devenir et le comportement des médicaments psychiatriques dans les SEEU. Leur comportement peut être un outil remarquable pour évaluer les concentrations probables de ces composés dans les effluents et les boues, afin d'évaluer leurs effets potentiels dans l'environnement [86]. En outre la présence de produits pharmaceutiques dans les effluents des SEEU, il a été démontré par plusieurs études que les produits pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés par les méthodes de traitements des eaux usées, et qu'ils sont également présents dans les effluents des SEEU et dans les boues traitées [9, 43, 97]. En fait, les SEEU n'ont pas été spécifiquement conçues pour éliminer les xénobiotiques bioactifs et leur efficacité d'élimination peut aller de zéro à une élimination presque totale, en fonction des méthodes de traitement spécifiques utilisées plus ou moins sophistiquées [83, 98] (tableau I.1). De plus, le fait de suivre la disparition d'un produit pharmaceutique dans la phase liquide ne suffit pas pour conclure qu'il a été complètement éliminé par une méthode de traitement spécifique, car il peut passer dans la phase solide ou exister sous une forme différente du composé parentale dû à des transformations chimiques [12, 99]. Les effluents liquides sont généralement rejetés dans les eaux de surface, ce qui peut conduire à une réutilisation indirecte de l'eau dans les zones où l'on trouve source utilisée pour produire de l'eau potable [97]. De même, les effluents des SEEU sont de plus en plus utilisés pour l'irrigation des cultures et des zones arides et la recharge des nappes phréatiques dans plusieurs pays du monde [98]. En outre, de nos jours, l'utilisation de systèmes à vitesse lente pour purifier les eaux usées devient de plus en plus courante, consistant en son application sur le terrain, en prenant de l'avance sur les mécanismes physiques, chimiques et biologiques (tels que la filtration, la dégradation, l'adsorption dans le sol, la précipitation chimique, la dénitrification, la volatilisation et l'absorption par les plantes) qui se produisent simultanément dans l'environnement sol-eau-atmosphère [99]. Ces méthodes ont l'avantage évident de réduire la demande d'approvisionnement en eau, mais fournissent, pour les raisons expliquées ci-dessus, les principales voies d'introduction des BDZ dans les sols et les eaux de surface et souterraines par ruissellement et infiltration.

Plusieurs benzodiazépines résistent partiellement ou totalement aux traitements des eaux usées. Le tableau I.3 rassemble les données disponibles concernant l'efficacité d'élimination du diazépam. Dans ce cas particulier, plusieurs méthodes ont des efficacités d'élimination inférieures à 10%, étant évident la grande quantité de diazépam qui passe sans être affectée par les stations d'épuration. De plus, seulement trois des méthodes présentées sont capables d'éliminer presque entièrement cette benzodiazépine (plus de 90% d'efficacité) et plusieurs d'entre elles montrent une grande variabilité dans le pourcentage d'élimination. Ces faits justifient la présence fréquente de ce produit pharmaceutique dans les échantillons environnementaux.

Tableau I.3:Élimination du diazépam dans les stations d'épuration des eaux usées

Méthode de traitement	Élimination (%)	Références
Traitement par le chlore (3.5 mg/L).	<30	[21]
UV à 40 mJ/cm ²	<30	[21]
Ozone (dose de 2,5 mg/L)	>70	[21]
Floculation avec du chlorure ferrique	0	[20]
Floculation avec de l'aluminium	5	[20]
Chloration pH 5,5	71	[20]
Ozone/H ₂ O ₂	85	[20]
Adsorption	51	[20]

Un autre aspect important est dû à un phénomène de déconjugaison qui est très susceptible de se produire dans les stations d'épuration, comme il a été indiqué précédemment. La conséquence la plus pertinente de ce processus de déconjugaison est l'augmentation des composés biologiquement actifs dans les effluents et, par conséquent, dans les effluents et les boues [32]. L'hypothèse sur la déconjugaison de ces composés pharmaceutiques est soutenue par des recherches qui ont conclu que la concentration du composé parent trouvé dans les effluents des stations d'épuration sont considérablement plus élevés que la concentration de la forme conjuguée, contredisant les schémas d'excrétion et soulignant la possibilité, au moins, d'un clivage partiel des conjugués [39]. Il est essentiel de prendre en compte la présence des BDZs dans les boues qui résultent, inévitablement, du traitement des eaux usées [98, 104, 105]. Aux États-Unis, une station d'épuration produit en moyenne 240 kg (poids sec) de bio-solides par million de litres d'eau usée traitée [60]; dans l'Union européenne, on estime qu'elle produire entre 9 et 38 kg (poids sec) de bio-solides par habitant et par an [100]. Compte tenu de la

lipophilie modérée de la 1,4-benzodiazépine [84], les coefficients de partage octanol-eau moyens D (par exemple, 2,19 pour le témazépan et 2,7 pour le diazépam) [102] et une faible solubilité dans l'eau, les benzodiazépines pourraient se répartir préférentiellement dans la phase des bio-solides riches en matières organiques [43]. Par rapport aux antidépresseurs, les bio-solides produits dans les stations d'épuration des eaux usées peuvent être une source importante de BDZs dans l'environnement étant donné que ces bio-solides contaminés sont utilisés dans les sols agricoles, les aménagements paysagers domestiques et la revégétalisation des sols [63, 104].

I.5 Dégradabilité biotique et persistance dans l'environnement

La dégradabilité (par des processus abiotiques ou biotiques) et la persistance des BDZs dans les compartiments eau/sédiment sont d'une grande importance pour l'évaluation de l'exposition chronique des organismes vivant dans ces environnements. Cependant, peu de données sont disponibles sur ce sujet [43], malgré les preuves solides de la persistance et de la résistance considérables à la biodégradation de plusieurs composés de ce groupe pharmaceutique [107, 108]. Les benzodiazépines sont normalement des composés halogénés, et il est suggéré que la présence d'un halogène dans une structure chimique réduit considérablement sa sensibilité à la biodégradation [48, 109]. La présence généralisée de diazépam dans les rivières, les lacs et les influents et effluents des stations d'épuration des eaux usées suggère une dégradation limitée de ces composés dans les conditions environnementales [33]. Une étude sur la biodégradabilité du diazépam et de produits pharmaceutiques apparentés (oxazépam et témazépam), réalisée dans des matrices liquides et solides contenant des cultures bactériennes typiques des amendés par des boues d'épuration, a révélé que le diazépam est le plus persistant des produits pharmaceutiques considérés. Aucune perte causée par des facteurs biotiques ou abiotiques n'a été observée au cours d'une expérience de 60 jours. L'oxazépam a subi une perte de 40 % due à la biodégradation, mais l'étude a également révélé l'hypothèse d'une transformation en un autre métabolite biologiquement actif et persistant [33]. Le témazépam et l'oxazépam peuvent subir plus de pertes abiotiques en raison d'un phénomène de sorption aux substances humiques [33]. Löffler et al, ont également considéré le diazépam comme un produit pharmaceutique hautement persistant, avec un temps de dissipation (DT90) 365 jours et l'oxazépam comme modérément persistant dans les systèmes eau/sédiments. Le diazépam subit une sorption rapide et étendue sur les sédiments; il est très stable dans les sols et pendant les traitement des eaux usées [43] et reste stable dans les eaux souterraines [106]. On considère également que le diazépam subit une dégradation photochimique dans les conditions environnementales ; cette photo-réactivité peut constituer un mécanisme possible

pour la diminution de sa concentration dans les eaux de surface [103]. Les différences de comportement entre plusieurs 1,4-benzodiazépines, qui sont détaillées dans certaines des études mentionnées, sont associées à des différences dans les groupes de substituants fonctionnels. Ce fait souligne l'importance d'analyser une large gamme de benzodiazépines largement prescrites pour minimiser le manque d'informations sur le devenir et la persistance de ce type de produits pharmaceutiques dans des conditions environnementales pertinentes. Dans l'ensemble, les données de la littérature suggèrent que le diazépam est potentiellement accumulé dans l'environnement.

I.6 Toxicité des benzodiazépines pour les organismes non ciblés

Les benzodiazépines, comme d'autres groupes pharmacologiques, sont présents dans l'environnement à des concentrations comprises entre ng/L et $\mu\text{g/L}$ [40]. Bien que ces concentrations soient inférieures aux niveaux prévus pour nuire à l'homme, ainsi que pour provoquer une toxicité aiguë ou même chronique chez les organismes non ciblés, il est pertinent de tenir compte du fait que ces composés ne sont pas présents de manière isolée mais sous forme de mélanges complexes [65]. Dans ce contexte, et en raison d'une activité biologique intrinsèque susceptible d'affecter les systèmes endocriniens, les BDZs constituent l'un des groupes les plus significatifs en ce qui concerne l'évaluation des effets écotoxicologiques sur les organismes terrestres et aquatiques non ciblés [60, 111]. En outre, le nombre croissant d'études sur la toxicité chronique sur les organismes aquatiques non ciblés a fait ressortir qu'aucune extrapolation entre la toxicité aiguë et chronique ne devrait être faite, ce qui souligne la nécessité de développer une approche distincte pour mieux clarifier cette question [112, 113]. En fait, étant donné que les organismes aquatiques sont largement exposés aux produits pharmaceutiques, il serait plus important de comprendre la toxicité du cycle de vie plutôt que de réaliser des tests de toxicité aiguë [12, 38]. Les données de toxicité des benzodiazépines sont rassemblées dans le tableau I.4. En effet, à notre connaissance, le diazépam est le seul médicament aux propriétés anxiolytiques, sédatives ou hypnotiques qui a été étudié et évalué dans ce contexte. Des tests de toxicité aiguë sur plusieurs organismes aquatiques ont révélé que les concentrations nécessaires à l'observation des effets néfastes aigus (sur l'échelle mg/L) sont bien supérieures aux concentrations environnementales de diazépam (la concentration maximale détectée dans les eaux de surface était de $0,88 \mu\text{g/L}$). Plusieurs changements morphologiques, physiologiques ou comportementaux chez les organismes aquatiques ont été mis en évidence suite à l'exposition au DZP [72]. Pascoe et al, ont maintenu des polypes du cnidaire *Hydra vulgaris* à une concentration de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de diazépam pendant 72 heures et ont observé une réduction de leur capacité de régénération [110]. En outre, Lorenzi et al, ont

observé une diminution du nombre d'œufs produits par le poisson d'eau douce tempérée *Pimephales promelas* lorsqu'il était exposé à 10 $\mu\text{g/L}$ de diazépam, bien que cela ne soit pas statistiquement significatif [111].

Les poissons ont également montré quelques changements dans leurs réponses comportementales. Gebauer et al, ont noté que la capacité de *Danio rerio* à rester en groupe était affectée [112]. La cohésion des bancs a subi une diminution après 8 minutes d'exposition à une concentration de 0,2 mg/L de diazépam. De plus, le diazépam augmente le temps de permanence de *D. rerio* [112] et de *Lepomis gibbosus* [113] dans un compartiment lumineux. Ce type de comportement dans l'environnement pourrait faciliter la prédation de ces poissons. Le diazépam ayant été conçu pour agir sur les récepteurs GABA humains du système nerveux central, on s'attend à ce qu'il puisse affecter d'autres organismes tels que les crustacés et les poissons qui partagent les récepteurs GABA conservés. Malgré des différences morphologiques, les crustacés et les poissons souffrent tous deux des effets chroniques du diazépam, qui modifie des comportements importants sur le plan écologique et peut affecter la condition physique des individus [114]. Chez les poissons, le diazépam entraîne des changements dans les modes de nage [115] et chez les crustacés, il augmente les chances d'être une proie [116]. Le diazépam peut entraîner une diminution de la capacité des mysidacés de capter de la nourriture, ce qui se traduit par une diminution du poids.

La toxicité du diazépam pour les organismes non ciblés peut être liée à la valeur du coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$). La valeur du coefficient $\log K_{ow}$ est une mesure de la lipophilie de plusieurs composés et reflète l'interaction du composé chimique avec les lipides [117]. Lorsqu'un $\log K_{ow}$ est supérieur à 1.72, le composé chimique peut interagir avec les membranes d'acides gras, et potentiellement les traverser [118]. Le diazépam présente un $\log K_{ow}$ de 2.85, indiquant ainsi ses caractéristiques lipophiles [119]. Avec ces premières constatations, et comme le rejet continu de ces composés dans l'environnement entraîne une exposition pendant tout le cycle de vie des organismes [110], il est très important d'évoquer l'absence d'études de toxicité chronique pour d'autres organismes ou pour d'autres produits pharmaceutiques ayant le même mode d'action.

Tableau I.4: Données de toxicité des benzodiazépines pour les organismes non ciblés.

Benzodiazépines	Espèce de test (Groupe taxonomique)	Test de toxicité aiguë	Données sur la toxicité aiguë	Données sur la toxicité chronique	Références
Diazépam	D. magna (Invertébrés)	EC ₅₀ , 24 h	14.1 mg/L	-	[120]
	D. magna (Invertébrés)	EC ₅₀	13.9 mg/L, 4.3 mg/L	-	[38]
	D. magna (Invertébrés)	LC ₅₀	13.9 mg/L	-	[121]
	D. magna (Invertébrés)	LC ₅₀	4.3 mg/L	-	[38]
	Tetraselmis chuii (algue marine unicellulaire)	IC ₅₀	16.5 mg/L (16.45-16.47)	-	[122]
	Artemia parthenogenetica (crustacé)	LC ₅₀	12.2 mg/L (11.99-12.32)	-	[122]
	Gambusia holbrooki (poisson euryhalin)	LC ₅₀	12.7 mg/L 12.57-12.83 mg/L	-	[122]
	H. vulgaris (Invertébré - cnidaire)	Évaluation de la capacité de régénération des polypes	<1 mg	10 µg/L	[110]

I.5 Méthodes d'analyse pour la détermination des benzodiazépines dans les matrices environnementales

L'un des principaux problèmes de contrôle de la présence des benzodiazépines dans les eaux usées, de surface et souterraines (comme pour tous les produits pharmaceutiques, en général), est le manque de méthodes analytiques simples, sensibles et rentables pour quantifier ces substances (et leurs métabolites) dans la gamme de concentration de ng/L et µg/L [40, 74, 96]. Cependant, des progrès majeurs ont été réalisés avec le développement de nouvelles méthodes analytiques qui permettent de quantifier des traces de produits pharmaceutiques [55, 127]. En outre, l'une des principales difficultés de l'analyse des BDZ dans les matrices environnementales (telles que les eaux usées et les boues) repose sur la complexité des échantillons, ce qui explique également la nécessité de recourir à des techniques analytiques à très haute résolution et à des limites de quantification extrêmement basses [86]. Par conséquent, l'étape fondamentale de ce type d'analyse est considérée comme étant la préparation de l'échantillon [124].

Les méthodes analytiques optimisées les plus fréquemment utilisées pour leur détermination sont la CG-MS, la HPLC-MS et la HPLC-MS/MS [129-131]. La HPLC-MS/MS est la technique la plus utilisée en raison de sa polyvalence, de sa spécificité et de sa sélectivité. Toutefois, l'un des principaux inconvénients des méthodes basées sur la HPLC-MS/MS est leur sensibilité aux interférences de la matrice, en particulier lorsqu'elles sont associées au mode d'ionisation par électro-nébulisation (MIE), ce qui entraîne la suppression des signaux de l'analyte (le plus souvent) et des résultats erronés [126]. Par conséquent, l'utilisation de cette technique nécessite une étude préliminaire approfondie des effets de matrice [125]. Pour surmonter cette difficulté, Vasskog et al, ont mis au point une méthode HPLC-(MIE)-MS avec une procédure de nettoyage de l'échantillon en deux étapes comprenant une extraction en phase solide (EPS) et une extraction liquide-liquide (ELL), ce qui a permis d'obtenir une méthode très sensible et sélective avec des limites de quantification de l'ordre du pg/L [128]. Plus précisément, la technique HPLC-(MIE)-MS a déjà été mise au point pour la quantification du diazépam dans des échantillons d'eau prélevés dans l'environnement [40, 74, 133, 134]. Elle consiste en un prétraitement de l'échantillon (filtration avec des filtres en verre, diamètre de pore de 1 μm , à pH 7,0) et un enrichissement EPS (colonne RP 18 utilisant du MeOH pour l'élution, évaporation à sec dans un courant d'azote doux et redissolution dans un tampon phosphate) avant l'analyse HPLC-(MIE)-MS. La CG-MS, couramment utilisée pour la détermination des produits pharmaceutiques dans les échantillons biologiques, a également été optimisée pour la détermination des antidépresseurs dans les échantillons environnementaux [131]. Togola et Budzinski ont développé et optimisé une méthode CG-MS pour la détermination de la nordazépam et le diazépam sans dérivation, consistant sur un prétraitement initial de l'échantillon (filtration avec des filtres en verre, 1 μm , à pH 7,5) suivie d'une étape d'enrichissement par EPS (colonne RP 18 utilisant MeOH pour l'élution) [78]. L'échantillon a ensuite été analysé par CG-MS [40, 74]. Quelques exemples d'applications d'immuno-analyse et leur comparaison avec des techniques analytiques de référence ont été rapportés [136-138]. Cette méthode et tout son potentiel (par exemple, le nombre réduit d'étapes de préparation de l'échantillon et la haute sensibilité) n'ont pas été correctement explorés dans la détermination des benzodiazépines. Cette technique peut être un excellent outil pour un dépistage environnemental rapide et peu coûteux [93]. Bien que les techniques d'immuno-dosage ne soient pas adaptées à la détermination de plusieurs analytes structurellement différents, le diazépam a été considéré comme référence par rapport à d'autres produits pharmaceutiques ayant un mode d'action similaire [108] et ils pourraient constituer de bons indicateurs de la présence de médicaments psychiatriques dans les échantillons environnementaux [93]. En

2015, Chalder et al ont optimisé et validé une méthode voltamétrique simple, rapide et peu coûteuse comme outil de dépistage pour la détermination de l'alprazolam avec une limite de quantification de 0,4 µg/L pour un temps de préconcentration de 120 s et convient pour la détermination de traces d'alprazolam dans des échantillons d'eau naturelle [135].

CHAPITRE II

Le phénomène d'adsorption

II.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-facial, qui résulte généralement de l'existence de forces attractives non compensées sur la surface. Lorsqu'un liquide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide, y compris le solvant, aura une tendance à l'adsorption sur la surface du solide provoquant l'augmentation de la concentration du fluide au voisinage de l'adsorbant. C'est actuellement une des techniques les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier dans des domaines variés, allant des industriels chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquides-solides est l'une des deux traitements (avec la biodégradation) les plus répandus dans la dépollution des eaux. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés. C'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe), de la concentration du polluant en solution, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment du temps de contact) et de l'affinité de la surface de l'adsorbant pour le polluant. Cette affinité (ou énergie de liaison) dépend elle-même de nombreux facteurs dont le pH et la température. Les interactions responsables de l'adsorption peuvent être des forces de nature chimique ou physique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

II.2 Types d'adsorption

Le tableau II.1 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [136].

Tableau II.1: les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	Liaison de Van Der Waals (Électrostatique)	Liaison chimique (covalente ou ionique)
<i>Température de processus</i>	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<i>Individualité des molécules</i>	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
<i>Désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Cinétique</i>	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Inférieur à 5 à 10 kJ/mole	20 à 100 kJ/mole

II.3 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit principalement selon quatre étapes :

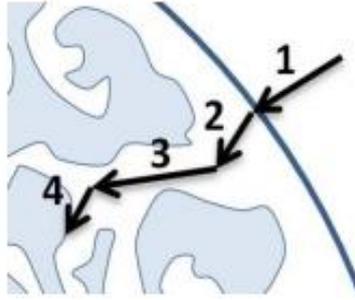


Figure II.1: Matériau (adsorbant) avec les différentes étapes d'adsorption.

- ❖ **Etape 1 (transfert de la masse externe)** : Correspond à la diffusion de l'adsorbat de la phase liquide à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant (très rapide). ;
- ❖ **Etape 2 (transfert de la masse interne)** : diffusion extra-granulaire de la matière, il s'agit du transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains (rapide) ;
- ❖ **Etape 3 (transfert intra-granulaire de la matière)** : là il s'agit de transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs sous l'effet du gradient de concentration (lente).
- ❖ **Etape 4 (réaction d'adsorption)** : elle correspond à la fixation des molécules aux sites actifs, la réaction d'adsorption dans les micropores à lieu, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (très rapide).

L'une de ces étapes présente toujours une résistance beaucoup plus grande que les autres et constitue donc l'étape déterminante du processus d'absorption. Si la perturbation est suffisamment forte, la première étape ne sera pas limitative. De plus, l'adsorption elle-même est une phase semi-instantanée et ne limite donc pas la mobilité globale de la fixation. Ainsi, les étapes de contrôle du taux d'absorption totale sont celles des transferts externes et internes (diffusion superficielle).

La mise en œuvre d'un adsorbant s'effectue généralement sous la forme de filtre, c'est-à-dire d'un lit garni de particules au travers duquel circule le fluide à traiter en continu. Le liquide à traiter traverse l'adsorbant et le polluant est éliminé par transfert de la phase fluide dans le solide poreux.

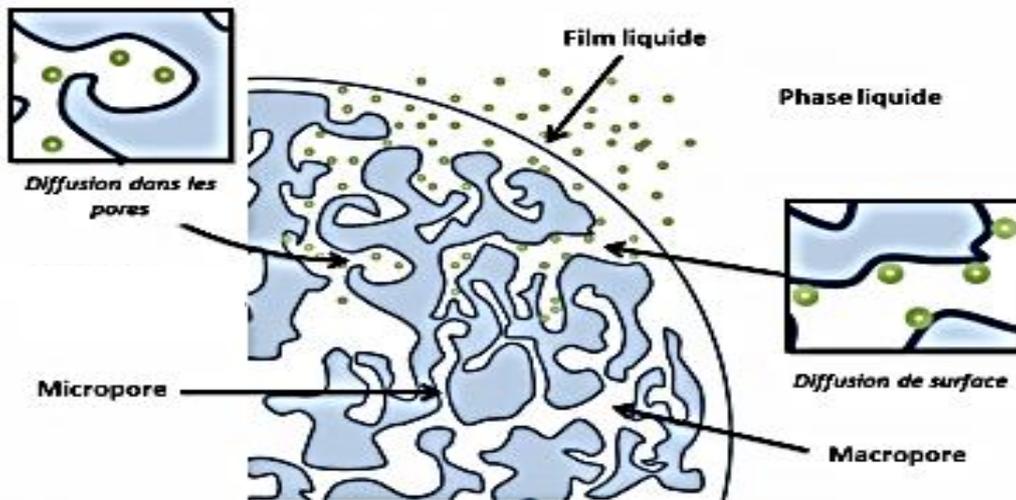


Figure II.2: Diffusion poreuse et superficielle du soluté vers la surface des grains d'un solide.

La portion de garnissage où se tient le transfert de matière est appelée "Zone de Transfert de Masse" (ZTM) ou "Front d'adsorption". En fonction du temps, cette zone se déplace dans l'adsorbent pour atteindre la sortie du lit ; en fin de cycle, la concentration de sortie C est égale à celle de l'entrée C_0 et le lit ne peut plus adsorber. Nous utiliserons le terme "saturé" ou "saturation" pour signifier cet état d'équilibre qui ne peut plus évoluer si les conditions opératoires sont maintenues stables, même si en toute rigueur, le matériau n'est pas saturé. L'ensemble du phénomène est illustré par une courbe de percée, comme présenté sur la Figure II.2. L'utilisation des courbes de percée permet d'accéder à des données de temps (de percée et de saturation) et à des capacités d'adsorption. La hauteur des ZTM peut être corrélée à l'allure des fronts d'adsorption et est déterminée par la cinétique d'adsorption ainsi que par la vitesse d'écoulement du fluide dans la colonne.

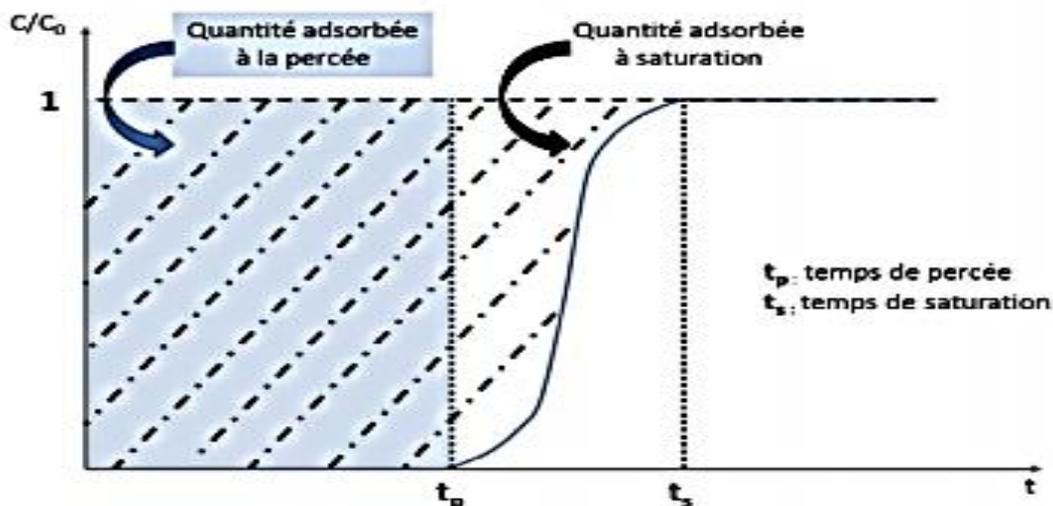


Figure II.3: Description et utilisation des courbes de percée [137].

Lua et Jia (2009) ont étudié l'adsorption en lit fixe du phénol sur du charbon actif granulaire à base de coquilles de noix d'huile de palme. En général, une augmentation du débit se traduit par un allongement de la zone de transfert de masse, une pente de courbe de percée plus abrupte et une réduction du volume d'effluent acceptable avant apparition du point de percée. Des essais expérimentaux sont requis pour déterminer l'importance de l'influence du débit sur la forme de la courbe de percée [138].

II.4 Facteur influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un adsorbant :

II.4.1 Les conditions opératoires

- **Le temps de contact** : il doit être suffisant pour atteindre l'équilibre.
- **Le pH de la solution** : la valeur de pH joue un rôle important. Si le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{isoélectrique}}$, la charge globale de l'adsorbant est positive, si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{isoélectrique}}$, la charge globale de l'adsorbant est négative.
- **La concentration de l'adsorbant et l'adsorbat** : l'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.
- **La vitesse d'agitation**
- **La température** : Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, l'énergie cinétique augmente, et le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimie sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [136].

II.4.2 Caractéristiques de l'adsorbat

- **La solubilité** : D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [139].
- **La polarité** : il a plus d'affinité vers les adsorbants polaire
- **Le poids moléculaire** : les composés avec un poids moléculaire élevé et une faible solubilité sont adsorbés plus rapidement.
- **La structure de la chaîne carbonée** : les composés non saturés sont mieux et plus facilement adsorbés (échanges électronique) [140].

II.4.3 Caractéristique de l'adsorbant

- **La surface spécifique** : le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments c'est la surface par unité de masse.
- **La porosité** : elle a un rapport avec la répartition de la taille des pores du matériau et le volume poreux de l'adsorbant.
- **La nature de l'adsorbant** : d'adsorbant polaire et non polaire [141].
- **L'activation de l'adsorbant** : l'activation de la surface de l'adsorbant se fait afin d'assurer un plus grand nombre de sites vacants sur la surface de l'adsorbant [141].

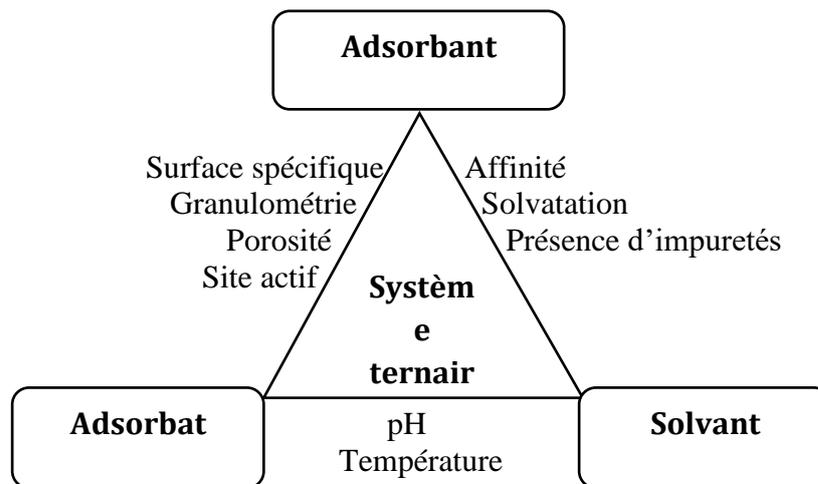


Figure II.4: Organigramme montrant le phénomène d'adsorption dans un système ternaire.

II.5 Argiles

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés dont chaque unité structurale comprenant des couches empilées d'une ou deux feuilles de silicate tétraédrique reliés à une feuille d'hydroxyde d'aluminium octaédrique qui résulte dans la constitution d'un feuillet bidimensionnel. Dans chaque unité de la couche tétraédrique(T), un cation compensateur le silicium Si^{4+} , pouvant être substitué par Al^{3+} , est lié à quatre atomes d'oxygène ou groupes hydroxyle dans une configuration tétraédrique. La disposition de ces tétraèdres en couches conduit à un réseau planaire à maille hexagonal caractérisé par la composition chimique $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$. La couche octaédrique (O) est composée d'atomes d'aluminium Al^{3+} ou de magnésium Mg^{2+} entourés d'un arrangement étroite compact de six atomes d'oxygène ou de groupes hydroxyle dans une configuration octaédrique (Figure II.5).

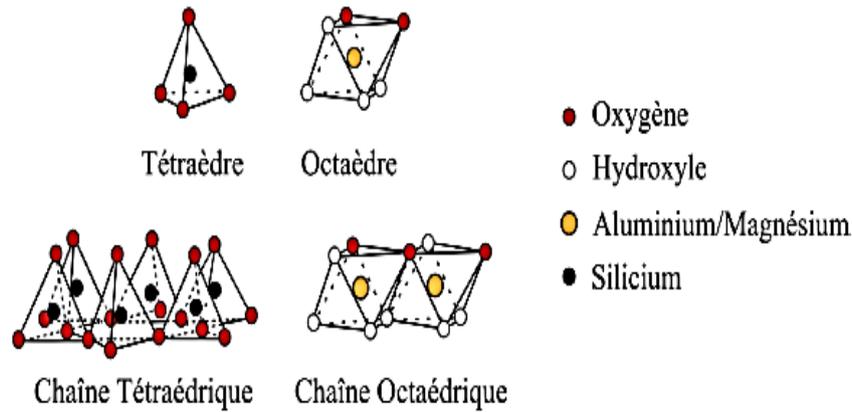


Figure II.5: Constituents de base des feuillettes, tétraèdre et octaèdre, représentés seuls ou en chaîne adapté de Grim [142].

Dans le cas des centres en aluminium pour aluminosilicates, la couche est caractérisée par la composition chimique $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ [142]. Les centres en aluminium ne sont présents que dans les deux tiers des positions centrales métalliques, les positions restantes étant vides. Cette propriété rend les couches octaédriques sujettes aux substitutions isomorphes par des métaux, comme le magnésium, qui peuvent remplir toutes les positions centrales métalliques de la feuille. Le rapport des feuilles tétraédriques aux feuilles octaédriques dans une unité constitue la base de la classification des phyllosilicates en minéraux argileux. Les caractéristiques de la surface externe et de la région interlamellaire sont généralement modifiées pendant les processus d'adsorption et d'échange d'ions. Les substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques et octaédriques par des ions métalliques de faible valent confèrent une charge de surface négative nette aux minéraux argileux. En outre, le pH des suspensions d'argile peut modifier les charges sur les bords des particules d'argile portant des liaisons primaires rompues Al-O et Si-O [142, 143].

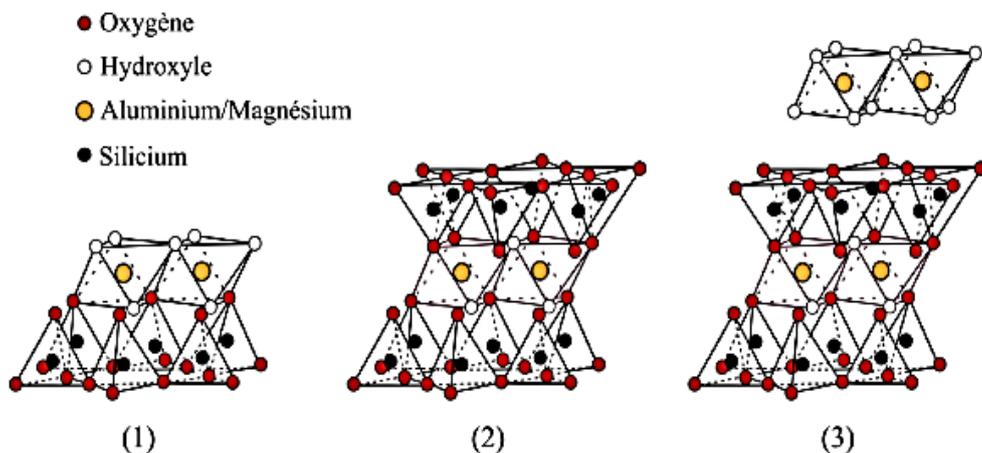


Figure II.6: Modes d'empilements des couches tétraédrique et octaédriques pour les argiles T-O (1), T-O-T (2) ou T-O-T-O (3) adapté de Grim (1968) [142].

Les minéraux argileux se trouvent dans les sols, les sédiments marins et les roches schisteuses argileuses. Leur formation résulte de l'action hydrothermale, de la sédimentation ou de l'altération des roches aluminosilicatées. La classification des minéraux argileux repose sur les variations du rapport entre les feuillets tétraédriques et octaédriques dans une unité argileuse, les centres métalliques octaédriques, la structure cristalline, la présence et les types d'ions échangeables entre les couches. Les minéraux argileux présentent généralement des propriétés physiques similaires qui sont examinées à l'aide d'une série de méthodes, notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermique différentielle et la microscopie électronique. La constitution silicatée des minéraux argileux confère à la structure des propriétés plastiques au mouillage ainsi qu'une dureté au séchage ou à la cuisson. Les unités structurales en couches, semblables à des plaques, confèrent une grande anisotropie élastique aux minéraux argileux en raison des fortes liaisons covalentes présentes dans les feuilles et des interactions électrostatiques plus faibles entre les feuilles. Les particules d'argile morphologiquement irrégulières agissent comme de fines particules colloïdales dans les suspensions aqueuses. Elles présentent une large distribution de taille de particule et possèdent un système cristallin isométrique. La stabilité des particules d'argile dans les suspensions colloïdales est régie par des caractéristiques structurales telles que la surface, les charges sur le plan de base et les bords, la flexibilité des couches et la capacité d'échange de cations. Les caractéristiques des suspensions telles que le pH, la force ionique et les surfactants peuvent également affecter la stabilité colloïdale [144].

II.5.1 Classification des argiles

Les minéraux argileux sont classés en fonction de différents paramètres :

- Le type de feuillets, soit T-O ou T-O-T
- La nature des cations interfoliaires, qui va influencer sur la capacité d'hydratation/gonflement du minéral argileux ainsi que sur la propriété d'échange cationique
- La charge du feuillet, dépendant du nombre de substitutions dites « isomorphiques » qui peuvent intervenir dans la couche tétraédrique (e.g. $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ou Fe^{3+}) ou dans la couche octaédrique (e.g. $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, Mg^{2+}) contrôlant directement la capacité d'échange cationique du matériau
- Le type de substitutions, soit des substitutions majoritairement dans la couche tétraédrique, dans ce cas-là l'argile est trioctaédrique, ou des substitutions principalement dans la couche octaédrique avec des argiles dites dioctaédriques

Ces paramètres contrôlent donc la classification des argiles de type T-O-T, telle que définie par les travaux de l'AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles), précisé dans [145], voir Tableau II.2.

Tableau II.2: Classification des argiles de type T-O-T.

Charge par maille	Dioctaédrique	Trioctaédrique
#0	Pyrophyllite $(Al_4)(Si_8)O_{20}(OH)_4$	Talc $(Mg_6)(Si_8)O_{20}(OH)_4$
0.4 à 1.2	<p style="text-align: center;">Smectite</p> <p style="text-align: center;">Montmorillonite $M_y^+(Al_{4-y}Mg_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$</p> <p style="text-align: center;">Beidellite/Nontronite $M_y^+(Al_4/Fe_4)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$</p>	<p style="text-align: center;">Hectorite – stevensite $M_y^+(Mg_{6-y}Li_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$</p> <p style="text-align: center;">Saponite $M_x^+(Mg_6)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$</p>
1.2 à 1.8	<p style="text-align: center;">Illite $K_{x+y}^+(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M_y^{2+})O_{20}(OH)_4$</p>	<p style="text-align: center;">Vermiculite $M_{x+y}^+(Mg_{6-y}M_y^{3+})(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$</p>
2	<p style="text-align: center;">Muscovite $K_2^+(Al_4)(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$</p>	<p style="text-align: center;">Phlogopite $K_2^+(Mg_6)(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$</p>
4	<p style="text-align: center;">Margarite $Ca_2^{2+}(Al_4)(Si_4Al_4)O_{20}(OH)_4$</p>	<p style="text-align: center;">Clintonite $K_2^+(Mg_6)(Si_4Al_4)O_{20}(OH)_4$</p>

II.5.2 Capacité d'adsorption des argiles vis-à-vis les polluants organiques

Une propriété importante des minéraux argileux est leur propriété d'échange d'ions. Les particules d'argile peuvent adsorber et retenir les espèces environnantes provenant de milieux aqueux ou non aqueux. Outre l'adsorption sur la surface externe, la région interfoliaire peut également offrir des sites d'adsorption selon le type de minéraux argileux les plus couramment rencontrés dans le milieu naturel sont K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} (gonflant ou non, par exemple, Ca^{2+} a une capacité d'hydratation limitée à deux couches d'eau contrairement à Na^+ , pour lequel on considère un potentiel d'hydratation « illimité », susceptible de déstabiliser la structure des feuilletés.). Les couches structurales de silicate et d'aluminate ne sont pas modifiées par les processus d'échange d'ions. La capacité d'échange d'ions de divers minéraux argileux est déterminée dans des conditions de pH neutre, cette capacité est à la base de la première possibilité d'adsorption pour un polluant organique. En effet, un composé chargé positivement peut s'adsorber à la surface (complexation de surface) ou dans l'espace interfoliaire en se

substituant à un cation interfoliaire (échange cationique). L'adsorption sur le plan de base et les bords donne lieu à diverses structures d'agrégats pour les minéraux argileux.

De multiples facteurs peuvent influencer la réactivité des surfaces des minéraux argileux, notamment la surface, les ions intercalaires, la charge de surface et la disponibilité de sites ioniques vides dans les feuillets octaédriques. Les autres processus de surface qui peuvent avoir lieu sur les particules d'argile dans les environnements aquatiques comprennent l'adsorption, la dissolution, l'échange isotopique, la précipitation et les réactions d'oxydoréduction. Enfin, certains minéraux argileux présentent une caractéristique de gonflement dans les suspensions aqueuses. Les molécules d'eau peuvent pénétrer la région interlamellaire, ce qui entraîne une expansion de la structure et une augmentation de la surface spécifique. Ce phénomène modifie la viscosité et d'autres autres rhéologiques des suspensions aqueuses d'argile. Les suspensions salines peuvent influencer cette propriété des minéraux argileux en réduisant le comportement de gonflement.

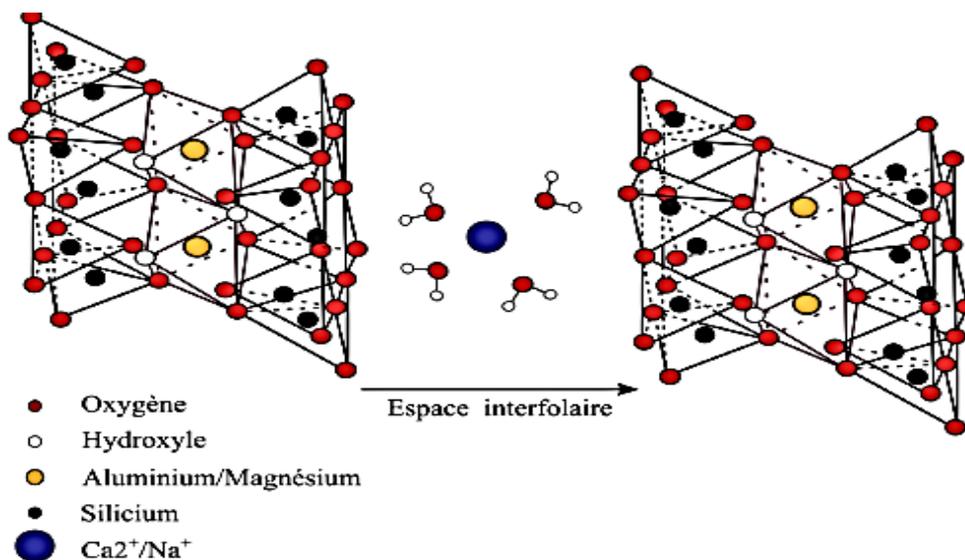


Figure II.7: Cation compensateur échangeable et capacité d'hydratation des feuillets, adapté de Grim (1968) [142].

II.6 Etude structurale et chimique des grignons d'olives et leur valorisation comme précurseur du charbon actif

Les industries alimentaires produisent un grand volume de résidus solides et liquides, qui représentent un problème d'élimination et de pollution environnementale potentielle [146]. De même, la production d'huile d'olive, l'une des principales industries agro-alimentaires des pays méditerranéens, génère différentes quantités et types de sous-produits en fonction du système de production adopté. En effet, dans la plupart des pays oléicoles, même dans les plus

avancés, en particulier dans les pays du sud et de l'est de la Méditerranée où de vastes programmes de modernisation de la plantation et de la transformation sont en cours pour développer et améliorer la qualité de l'huile d'olive produite, aucune réponse définitive n'a été trouvée l'élimination et le traitement des déchets d'olive (liquides « margines » ou solides « grignons d'olives »).



Figure II.8: Grignon d'olive dans l'huilerie.

Le processus de fabrication de l'huile d'olive a subi des changements évolutifs. Le processus de pressage discontinu traditionnel a été initialement remplacé par une centrifugation continue utilisant un système à trois phases et, plus tard, un système à deux phases. Selon la méthode de production d'huile d'olive utilisée dans chaque pays (tableau II.3), il existe différents types de déchets, dont la plupart impliquent un type de résidu ou un autre [146]. Le processus en deux phases génère un seul sous-produit, dont la teneur en humidité est de l'ordre de 55 à 70%. La méthode traditionnelle d'extraction par presse et le système continu à trois phases, qui est le système le plus utilisé pour la production d'huile d'olive, génèrent trois produits d'huile d'olive (20%) et deux flux de déchets : les déchets solides (30%) appelés déchets d'olive les gâteaux (orujo) et les déchets aqueux appelés eaux usées des moulins à huile ou « alpechin » (50%) [147]. Le processus d'extraction de l'huile restante des gâteaux de déchets d'olive avec le solvant hexane produit un résidu solide appelé gâteaux de déchets d'olive épuisés (orujillo). Le tourteau de déchets d'olive épuisé est un matériau sec (8% e10% d'humidité) composé de noyaux et de pulpe d'olive broyés. Il a une teneur élevée en lignine, cellulose et hémicellulose [148]. Le tourteau de déchets d'olive épuisé est un matériau lignocellulose sec (8% à 10% d'humidité) composé de noyaux et de pulpe d'olive broyés. Il a une teneur élevée en lignine, cellulose et hémicellulose [148].

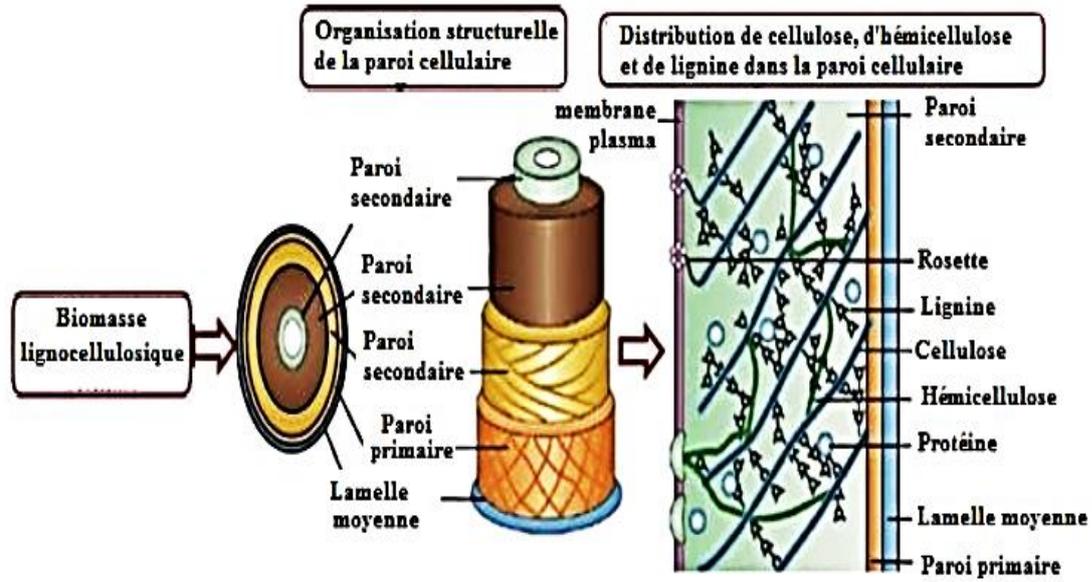
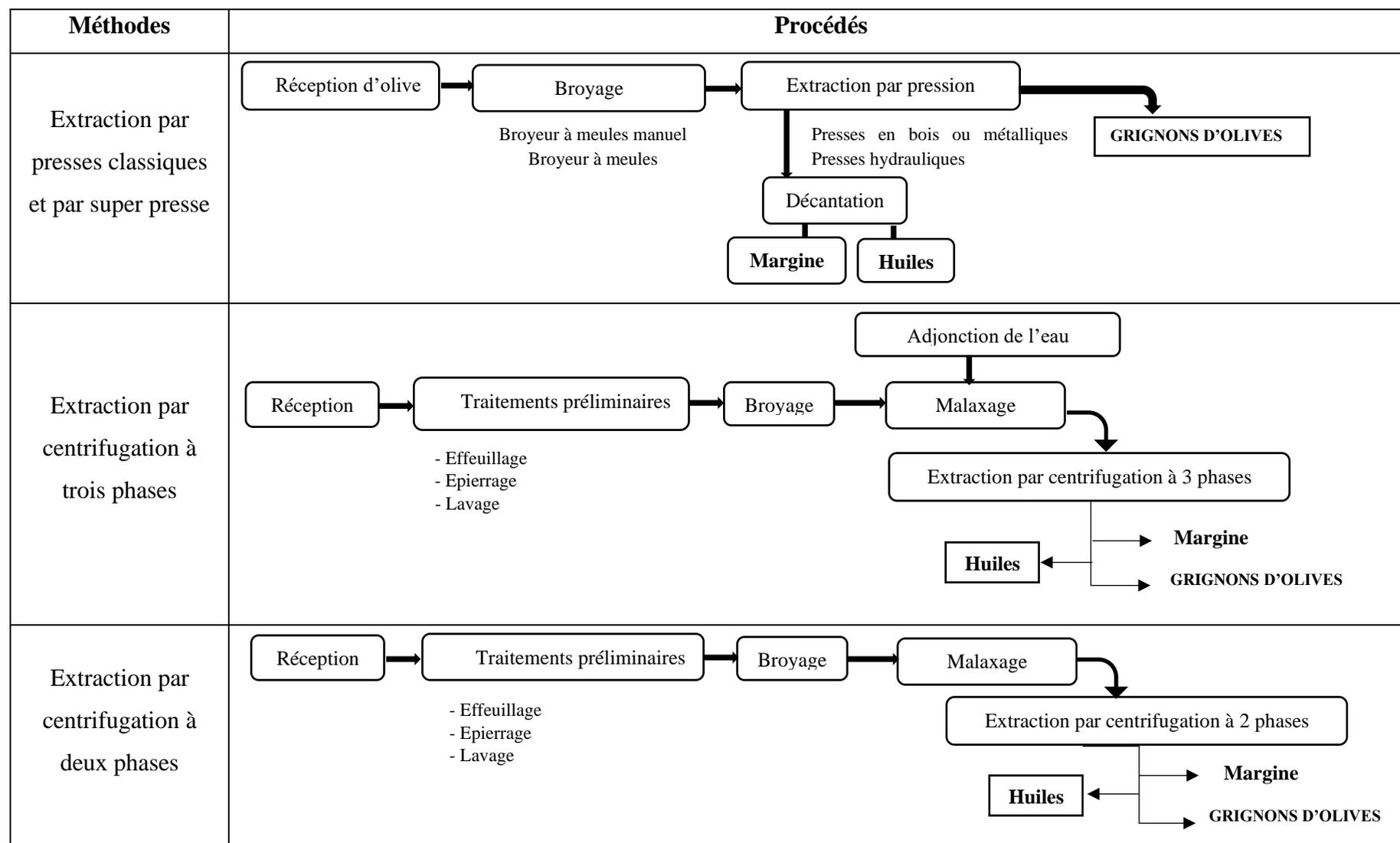


Figure II.9: Illustration schématique d'un matériau lignocellulosique ; cellulose ; l'hémicellulose et la lignine [149].

Tableau II.3: Procédé d'extraction par centrifugation à trois phases.



Pour les déchets solides, différentes stratégies ont été proposées pour l'exploitation et l'utilisations dans les différents domaines (production de bioénergies et biocarburants, production de composés phénoliques bioactifs, production d'aliments pour animaux [150], un précurseur pour la fabrication du charbon actif (AC) [151], des applications agricoles comme amendement au compostage, traitement des eaux usées...etc. [152]. Toutes les alternatives citées semblent être de bonnes solutions avantageuses pour valoriser les grignons d'olives.

II.6.1 Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

Le charbon actif est historiquement parlant le premier matériau adsorbant utilisé. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets (carbone de type sp^2) (Figure II.10). Ces feuillets sont plus ou moins organisés sous forme d'empilements de quelques dizaines (ou moins) de feuillets en une structure de type papier froissé, traversée de pores allant de quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètre. Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur [153]. La structure interne du carbone activé est constituée d'un assemblage plus ou moins aléatoire de feuillets élémentaires aromatiques. L'espace entre ces feuillets constitue la microporosité du charbon. L'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible.

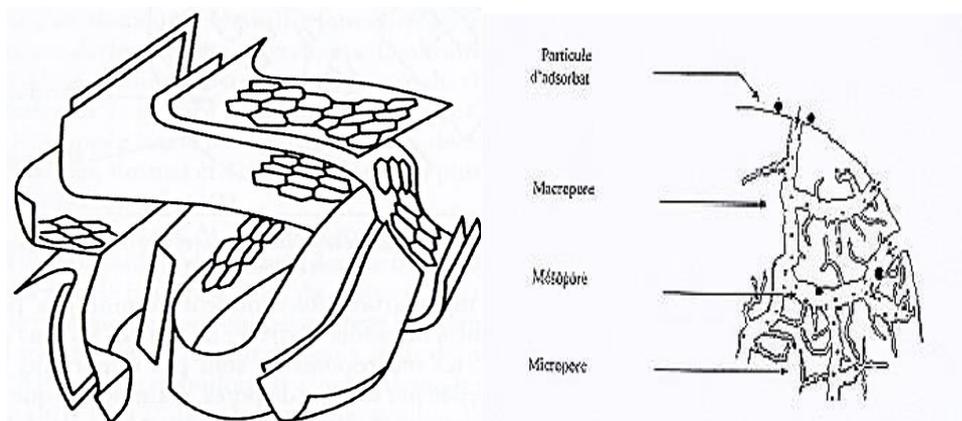


Figure II.10: Représentation schématique des microstructures du charbon actif [154].

La fabrication du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique.

II.6.1.1 La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu carboné solide (les carbonisats), avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur [155]. Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse de chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [156].

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

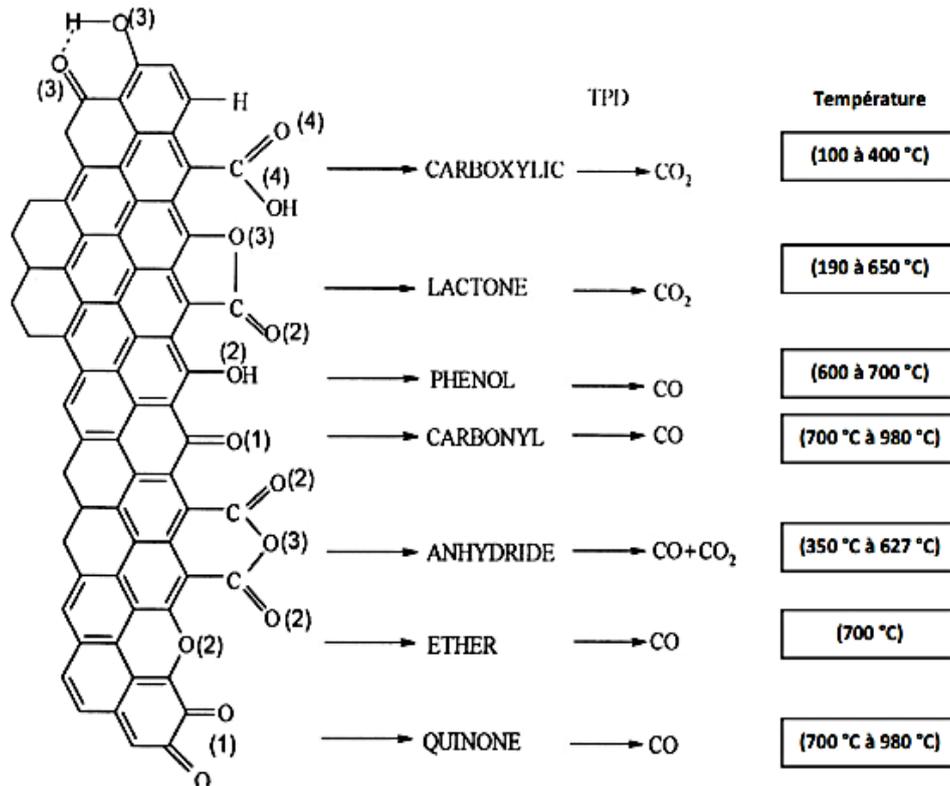


Figure II.11: Représentation des groupes de surface des charbons actifs et leurs températures de décomposition [155].

II.6.1.2 L'activation

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [157]. Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

II.6.1.2.1 Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (400-800 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux suivant deux phases. La première phase, dite la carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but d'éliminer les composés organiques et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m²/g), alors que le carbonisât original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m²/g) [158]. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse

température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

II.6.1.2.2 Activation chimique

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec l'activant chimique afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [159]. Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [160].

II.6.2 Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC [161], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur entre 2nm et 50 nm.
- Macropores : largeur supérieure à 50 nm.

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante [162]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

II.7 Les oxydes d'aluminium

L'aluminium est le métal le plus abondant dans la croûte terrestre et un constituant important de nombreux sols. L'oxyde d'aluminium est un oxyde amphotère d'aluminium ayant comme formule chimique Al_2O_3 . Il est aussi communément appelé alumine ou aloxite dans les communautés minières, de céramique et de la science des matériaux. L'hydroxyde d'aluminium $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, peut exister sous une variété de modifications selon un certain nombre de facteurs tels que le taux d'humidité, la température, la taille des particules et la teneur en impuretés. La phase la plus stable thermodynamiquement de l'oxyde d'aluminium est le $\alpha-Al_2O_3$, d'autres oxydes d'aluminium de transition métastables, comme le γ -, θ - et $\delta-Al_2O_3$, existant également.

En outre, il y a plusieurs formes importantes d'alumine hydratée correspondant à la composition AlOOH et $\text{Al}(\text{OH})_3$. La forme la plus utilisée de l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) est principalement obtenue par décomposition de la boehmite oxyhydroxydes $\gamma\text{-AlOOH}$ (donnant une surface spécifique moyenne d'environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$) ou d'un oxyhydroxydes hydraté pauvrement cristallisé à $600\text{-}800 \text{ K}^\circ$ (menant à une surface spécifique plus importante d'environ $500 \text{ m}^2/\text{g}$) [163]. La formation des complexes avec la surface de l'oxyde d'aluminium a été largement étudiée [164]. De nombreuses études portant sur l'adsorption des composés organiques et autres sur des oxydes hydratés et hydroxyde d'aluminium ont été réalisées. Il a été souvent démontré que le mécanisme se déroulant avec des ions métalliques est essentiellement un processus d'échange d'ions dans lequel les cations remplacent les protons liés à l'adsorbant. Concernant les composés organiques, leur adsorption spécifique sur la surface de l'oxyde d'aluminium est interprétée par l'échange de ligand dans lequel les anions des composés organiques remplacent les groupes hydroxo à la surface de l'oxyde d'aluminium [165]. L'adsorption dépend donc des propriétés acido-basiques des groupes hydroxo à la surface des oxydes d'aluminium, des produits chimiques spécifiquement adsorbables et de l'affinité de la surface des ions métalliques pour les produits chimiques.

Selon notre étude documentaire, seuls quelques rapports sur l'utilisation d'alumines électrogénérées ont été publiés [166-169]. La plupart d'entre eux ont utilisé des boues résiduelles générées lors du traitement par électrocoagulation [170, 171] pour l'adsorption des colorants [166, 167, 170] et l'élimination des phosphates [170, 171]. Il n'existe que peu d'articles sur la préparation électrochimique d'adsorbants dans des conditions contrôlées et leurs utilisations dans les traitements d'adsorption [170, 172]. Garcia-Gomez et al ont synthétisé l'hydroxyde métallique électrocoagulé (EMHS) en utilisant des électrodes d'aluminium comme adsorbant pour l'élimination des ions fluorure et arsenic [173]. Flilissa et al ont tenté l'élimination de l'ion cétylpyridinium en utilisant le phosphate d'aluminium électrogénéré [28]. Les phosphates d'aluminium sont des types intéressants d'adsorbants aux propriétés nouvelles. (AlPO_4) présente des stoechiométries diverses, des caractéristiques structurales riches et des architectures chimiques fascinantes en raison des coordinations exhaustives des atomes d'Al et P. Ceux-ci sont généralement construits à partir d'une alternance de tétraèdres AlO_4 et PO_4 partagés par les coins pour former un cadre ouvert neutre [174].

CHAPITRE III
Le procédé d'électrocoagulation

III.1 Introduction

L'utilisation d'électrocoagulation (EC) dans le domaine de traitement de l'eau a été proposée avant le début du 20^{ème} siècle. Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain publié en 1880 par Webster [175] qui a utilisé des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux urbaines polluées. En 1889, une usine a été construite à Londres pour traiter des eaux usées mélangées avec l'eau de mer. En 1909, J. T. Harries avait obtenu un brevet aux Etats-Unis pour le traitement des eaux usées par électrolyse en utilisant des anodes sacrificielles d'aluminium et de fer [176]. Le dispositif « le coagulateur électronique a été décrit par Matteson et al en 1940 [177]. Bollina (1947) a réalisé une comparaison économique de deux procédés et a estimé que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques [178]. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes. C'est ainsi que Sadek (1970) [179] a proposé un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par électrocoagulation. En 1984, Vik [180] a réalisé un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques. Xu et al. (2002) [181] a employé le procédé d'électrocoagulation pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90. Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de réémerger comme une technologie viable, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de large gamme de polluants. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés : agroalimentaire [182], semi-conducteurs [183], textile [184].....). En outre, des études récentes ont montré qu'elle offre une alternative intéressante aux traditionnelles de traitement des eaux. En 2010, Aoudjehane et al [185] ont traité par EC la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe algérienne et à travers cette étude plusieurs paramètres ont été abordés. Un travail récent a été réalisé par Zhang et al en 2013 et ce, pour l'élimination des phosphates à partir des eaux rurales par EC en utilisant de l'énergie solaire [186]. Et à cet effet, nous citons les travaux réalisés par Flilissa qui décrivent un procédé d'élimination de tensioactif (cétylpyridinium, et dodecyle sulfate) durant l'électrolyse une électrode en aluminium ainsi que par adsorption sur des coagulants électro-générés [27, 28]. Très récemment, Oulebsir et al ont démontré l'élimination d'un antibiotique, amoxicilline, par électrocoagulation [187].

Il s'est avéré que cette technologie soit compétitive et efficace dans le traitement d'une large gamme de polluants industriels, en outre, des études récentes ont montré qu'elle offre une alternative intéressante aux méthodes traditionnelles de traitement des eaux.

III.2 Principe du procédé d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique très proche de la coagulation floculation, c'est un procédé complexe impliquant de nombreux produits chimiques et phénomènes physiques, elle permet d'électro-générer des espèces par électrolyse en solution en utilisant des électrodes solubles en imposant un courant (ou potentiel) entre deux électrodes comme l'aluminium ou le Fer. Le principe de base de l'électrocoagulation est issu de « l'électrolyse ». Michael Faraday a été le premier à formuler le principe de l'électrolyse [188]. Elle se produit lorsque le courant électrique direct passe à travers l'électrolyte, produisant des réactions chimiques aux électrodes. Le processus électrochimique dans les systèmes aqueux a été expliqué par Lin et al. (1998) [189]. Il est généralement admis qu'il existe trois processus majeurs : l'électrocoagulation, l'électroflottation et l'électrooxydation. Les processus d'électrocoagulation et d'électroflottation sont particulièrement utiles pour le traitement des eaux usées huileuses.

Dans le procédé d'électrocoagulation deux réactions distinctes se déroulent, l'anode soluble (Fe ou Al, les plus utilisés en EC), se dissout et génère des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) qui presque immédiatement s'hydrolysent pour former des polymères d'hydroxyde de fer ou d'aluminium au voisinage de l'anode [190]. Ces derniers sont d'excellents agents coagulants. Les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent (les anions) dirigés vers l'anode par un mouvement électrophorétique et se combinent avec les cations métalliques afin de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). Une réaction se déroule en parallèle, en produisant de petites bulles d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode provenant de l'électrolyse de l'eau. Ces bulles attirent les particules floculées et traînent à la surface. La figure III.1 présente le principe du procédé EC.

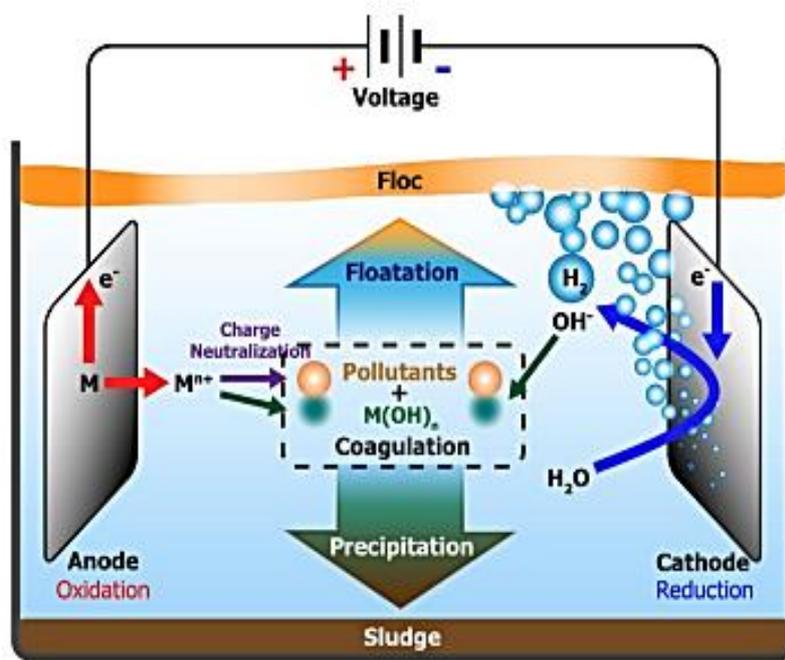


Figure III.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation [191].

III.3 Mécanisme réactionnel

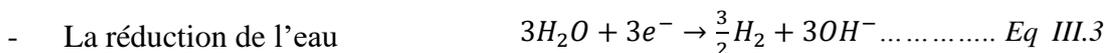
III.3.1 Réaction aux électrodes

Le procédé de l'EC implique la génération de coagulant « in situ » par dissolution anodique (aluminium ou fer) lors de l'application d'un courant continu. Lorsque des électrodes sont utilisées comme anode et cathode, le mécanisme réactionnel est :

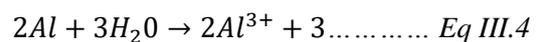
➤ A l'anode,



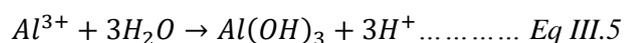
➤ A la cathode,



Au fait du potentiel standard très négatif du couple Al/ Al^{3+} , l'aluminium réagit avec l'eau en présence d'anions tels que les chlorures selon la réaction :



Réaction générale

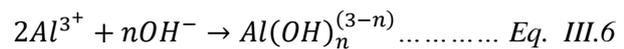


L'ion Al^{3+} généré subira immédiatement des réactions spontanées pour produire des hydroxydes et/ou poly-hydroxydes. Ces ont une forte affinité pour les particules dispersées, mais aussi pour les contre-ions ce qui mène à la coagulation [192]. A la cathode, la réduction

de l'eau conduit à la formation de microbulles l'hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées et empêchent ou réduisent la formation des dépôts sur la cathode et donc augmenter le rendement de l'électrocoagulation [193].

III.3.2 Chimie de l'aluminium

On trouve souvent l'aluminium sous forme d'alliage dont les propriétés et les caractéristiques dépendent généralement des éléments ajoutés. Le contact de l'Al avec l'air donne un oxyde protecteur Al_2O_3 qui joue le rôle d'un protecteur pour les alliages d'aluminium au cas de contact avec l'eau. L'oxyde d'aluminium peut être attaqué par les acides minéraux, plus l'acide est fort plus la dissolution est rapide, il dissout aussi dans la soude [193]. Dans l'eau l'ion d'aluminium se présente sous la forme hydratée $Al(H_2O)_6^{3+}$ mais on le note Al^{3+} pour simplifier l'écriture. Cet ion réagit dans l'eau avec les ions hydroxydes provenant de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à la solution pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



L'espèce majoritaire dépend de pH du milieu. Parmi la multitude de complexe anioniques et cationiques [193]:

- Monocomplexes: $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$;
- Polycomplexes: $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$;
- Les espèces amorphes et très peu soluble $Al(OH)_3$, $Al_2(O)_3$

Selon le diagramme de prédominance des espèces d'aluminium (figure III.2) dans un intervalle de pH compris entre 5 et 8, l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) est l'espèce la plus répandue. La solubilité $Al(OH)_3$ dans cette zone de pH est quasiment nulle, cependant sa réaction avec les ions OH^- en solution permet la formation de composés solubles tels que les cations $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$

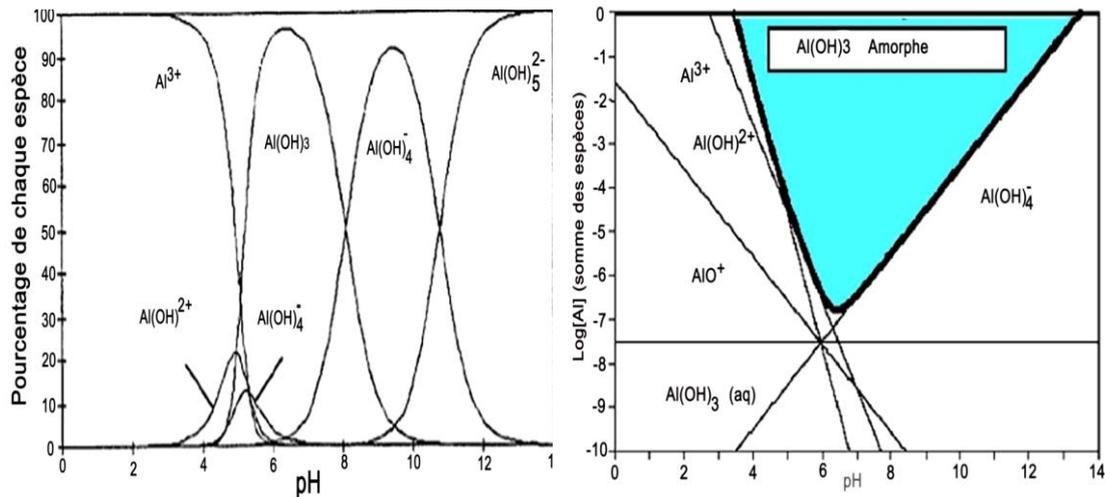


Figure III.2: Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH [194].

III.3.3 Passivation des électrodes

La passivation des électrodes a été reconnue comme nuisible pour le procédé d'EC et plus précisément pour les électrodes en aluminium. La formation d'une couche d'oxyde, couche inhibitrice, à la surface de l'électrode d'une épaisseur qui augmente en fonction de temps empêche la dissolution de l'anode et le transfert d'électron donc la formation de coagulant sera limitée et diminue l'efficacité de l'EC. L'impact de la passivation peut être réduit en utilisant de nouveaux matériaux, différents types et modes d'arrangement des électrodes et des stratégies opérationnelles plus sophistiquées (tels que l'inversion de polarité périodique des électrodes). Généralement l'ajout d'électrolyte dans la solution va également ralentir la passivation de l'électrode où l'effet positif des anions se situe comme suit : $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{F}^- > \text{ClO}_4^- > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Il est également nécessaire de rincer ou décaper la surface des plaques d'électrodes durant l'électrocoagulation [195].

III.4 Facteurs influençant l'électrocoagulation

La performance de l'électrocoagulation dépend de nombreux paramètres opératoires :

III.4.1 Type d'alimentation en courant électrique

Généralement, une alimentation en courant continu (CC) est traditionnellement utilisée dans le procédé d'EC. Cependant, la menace majeure dans ce cas est le film d'oxyde imperméable qui se forme sur la cathode ainsi que la corrosion de l'anode due à l'oxydation. Il en résulte une « passivation cathodique », ce qui diminue le transfert ionique entre l'anode et la cathode, en empêchant la dissolution du métal et donc la formation d'hydroxyde métallique. Ces types d'inconvénients du CC peuvent être remédiés par l'adoption du courant alternatif CAI, l'excitation cyclique du CAI assure une durée de vie plus longue pour l'électrode, et ainsi,

retarde les mécanismes d'attaque, en outre, ces limites de procédé en été minimisées par l'ajout d'électrodes sacrificielles en parallèle [196].

III.4.2 Densité de courant

La densité de courant électrique est un autre paramètre important qui influence l'efficacité de l'EC [191], elle contrôle directement le dosage de coagulant et le taux de génération des bulles (H_2 et O_2) [197]. En outre, elle contribue positivement dans l'homogénéisation de la solution et le transfert de masse au niveau des électrodes [176].

III.4.3 Conductivité de la solution

La conductivité de l'électrolyte support a des effets importants sur la densité de courant dans le processus d'électrocoagulation. Par conséquent, cela peut influencer considérablement l'efficacité du traitement [191]. Lorsque la conductivité électrique est faible, le transfert du courant diminue, et l'application d'un potentiel élevé est nécessaire, ce qui conduira à la passivation de l'électrode et l'augmentation du coût de traitement. Généralement, le NaCl est ajouté afin d'augmenter la conductibilité électronique. Il aura aussi la génération de Cl^- par électrolyse, qui contribue à la désinfection de l'eau. En outre, l'ajout de Cl^- va diminuer l'effet négatif des CO_3^{2-} et O_4^{2-} . La présence de CO_3^{2-} et SO_4^{2-} entraîne le dépôt de Ca^{2+} et Mg^{2+} et la formation d'une couche d'oxyde, qui diminue rapidement l'efficacité du courant. Il est donc recommandé que, parmi les anions présents, il doit y avoir 20 % en Cl^- pour assurer un fonctionnement normal de l'EC dans le traitement de l'eau. Cependant, l'espèce NO_3^- qui est largement présent dans divers solutions aqueuses n'a presque aucun effet sur le procédé d'EC. Parmi les électrolytes utilisés en électrocoagulation : NaCl, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, KCl...[198].

III.4.4 Les électrodes

Au laboratoire ou en industrie, les électrodes peuvent modifier les performances de l'EC, leurs choix dépend de divers critères :

III.4.4.1 Matériaux d'électrodes

Il a été rapporté qu'en EC, le choix du matériau d'électrode dépend de divers critères tels que le faible coût, faible potentiel d'oxydation, l'inertie envers le système considéré, etc. le tableau III.1 cite quelque couples d'anodes/cathodes utiliser en électrocoagulation

Tableau III.1: Quelques électrodes utilisés en procédé électrocoagulation.

Matériaux (Anodes/Cathodes)	Polluants	Références
Aluminium/Aluminium	Acide salicylique, tétracycline	[199]
Fonte/Fonte	Substances humiques	[200]
Zinc/Acier inoxydable	Bore	[201]
Platine/Carbone vitreux	Composés organiques (Acide oxalique, colorant azoïque, quinone)	[202]
Acier doux/Acier doux	Bleu de méthylène et l'éosine jaunâtre	[200]
Fer/Fer	Substances humiques	[203]

III.4.4.2 Configuration des électrodes

Diverses géométries de plaques telles que les plaques planes, cylindriques, des lits fixe de billes sphériques, et des électrodes rotatives. Pour le cas des réacteurs de taille importante, les électrodes planes offrent un montage et nettoyage facile [193].

III.4.4.3 Distance inter-électrode

La mise en place des électrodes est très importante pour avoir la surface active et l'espacement inter-électrodes nécessaires. L'écartement entre l'anode et la cathode influence sur le voltage nécessaire au passage du courant au travers la solution. L'équation (III.7) montre l'influence de la distance sur la variation de chute de tension (η_{IR}) [204].

$$\eta_{IR} = \frac{I \times d}{S \times K} \dots \dots \dots \text{Eq III.7}$$

Où :

I : le courant (A)

d : la distance entre les deux électrodes (m).

S : la surface active de l'anodes (m²).

K : la conductivité spécifique (10³ mS.m⁻¹).

Selon l'équation III.7 puisque la surface active de l'anode et la conductivité de la solution est constantes, la chute de tension augmente avec l'augmentation de la distance entre les deux électrodes et donc, le courant diminue. Pour atteindre une certaine densité de courant, la tension

doit être augmentée. Avec l'augmentation de la distance entre les électrodes, mois d'interaction des ions avec les polymères hydroxydes est prévue.

III.4.5 pH de la solution

Le pH est un paramètre important en EC [197], son effet traduit par l'efficacité de courant ainsi que la solubilité des hydroxydes métallique. Lorsque les ions chlorures sont présents, la libération de chlore sera affectée. L'efficacité de courant dans le cas de l'aluminium est généralement plus élevée dans les conditions acides ou alcalines qu'à la neutralité. Toutefois, la consommation énergétique est plus élevée, l'effet de pH devient insignifiant. Avec le développement des hydroxydes de l'ions Al^{3+} en solution, les composés de coordination et le précipité $Al(OH)_3$ peuvent se former.



Dans la gamme de pH entre 4 et 9, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$, et $Al(OH)_3$ se forment. La surface de ces composés possède de grandes quantités de charge positives, ce qui peut conduire à l'adsorption électrochimique par neutralisation et des réactions de capture. A $pH > 10$, les Al se produit et c'est les Al^{3+} qui dominent, donc il y a aucun effet de coagulation car à ce pH la forme $Al(OH)_3$ se dissout [195]. Il a été constaté que le pH de la solution après traitement par EC augmente quand le pH du milieu à traiter est entre 4 et 9 mais il diminue lorsque le pH du milieu est initialement supérieur à 9.



C'est l'un des avantages de ce procédé. L'augmentation du pH dans des conditions acides est attribuée à l'augmentation des OH^- due à l'évolution de l'hydrogène, la formation de $Al(OH)_3$ près de l'anode libèrent des H^+ et les réactions dégagent de l'oxygène contribuent à la diminution du pH [188]. L'augmentation de pH peut être due également de CO_2 lors de la génération des bulles d'hydrogène, en raison de la formation de précipités de Al^{3+} avec d'autres anions et/ou à cause du déplacement de l'équilibre vers la gauche dans un milieu alcalin peut être le résultat de libération des H^+ . Tandis que la diminution du pH dans un milieu alcalin peut être le résultat de la formation de précipités d'hydroxydes avec d'autres cations, ainsi que la formation de $Al(OH)_4^-$ par le biais de la réaction III.9. En utilisant des électrodes en aluminium, les taux d'élimination des polluants se sont révélés être meilleurs aux voisinages du pH neutre.

III.4.6 Temps d'électrolyse

La densité de courant, le temps d'électrolyse sont d'autre facteurs importants qui déterminent la densité des floes par la détermination de la concentration des ions Al^{3+} et les OH^- électro générés. Avec l'augmentation de la durés d'EC, la quantité des Al^{3+} augmente, ce

qui entraîne l'augmentation du nombre de floccs composés de monomères et polymères insolubles d'hydroxydes d'aluminium. En outre, cette durée détermine le temps de contact entre floccs et polluant. Ainsi, la densité des floccs et le temps de contact peuvent tous les deux déterminer l'efficacité d'élimination [205].

III.5 Principes loi d'électrolyse

III.5.1 Loi de Faraday

En électrocoagulation, l'électrode ou l'ensemble d'électrodes sont connectées à une source externe de courant continu. La quantité de métal dissous ou dépôt dépend de la quantité d'électricité transmise via la solution électrolytique. Si on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'EC sont :

- L'oxydation de métal à l'anode ;
- La réduction de l'eau à la cathode ;

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé en utilisant la loi de Faraday [206]:

$$\Delta M_{théo} = \frac{MIt_{EC}}{nF} \dots\dots Eq III.10$$

Avec :

$\Delta M_{théo}$ est la quantité théorique du matériau d'électrode dissoute ou de gaz formé

I : l'intensité de courant (A).

t_{EC} : le temps d'électrolyse (s)

M : la masse molaire de l'élément considéré ($g \cdot mol^{-1}$)

F : la constante de Faraday ($96500 C \cdot mol^{-1}$)

Il doit y avoir une égalité approximative entre la quantité de métal dissoute calculée par la loi de Faraday ($\Delta M_{théo}$) et la quantité déterminée expérimentalement (ΔM_{exp}) [195] selon la relation :

$$\Delta M_{exp} = m_{Al_i} - m_{Al_f}$$

Avec :

m_{Al_i} : la masse de l'anode avec traitement.

m_{Al_f} : la masse de l'anode après traitement.

III.5.2 Rendement faradique et consommation spécifique de l'énergie électrique

L'efficacité de courant ou rendement faradique (φ) et la consommation spécifique de l'énergie électrique (CSEE) sont des paramètres économiques très importants dans le procédé d'EC comme tous les autres procédés électrolytiques. Différents paramètres tels que le courant appliqué, la chute de tension, la distance inter-électrodes et la quantité dissoute de contaminants affectent l'efficacité de courant. Une faible densité de courant ne serait pas suffisante pour atteindre la séparation désirée, cependant, elle diminue la possibilité de formation d'un film sur la surface de l'anode. Une densité de courant plus élevée indique une meilleure élimination des contaminants dissous. Si la quantité de contaminants dissous est importante alors le processus d'élimination ralenti en raison de l'accumulation du film d'hydroxyde d'aluminium gélatineux sur l'anode. Ainsi l'efficacité de courant diminue.

Le calcul du rendement faradique est basé sur la comparaison entre la perte en masse des électrodes d'aluminium ΔM_{exp} au cours du procédé d'EC et la masse théorique d'aluminium dissout ($\Delta M_{théo}$) déterminée par la loi de Faraday [204] :

$$\varphi = \frac{\Delta M_{exp}}{\Delta M_{théo}} \times 100 \dots\dots Eq III.11$$

La consommation spécifique de l'énergie électrique (CSEE) est calculée en fonction de la consommation électrodes d'aluminium au cours de l'EC en KW h(Kg Al)

$$CSEE = \frac{zFU}{3600M\varphi} \dots\dots\dots Eq III.11$$

CHAPITRE IV
La validation analytique

IV.1 Introduction

Dans de nombreux domaines, les analyses chimiques sont importantes en raison des décisions prises à partir des résultats fournis, par exemple le contrôle de la qualité des produits, qui est indispensable à effectuer pour les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires; pour les problèmes d'environnement (contrôle du taux et de la nature des substances, polluants ou non polluants, que contiennent les fumées, les eaux usées, les déchets industriels ou autres, les résidus d'engrais, d'insecticides ou de défoliants dans le sols, dans les produits agricoles); dans le diagnostic médical (taux de glucose, d'urée, de fer, de calcium ou de potassium contenus dans le sang ou l'urine, pH, gaz du sang...). La norme internationale ISO 17025 [207], définissant « les prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais », précise que les laboratoires accrédités doivent, lorsqu'ils mettent en œuvre une méthode analytique usuelle, s'assurer de la qualité des résultats obtenus [207]. La fiabilité de ces décisions ne dépend que de la fiabilité et de la cohérence des résultats obtenus par les méthodes d'analyses. Afin de répondre au problème analytique et donc à celui d'ordre socio-économique.

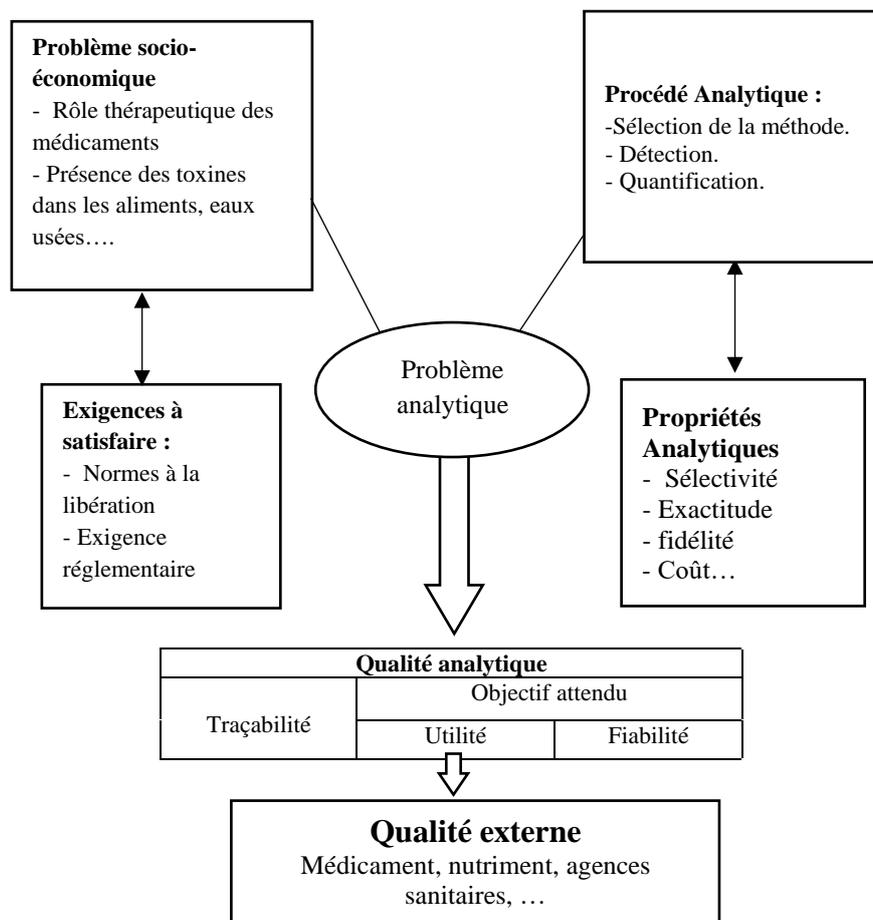


Figure IV.1: Démarche lors de la mise en œuvre d'une nouvelle méthode analytique

Pour cela, La validation des méthodes analytiques est une étape obligatoire survenant à la fin du développement adopté par tous les laboratoires d'analyses. C'est une étape hautement réglementée du cycle de vie d'une méthode d'analyse quantitative. Elle est définie selon les bonnes pratiques de fabrication comme l'établissement de la preuve, procédure, matière première ou produit, activité ou système permet réellement d'atteindre les résultats escomptés [208]. Selon la FDA : « valider une méthode permet d'obtenir un résultat analytique qui atteint les spécifications définies à l'avance ». Le but de la validation d'une procédure analytique est de démontrer qu'elle correspond à l'usage pour lequel elle est prévu [209]. Elle permettrait ainsi de donner aux laboratoires et aux autorités compétentes des garanties que chacune de ses mesures qui seront réalisées ultérieurement en routine avec ladite méthode, seront suffisamment proche de la « vraie valeur ». Ce concept de validation a donné une grande importance au développement de nouvelles méthodes analytiques dont la plupart se voient aujourd'hui normalisées. On est confronté, dans la littérature et dans la pratique, à plusieurs approches de validation analytique. Depuis plus de 20 ans, de nombreux guides ou recommandation plus ou moins officielles ont été publiées, définissant les critères de validation à évaluer pour démontrer la performance d'une méthode analytique. L'interprétation ultérieure des résultats statistiques obtenus (fondées sur des bases statistiques) et la décision finale quant à la validité de la procédure d'analyse dépendent de la définition cohérente et adéquate des critères à évaluer. Cela entraîne des conséquences très critiques puisque la méthode analytique validée sera utilisée quotidiennement dans les analyses de routine pour prendre des décisions avec des conséquences tout aussi importantes pour l'entreprise que pour la santé publique [210].

IV.2 Objectifs d'une validation analytique

La validation analytique a pour principal objectif de démontrer l'aptitude et la fiabilité d'une méthode vis-à-vis des exigences réglementaires et normatives en vigueur. Elle permet de garantir que chaque mesure qui doit être réalisée en routine est comprise dans une limite d'acceptation appropriée au type de procédure analytique et au produit concerné. Il faut donc définir correctement à la fois les conditions et le but dans lesquels la méthode sera utilisée.

Les objectifs de la validation ne sont pas seulement d'obtenir une estimation de la justesse, du biais ou de la fidélité de la méthode, mais également d'évaluer le risque statistique lié à son utilisation, qui peut être exprimé par l'incertitude de mesure associée au résultat [211, 212].

$$|x_i - \mu_T| < \lambda$$

Où

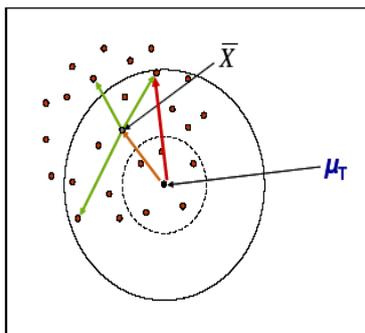


Figure IV.2: Représentation schématique des composantes de l'erreur.

(Flèche orange : erreur systématique ou biais, flèche verte : erreur aléatoire ou écart type ; flèche rouge : erreur totale. \bar{X} est la moyenne des résultats (points rouges) et μ_T est la vraie valeur)

Avec λ , qui peut être variable selon les exigences de l'analyste (par exemple 5 % sur des spécialités pharmaceutiques, 15 % en bio analyse et environnement) [213].

À la vue de cet objectif deux notions fondamentales se dégagent celle de :

- Suffisamment proche : signifiant par exemple que la mesure réalisée en routine sera moins de x % (x sera rapporté à la limite d'acceptation) de sa vraie valeur inconnue.
- Garantie : signifiant qu'il est très probable que quel que soit la mesure, elle sera suffisamment proche de la vraie valeur inconnue.

IV.3 Sélection d'une méthode

D'abord, il faut sélectionner la technique analytique, c'est-à-dire choisir parmi les diverses méthodes physico-chimiques publiées dans la littérature ou maîtrisées par le laboratoire celle qui doit permettre de déterminer le ou les analytes représentatifs du problème analytique à traiter. Cette démarche repose entièrement sur le savoir-faire et l'expertise de l'analyste [214]. Il résulte d'un compromis entre les possibilités instrumentales du laboratoire, le coût d'une mesure et les performances requises. Pour estimer le poids de chacun de ces éléments, on procède de façon assez subjective. Pour être rigoureux, il faudrait pouvoir calculer un rapport coût/ bénéfice qui intégrerait les performances métrologiques et le coût de la méthode et, si plusieurs méthodes sont concurrentes, sélectionner celle qui a le rapport coût/bénéfice le plus favorable [210].

La méthode de détection la plus couramment utilisée dans le domaine pharmaceutique pour la détection des substances médicamenteuses contenant un ou plusieurs chromophores comme groupes fonctionnels est la spectrophotométrie UV/Visible. Les techniques de détection avec une plus grande sélectivité et sensibilité comme les techniques électrochimiques, de

fluorescence et la détection par spectrométrie de masse peuvent également être considérées quand la détection directe est jugée inappropriée [210].

IV.4 La validation analytique

Lors de la mise en place d'une nouvelle méthode usuelle, le laboratoire met en œuvre un protocole qui comprend plusieurs étapes. La première étape, appliquée une seule fois de façon initiale, ou de façon périodique, est la validation de la méthode. Celle-ci est suivie d'un contrôle qualité permanent. L'ensemble des données acquises lors de ces deux étapes permettent d'évaluer la qualité de la méthode. Les données acquises lors de ces deux étapes sont utilisées pour l'estimation de l'incertitude de mesure. Celle-ci, évaluée régulièrement, constitue un indicateur de la qualité des résultats obtenus par la méthode concernée.

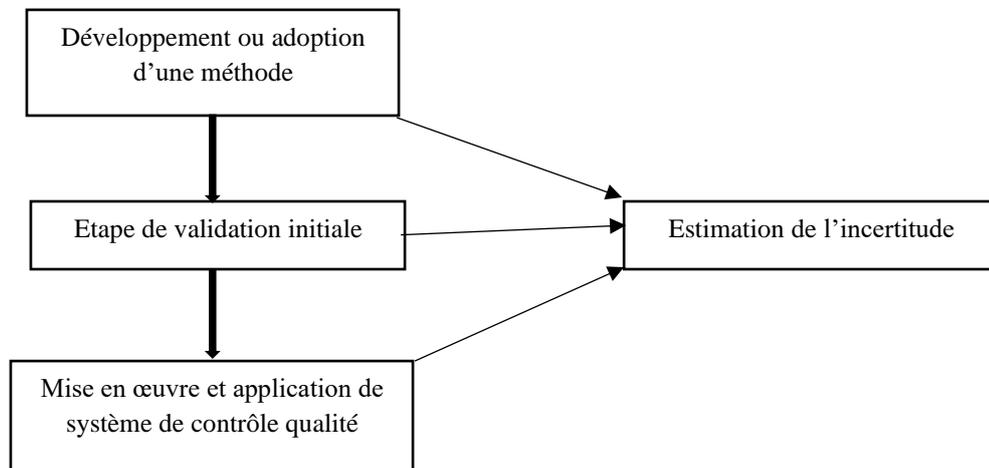


Figure IV.3. : Etapes pour l'évaluation et le contrôle des erreurs de mesure

Toutes ces étapes sont liées et constituent une démarche globale qui permet d'évaluer et de contrôler les erreurs de mesure.

IV.4.1 Définition de l'erreur de mesure

Tout mesurage réalisé à l'aide de la méthode étudiée donne un résultat. Celui-ci est inévitablement associé à une erreur de mesure, définie comme la différence entre le résultat obtenu et la valeur vraie du mesurande. Dans la pratique, la valeur vraie du mesurande est inaccessible, et on est amené à utiliser une valeur conventionnellement acceptée comme telle.

L'erreur de mesure comprend deux composantes :

$$\text{Valeur vraie} = \text{Résultat de l'analyse} + \underbrace{\text{Erreur systématique} + \text{Erreur aléatoire}}_{\text{Erreur de mesure}}$$

L'erreur systématique se traduit en pratique par un biais par rapport à la valeur vraie, l'erreur aléatoire est l'ensemble des erreurs qui accompagnent l'application de la méthode. La représentation de ces erreurs peut se faire graphiquement de la façon suivante (figure IV.2) :

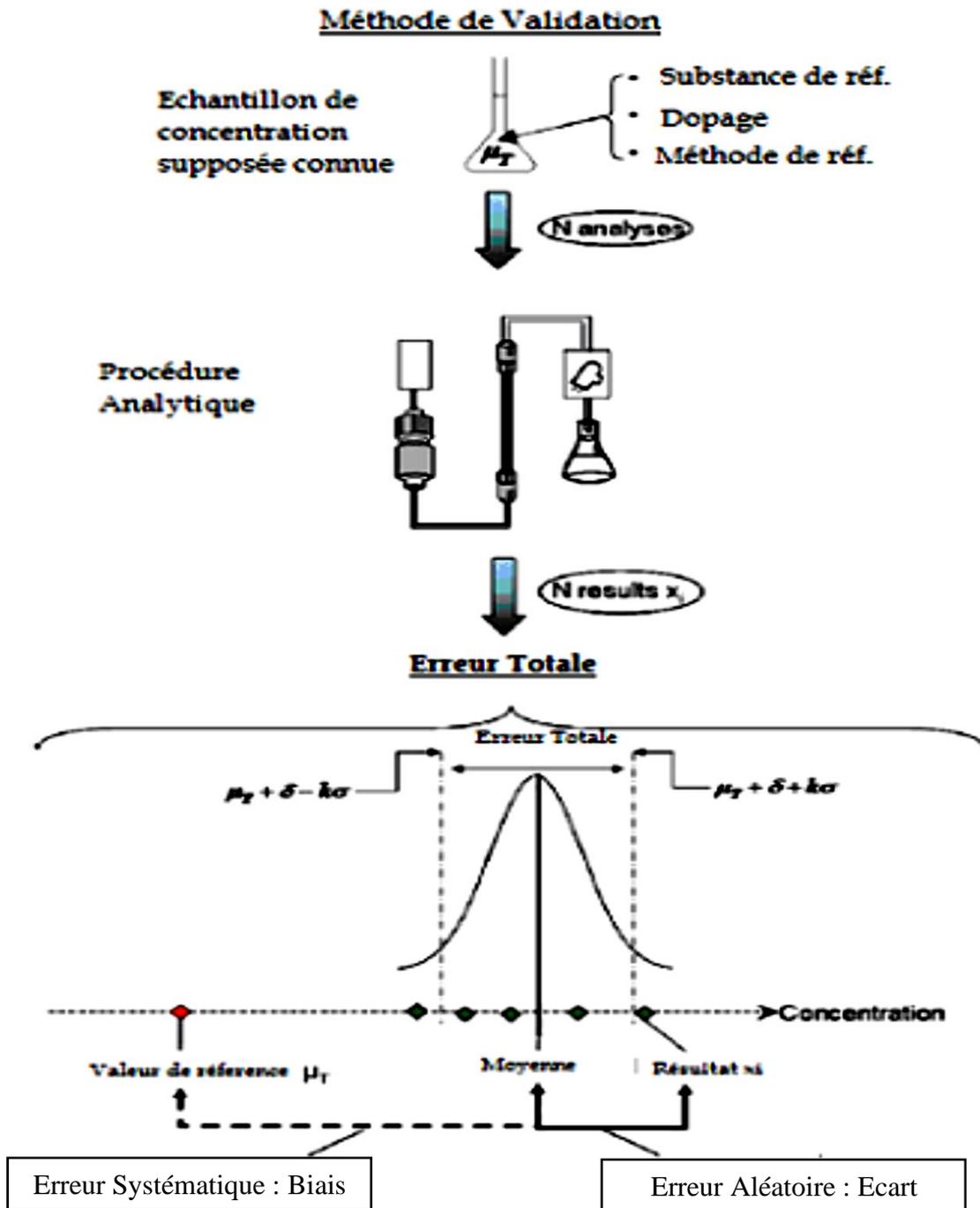


Figure IV.4: Représentation des erreurs

Les outils de validation et de contrôle qualité permettent d'évaluer les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires, et de surveiller leurs évolutions dans le temps.

IV.4.2 Méthodologie

La mise en œuvre de la validation passe par 3 étapes, dans lesquelles figurent des objectifs. Pour remplir ces objectifs, le laboratoire dispose d'outils de validation. Ces outils sont parfois multiples pour un objectif donné, et sont adaptés à différentes situations. Il incombe au laboratoire de faire le choix pertinent des outils, les plus adaptés à la méthode à valider.

Tableau IV.1: Outils de validation.

Etapes	Objectifs	Outils de validation
Champs d'application	-Définir les matrices analysables - Définir la gamme analysable	Limite de détection et quantification
Erreur Systématique ou biais	-Réponse linéaire dans l'échelle de valeurs analysables -justesse de la méthode	Etude de la linéarité Etude de la spécificité
Erreur aléatoire	Fidélité de la méthode	Etude de la Fidélité

IV.5 Les critères de la validation

❖ Définition des matrices analysables

La matrice est l'ensemble des constituants du matériau d'essai autres que l'analyte. Dans le cas où ces constituants peuvent avoir une influence sur le résultat d'un mesurage, il convient que le laboratoire définisse les matrices sur lesquelles la méthode est applicable.

En cas de doute sur un effet matrice, des études plus approfondies pourront être réalisées dans le cadre de l'étude de spécificité.

IV.5.1 Spécificité et sélectivité

Le premier critère pour évaluer une méthode analytique consiste à vérifier sa capacité à établir de manière univoque l'existence de la substance à analyser (analyte) en présence d'autres composants potentiellement présents [215]. Cette capacité de distinguer l'analyte des autres composants a été désigné pendant plusieurs années par le nom de « sélectivité » ou, selon les guidelines par « spécificité » d'une méthode [216]. L'utilisation de la matrice comme blanc ou la soustraction du signal correspondant au blanc, règle généralement ce problème (figure IV.3). La figure IV.3 est une représentation graphique du signal obtenu par l'effet de matrice.

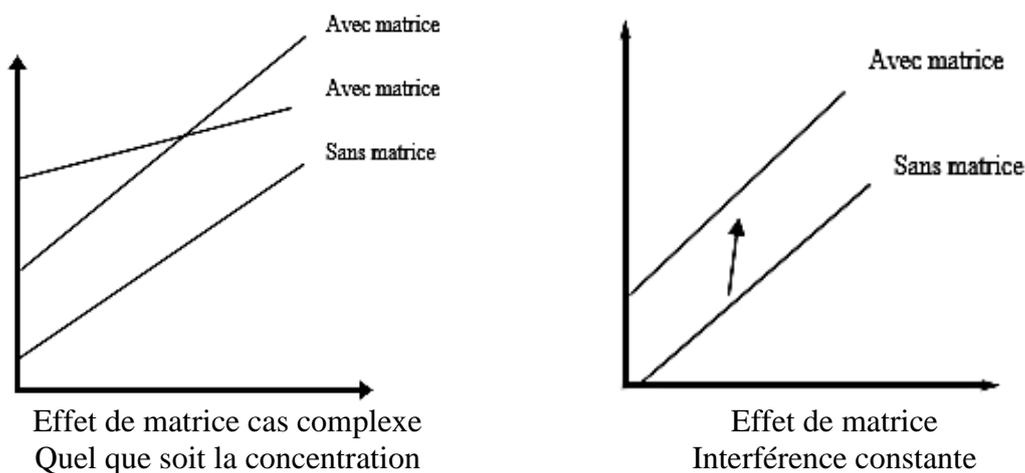


Figure IV.5.: Effet de matrice.

Remarque :

Une distinction claire doit être faite entre les deux termes « sélectivité » et « spécificité » : « une réaction spécifique est celle qui se produit seulement avec la substance à analyser, tandis qu'une réaction sélective est celle qui peut se produire avec d'autres substances, mais expose d'une manière préférentielle la substance à analyser. Peu de réactions sont spécifiques, mais plusieurs montrent une sélectivité ». Ceci est compatible avec le concept de la sélectivité qui désigne quelque chose qui peut être graduée tandis que la spécificité est une caractéristique absolue. Pour plusieurs analystes, il est généralement admis que la spécificité est quelque chose d'exceptionnel. En effet, peu de méthodes répondent à un analyte unique. Il paraît donc plus opportun de maintenir le terme « sélectivité » dans le cas des méthodes chromatographiques [217].

IV.5.2 La linéarité et fonction de réponse

La fonction de réponse d'une procédure d'analyse traduit, à l'intérieur de l'intervalle de dosage, la relation existante entre la réponse (signal) et la concentration (quantité) en substance à examiner dans l'échantillon. La fonction de réponse monotone la plus simple qui exprime cette relation est appelée « courbe d'étalonnage ».

La linéarité d'une procédure d'analyse est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle de dosage d'obtenir des résultats directement proportionnels à la quantité (exemple : concentration) en analyse dans l'échantillon. [210]. Ceci est résumé dans la Figure IV.4 où les deux courbes de linéarité et de fonction de réponse sont présentées :

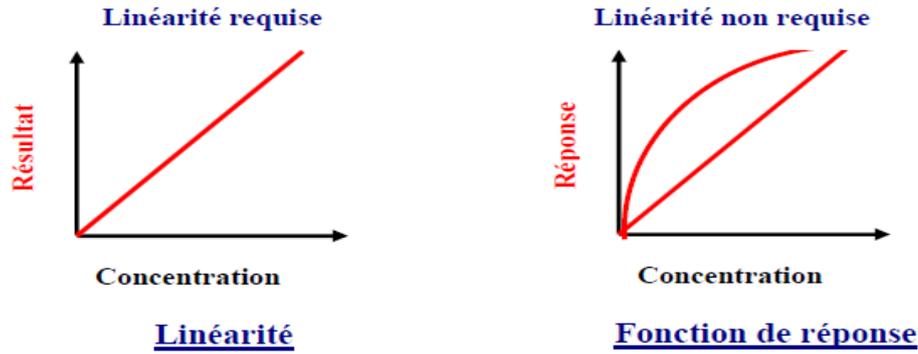


Figure IV.6: Courbes de linéarité et de fonction de réponse.

IV.5.3 La fidélité

La fidélité... « Correspond au degré d'accord (degré de dispersion) entre les résultats des mesures obtenus par l'analyse individuelles de plusieurs prélèvements d'un même échantillon homogène, prélevés dans des conditions prescrites »

Néanmoins, trois types de fidélité sont généralement estimés, à savoir :

1. *La répétabilité* : qui une expression de la fidélité de la méthode lorsque celle-ci est reprise dans les mêmes conditions de réalisation, après un court intervalle de temps. La répétabilité est aussi désignée par fidélité intra-analyse (intra-série ou intra-run).
2. *La fidélité intermédiaire* : qui correspond aux variations survenant dans un même laboratoire : analyses effectuées dans des jours différents, par des personnes différentes, au moyen d'appareils différents, etc.
3. *La reproductibilité* : correspond à la concordance entre laboratoire (travaux de collaboration visant généralement la normalisation de la méthode) [218].

IV.5.4 La justesse

La justesse exprimé l'étroitesse de l'accord acceptée soit comme une valeur conventionnellement vraie, soit comme une valeur de référence acceptée [219]. La mesure de la justesse est généralement exprimée en termes de recouvrement et de biais absolue ou relatif (erreur systématique) ».

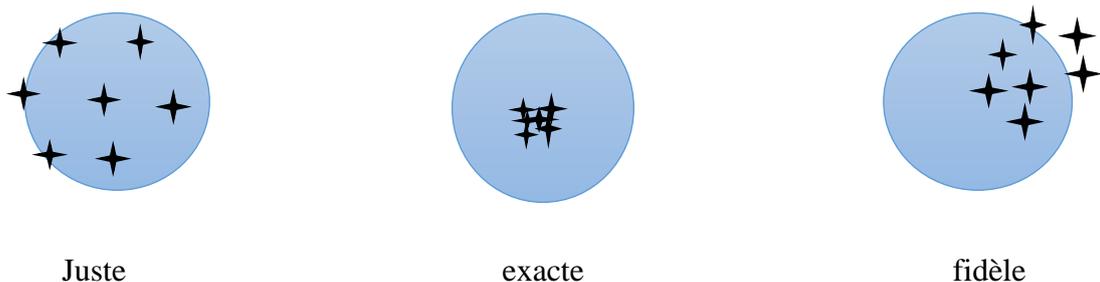


Figure IV.7: Représentation schématique métrologique de la distribution de résultats.

Pour conclure, la justesse est liée à des erreurs systématiques des méthodes d'analyse. La justesse se réfère ainsi à une caractéristique ou une qualité de la procédure analytique et non à un résultat généré par cette procédure. Par contre l'exactitude, se réfère à la qualité des résultats.

IV.5.5 L'exactitude

C'est le degré de concordance entre la valeur obtenue et la valeur de référence ou la valeur considéré comme vraie. Dans cette définition une note est ajoutée en précisant que l'exactitude et la combinaison des erreurs aléatoires et des erreurs systématique (ou le biais). Ce degré de concordance observée est basé sur la somme des erreurs systématiques et aléatoires c-à-d l'erreur totale liée à un résultat. Par conséquent, l'erreur de l'essai est l'expression de la somme de la justesse (ou biais) et de la fidélité (ou écart-type) c'est à dire l'erreur totale. L'écart entre la moyenne de la valeur réelle sert à mesurer « l'exactitude ». Par conséquent l'exactitude est l'expression de la somme de la justesse et de la fidélité [220].

IV.5.6 Limite de détection et de quantification

La limite de quantification d'une procédure analytique individuelle est la plus faible quantité de la substance analysée que la méthode permet de doser avec un degré acceptable de fidélité et d'exactitude ».

IV.5.7 Limite de détection (LD)

La limite de détection est la concentration la plus basse d'analyse qui peut être détectée en utilisant la méthode analytique, mais sans nécessairement être quantifiée [220].

IV.6 Validation de dosage des benzodiazépines

Ces dernières années, plusieurs recherches ont développé des méthodologies pour déterminer les benzodiazépines, et leurs métabolites dans les eaux superficielles et les eaux usées, dans le but de surveiller leur présence dans l'environnement et d'estimer la consommation de ce groupes psychoactifs au niveau communautaire. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) est la technique la plus utilisée pour l'analyse de ces substances dans les eaux superficielles et les eaux usées, pour l'analyse de ces substances dans l'environnement aquatique en raison de sa polyvalence, de sa spécificité et de sa sélectivité [221, 222, 223]. La plupart de ces méthodologies utilisent une colonne en phase inverse C18, et une seule d'entre elles a utilisé une colonne de pentafluorophényle (PFP) [223], ne donnant des résultats que pour un petit nombre de composés polaires. La phase stationnaire PFP incorpore des atomes de fluor sur la périphérie du cycle phényle pour fournir une sélectivité aromatique et polaire. L'objectif principal de ces études était de développer et de valider une

méthode analytique pour la détermination des produits pharmaceutiques psychoactifs parmi ces composés les benzodiazépines ainsi que de leurs métabolites (un mélange particulier de composés ayant des propriétés physico-chimiques très différentes) dans les eaux usées municipales. 10 benzodiazépines ont été évalués dans la ville d'Oxford, MS (Oxford), et à l'Université du Mississippi (Ole Miss) en analysant des échantillons d'eaux usées prélevés aux deux endroits pendant les matchs de football et les jours normaux à l'aide d'une méthode validée (LC-MS-MS). On 2020, Richard Bade et al ont développé et validé une méthode chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) où ils ont montré la présence de 21 benzodiazépines et métabolites, cette méthode a été appliquée à des eaux usées provenant d'Australie du Sud [224]. La LC-MS-MS a remplacé la chromatographie en phase gazeuse (CG-MS) en tant qu'étalon or des tests de confirmation des benzodiazépines [225]. La dégradation thermique totale ou partielle de certaines benzodiazépines dans une procédure d'injection CG-MS a également été rapportée [226]. Une méthode voltamétrique simple, rapide et peu coûteuse a été optimisée et validée pour la détermination de l'alprazolam (benzodiazépine) dans l'eau naturelle avec une limite de quantification de 0,4 µg/L [227].

Partie B
Etude expérimentale

CHAPITRE V
Matériels et méthodes

V.1 Introduction

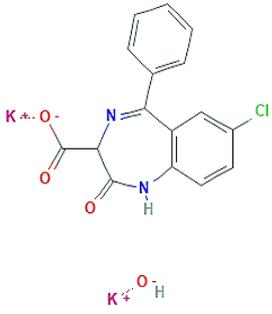
Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part les matériaux précurseurs employés dans l'élaboration des différents adsorbants utilisés dans le cadre de cette étude, ainsi que les diverses techniques appliquées pour caractériser ces matériaux. D'autre part, présenter les protocoles expérimentaux concernant l'étude de la capacité d'adsorption.

V.2 Réactifs chimiques

❖ Le clorazébate

Le clorazébate dipotassique (7-chloro-2,3-dihydro-2-oxo-5-phényl-1H-1,4-benzodiazépine-3-carboxylate de potassium et d'hydroxyde de potassium) est un médicament de la famille des benzodiazépines, il est utilisé comme anticonvulsives, myorelaxant, sédatif et principalement pour le traitement de l'anxiété et dans le sevrage alcoolique. Le CLZ utilisé dans cette étude, sous forme d'une poudre jaunâtre, fourni par le laboratoire pharmaceutique SALEM de Sétif. Ses propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Caractéristiques physico-chimiques du clorazébate [228].

Formule brute		$C_{16}H_{11}ClK_2N_2O_4$
Clorazébate dipotassique		
Poids moléculaire (g/mol)		408.92
Solubilité dans l'eau (g/L)		0.0246
pKa	Acide fort	3.32
	Base forte	-0.64
Stabilité		Sensible à l'exposition de la lumière, l'humidité et la chaleur.

Longueur d'onde λ (nm)	230
Surface polaire	81.59 Å

Les réactifs chimiques utilisés pendant cette étude sont rassemblés dans le (tableau.V.2) :

Tableau V.2: Principales caractéristiques des Réactifs chimiques utilisés.

Nom des réactifs Chimiques	Marque	Pureté %	Masse moléculaire (g/mol)
Dihydrogénophosphate de sodium bihydraté $\text{NaH}_2\text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	99	156.01
Hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4	Merk	99	141.96
Nitrate de sodium NaNO_3	Fluka	99	85.01
Chlorure de sodium NaCl	Fluka	99	58.5
Acide chlorhydrique $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	AlfaAesar	36 (d=1.18)	36.5
NaOH	Biochem	97.0	40
KOH	Sigma	85	56.1056
Chlorure d'aluminium hexahydraté ($\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$)	Prolabo	99	241,43
Acide phosphorique (H_3PO_4)	Sigma	99	98
n-Hexane	Sigma	95	86.18
Methanol®	Sigma-Aldrich	99.9	32.04
Bleu de méthylène ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)	Sigma-Aldrich		319,87

V.3 Méthodes

V.3.1 Synthèse électrochimique d'adsorbants

Les électrolyses à courant imposé ont été réalisées dans des cellules électrochimiques). Les électrodes (cathodes et anodes) sont en aluminium industriel de surface 15 cm^2 (Largeur 3 cm, Longueur 5cm) espacées de 1.8 cm. Elles ont été décapées dans une solution de soude 2M puis, rincées à l'eau dé-ionisée, séchées dans une étuve et en fin pesées. La température de la solution a été prélevée avant chaque électrolyse. Un générateur de courant (M10-SP-303E) est branché à cette cellule d'électrolyses. Un pH-mètre (Ohaus), muni d'une électrode combinée, est utilisé pour suivre l'évolution du pH durant l'électrolyse. Les solides obtenus après chaque électrolyse ont été filtrés, lavés séchés et en fin pesés. Les électrodes d'aluminium ont été lavées séchées puis pesées avant et après chaque électrolyse. Ceci nous a permis de déterminer la masse des solides formés au cours des électrolyses.



Figure V.1: Synthèse électrochimique des adsorbants.

V.3.2 Synthèse chimique d'adsorbants

V.3.2.1 Synthèse des phosphates d'aluminium (AlPO_4)

La synthèse des phosphates d'aluminium a été réalisée par une méthode de précipitation. Une masse de 50 g de chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) a été dissoute dans 800 mL d'eau distillée, donnant un pH initial de la solution de 1,63. Après la dissolution totale du sel d'aluminium, un volume de 3,2 mL d'acide phosphorique (H_3PO_4) a été ajouté sous agitation. Un volume d'une solution de soude 2 M est additionné à la solution jusqu'à un $\text{pH} \geq 5$ qui permet la précipitation de l' AlPO_4 . Le solide obtenu a été récupérés par centrifugation, lavés à l'eau distillée plusieurs fois puis séchés à 100°C dans une étuve pendant 24h.

V.3.2.2 Synthèse de l'alumine

Une masse de 50 g de chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) a été dissoute dans 500ml d'eau distillée, à partir d'un pH initial de 2,2. Après la dissolution totale du sel d'aluminium, un certain volume de soude (NaOH) à 0,5M a été ajouté à la solution jusqu'à $\text{pH} \geq 5$ afin de permettre la précipitation de l'Alumine (minimum de dissolution de l'aluminium à partir de $\text{pH}=5$, suivant son diagramme de solubilité). Le solide obtenu a été récupérés par centrifugation, lavés à l'eau distillée plusieurs fois puis séchés à 100°C dans une étuve pendant 24h [229].

Préparation des grignons d'olives (GO) et Le charbon actif

Les grignons d'olives utilisés dans cette étude (GO) ont été obtenus à proximité d'une industrie traditionnelle d'extraction de l'huile d'olive à Sétif, en Algérie. Afin d'éliminer les impuretés, les poussières adhérentes, les substances hydrosolubles superficielles et de réduire l'huile présente sur la surface, l'échantillon a été lavé, centrifugé et séché dans un four sous vide à 100°C pendant 24 heures. Une fois le résidu d'olive purifié, il a été broyé pour obtenir une poudre fine de taille inférieure à $500 \mu\text{m}$. Les grignons d'olives obtenus ont subi une activation chimique avec une solution basique de KOH (0.2 M) pendant 30 minutes à température ambiante puis le matériau solide a été filtré et lavé à l'eau distillée pour éliminer l'excès de l'agent activant (KOH) et les fractions solubles des cendres. Enfin, l'échantillon nettoyé a été séché à 120°C pendant 24 heures.

V.3.3 Préparation de charbon actif

Un traitement physico-chimique a été effectué pour la préparation du charbon actif. Pour commencer, les grignons qui sont déjà lavés plusieurs fois mis en contact avec de l'hexane pendant 48 heures, pour éliminer les huiles résiduelles, enfin lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à pH neutre et séchés à l'étuve à 100°C durant 24 heures. Ensuite, Les grignons d'olives sont calcinés à 600°C dans un four pendant 30 minutes. Parmi les traitements de modification de surface, le traitement chimique en voie liquide en utilisant des agents oxydants tels que HNO_3 , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et NaOCl est connu pour augmenter la teneur en groupes oxygénés de surface [230, 231] et diminuer la quantité des sites basiques. Cependant, ces traitements conduisent également à une diminution de la surface spécifique totale et du volume des micropores, qui s'explique par la présence de groupes oxygénés à l'entrée des parois des pores [232]. L'acide nitrique est connu comme étant un agent oxydant très fort pour les matériaux carbonés, il permet de générer principalement des fonctions carboxyliques et des lactones [233]. Le traitement des carbones activés avec HNO_3 va créer également des fonctions

carboxylates [234]. Une étude récente menée par Rambabu et al. [235] a montré que l'oxydation par cet acide d'un charbon actif fabriqué à partir de coke de pétrole est beaucoup plus rigoureuse qu'avec H_2O_2 : cela peut être expliqué par son pouvoir oxydant plus fort permettant d'introduire plus de groupes fonctionnels et de détruire la structure poreuse. Dans ce but, le charbon a subi une activation chimique avec l'acide nitrique (HNO_3) 5N avec un rapport massique de 1/1 à froid durant 24 heures. La solution a été chauffée à 105 C° durant trois heures sous reflux. Après refroidissement, le solide est lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'agent activant, jusqu'à pH neutre puis filtré. Ensuite le matériau est séché dans une l'étuve à 100 C° et à la fin, il est pesé.

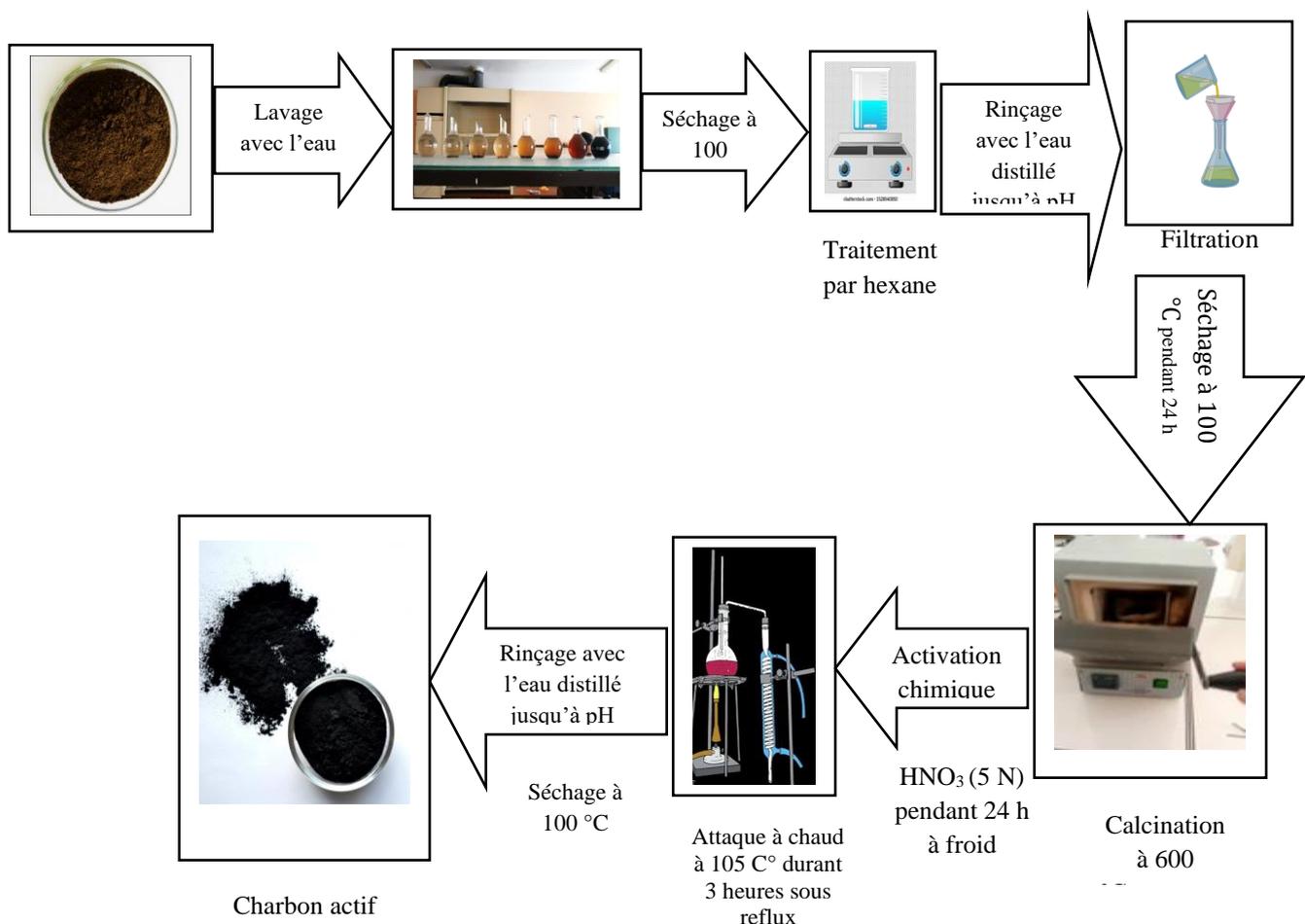


Figure V.2: Schéma présente la synthèse du charbon actif

V.4 Méthodes d'analyses

Cette partie présente une vue générale sur l'ensemble des méthodes et instruments utilisés pour analyser les adsorbants et l'adsorbat.

V.4.1 Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

Les phases solides obtenues après synthèses ont été analysées sur un diffractomètre de Rayons-X de poudre Bruker D8, à 30 kV et 30 mA avec un rayonnement $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,15406$

nm). Le faisceau de rayons-X émis par le tube est limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface irradiée de l'échantillon située au centre du goniomètre. Le faisceau est ainsi focalisé par une fente réceptrice, placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. Notons que ce détecteur est associé à un monochromateur secondaire. Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons-X avec une anti-cathode en cuivre. Les Rayons-X, collectés par le détecteur, sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction : $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse par diffraction des rayons-X.

V.4.2 Détermination du pH de charge nulle (PCN)

La compréhension du mécanisme d'adsorption peut être élucidée à travers la détermination du PCN de l'adsorbant. Il correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle (ça ne signifie pas qu'il y a absence de toute charge, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives [236]. Lorsque le $PCN > pH$ de la solution, les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront protonés par un excès de protons H^+ et la charge globale de la surface devient positive. Lorsque $PCN < pH$ de la solution, les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et la surface devient chargée négativement [237]. La méthode la plus utilisée pour la détermination du PCN est basée sur un dosage acido-basique dans une solution de $NaNO_3$ [238].

Une masse d'adsorbant bien déterminée a été traitée avec 50 mL d'une solution de $NaNO_3$ à 0,01M. Le pH initial (pH_i) a été ajusté dans une gamme de $pH=2$ à 11.5 par addition de NaOH ou HCl. La suspension a été mise sous agitation (300 tr/mn) pendant 24 h et le pH_f a été déterminé. Le PCN est obtenu en traçant la courbe $pH_i - pH_f = f(pH_i)$, la valeur du PCN est donnée par l'intersection de cette courbe avec l'axe $y = 0$.

V.4.3 Détermination de la surface spécifique par la méthode de bleu de méthylène

Tout adsorbant est caractérisé par une surface spécifique, la surface spécifique représente la surface totale par unité de masse d'un produit, en unité (m^2/kg) ou en (m^2/g). La surface spécifique est extrêmement importante car c'est sur cette interface solide-liquide que se produisent la plupart des phénomènes physico-chimiques.

La méthode de bleu de méthylène est couramment utilisée pour calculer la surface spécifique en se basant sur le tracé de l'isotherme d'adsorption qui détermine la quantité maximale d'adsorption [239] utilisant l'équation donnée ci-après (Eq V.1) [240].

$$S_p = q_m \times A_m \times N \dots \dots \dots \quad Eq \ V.1$$

Où :

q_m : La quantité maximale de BM adsorbé ;

A_m : Surface moléculaire du BM qui est de $1,35 \text{ \AA}^2$;

N : Nombre d'Avogadro ($N=6.02 \times 10^{23}$).

V.4.4 Détermination de la morphologie des particules par MEB

Le microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. L'appareil utilisé est un microscope TM-1000. Une tension d'accélération de 300 KV a été utilisée ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 5000 fois.

V.4.5 Analyse voltampérométrique et électrolyse

Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'électro-activité de divers polluants organiques (pesticides, antibiotiques) comme un prétraitement afin d'améliorer leur biodégradabilité et ainsi les traiter biologiquement [241-243]. Moins d'attention a été accordée aux études de l'oxydation/réduction électrochimique des BDZ, qui fournit des informations complémentaires aux données de réductions et élargit ainsi l'application des méthodes électro-analytiques à ces molécules et à leurs métabolites [244].

Les voltamogrammes de CLZ ont été enregistrés dans une cellule électrochimique de 150 mL équipée de trois électrodes, une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode auxiliaire en platine et une électrode de référence ECS. L'étude est menée dans une solution d'acétonitrile 0.1M de LiClO_4 à différentes concentrations de CLZ 20, 40 et 60 mg/L utilisant un potentiostat GALVANOSTAT (AUTOLAB). La solution est agitée magnétiquement et soumise à un barbotage à l'azote pendant 15 minutes et à une température de 22°C . l'électrolyse est réalisé dans la même cellule avec les mêmes conditions en imposant un potentiel de réduction de CLZ.

V.4.6 Analyse par HPLC

La séparation chromatographique à l'aide d'un système de solvant linéaire a été réalisée sur un système de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) qui se composait d'une pompe Waters 600E et d'un détecteur à barrette de UV-Vis et MS/MS (Shimadzu, HPLC-20AD XR). Des échantillons et des standards ont été injectés en utilisant un injecteur Rheodyne 7010

équipé d'une boucle d'échantillonnage de 20 μL . Une colonne C18 150 x 4,60 mm x 5 μm et un logiciel Shimadzu LC Solutions ont été utilisés pour l'enregistrement des chromatogrammes. Le CLZ a été analysé dans UV-vis à 230 nm.

V.4.7 Analyse spectrale

V.4.7.1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode utilisée pour l'identification des liaisons internes des structures des matériaux et de les comparer avant et après adsorption. Le principe d'analyse consiste à la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des matériaux. L'appareil utilisé IRTF 8400S Shimadzu sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Des pastilles de KBr sont utilisées pour le conditionnement des échantillons.

V.4.7.2 Spectrophotométrie UV-Visible.

Le CLZ a été analysé par un spectrophotomètre UV-Visible SP-3000 nano OPTIMA, équipé de deux cellules en quartz. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 200 et 400 nm.

V.4.8 Monte Carlo

Une approche de la physique statistique avec la théorie Monte Carlo a été effectuées afin de comprendre les interactions CLZ-magnite et en même temps d'identifier les différents types d'interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption par le calcul des énergies de ces interactions.

V.5 Procédure expérimentale d'adsorption

V.5.1 Détermination du temps d'équilibre

Afin de déterminer le temps de contact adsorbant–adsorbat nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, des essais d'adsorption ont été réalisés. L'adsorption du clorazépatate sur les différents adsorbants a été étudiées en fonction du temps de contact à différentes concentrations (6.25, 12.5, 25 et 50 mg/L) dans un volume de 50 mL et sous agitation de 200 tr/min et à pH 4.6 jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre à température ambiante. Le temps d'équilibre déterminé a été utilisé pour le reste de l'étude.

Le pourcentage d'élimination ($R\%$) et la quantité q_t (mg/Lg) de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t sont calculés par les équations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad \text{Eq V.2}$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad \text{Eq V.3}$$

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L).

V : Volume de la solution de l'adsorbat en (L)

m : Masse de l'adsorbant utilisé en (g).

V.5.2 Effet du pH

Le pH de la solution influence l'adsorption du CLZ sur les différents matériaux, puisqu'il agit sur la charge de la surface du matériau et l'ionisation de l'adsorbat. Des études d'adsorption ont été effectuées à des valeurs de pH comprises entre 2 et 11 à une concentration de 25 mg/L de CLZ dans un volume de 50 mL. Le pH a été ajusté en utilisant des solutions de NaOH et HCl et les concentrations à l'équilibre ont été analysées par spectrophotométrie UV-Vis à 230 nm.

V.5.3 Effet de la dose de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est influencée considérablement par la dose de l'adsorbant [245]. L'adsorption du CLZ a été étudié sur différentes quantités initiales de l'adsorbant qui varie entre 10 et 600 mg à une concentration de CLZ de 25 mg/L dans un volume de 50 mL. Les autres paramètres (pH, temps de contact, température) sont maintenus constant. La dose de l'adsorbant qui donne une bonne adsorption est utilisée pour le reste de l'étude.

V.5.4 Effet de la concentration initiale de l'adsorbat

L'influence de la concentration initiale en CLZ sur l'efficacité d'adsorption est un facteur très important. Des expériences ont été effectuées pour démontrer l'effet de la concentration d'adsorbat sur l'adsorption à différentes concentrations initiales de CLZ entre 6.25 et 75 mg/L⁻¹ mise sous agitation jusqu'à atteindre l'équilibre, en maintenant les autres paramètres (pH, temps de contact, température, quantité d'adsorbant) constants.

V.5.5 Effet de l'électrolyte

L'effet de l'électrolyte sur l'adsorption du CLZ a été étudié en présence de deux électrolytes (NaCl et K₂CO₃) à différentes concentrations (0.1 et 0.3 M) dans des solutions de 50 mL de CLZ de concentration initiale de 25 mg/L. Le pH de la solution varie entre 2.51 et 10.68 en utilisant une quantité d'adsorbant de 200 mg à une température ambiante.

V.5.6 Effet de la température

Afin de vérifier l'effet de la température sur l'adsorption, une étude d'adsorption a été réalisée à différentes températures 17 ± 1 à 29 ± 1 °C et à une concentration de CLZ de 25 mg/L. Cette étude a permis de déterminer quelques paramètres thermodynamiques tels que ΔH° , ΔG° et ΔS° et de caractériser le mécanisme d'adsorption.

Les phénomènes d’adsorption sont généralement influencés par la température et accompagnés d’un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de cette chaleur d’adsorption (ΔH°) est le principal critère qui permet de différencier entre la chimisorption et la physisorption. Pour que l’adsorption soit effective, il faut que l’énergie libre soit négative. La variation de ΔG° est un critère fondamental dans le processus d’adsorption puisqu’une variation négative de l’énergie libre ΔG° indique que le processus est rapide et spontané. Une augmentation de la valeur négative de ΔS° correspond à un degré plus élevé de désordre à l’interface solide/liquide, en plus une valeur ($\Delta S^\circ < 1$) démontre que le processus est hautement réversible [246]. Afin de fournir des informations sur les changements énergétiques inhérents associés à l’adsorption et d’élucider ce procédé, des paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant l’équation de Van’t Hoff. Les équations pour calculer les différents paramètres sont indiquées dans le tableau V.3:

Tableau V.3: détails des modèles thermodynamiques.

Equation	Paramètres tracés		Description et unités	Références
	X	Y		
$\Delta G^\circ = RT \ln K_0$ Eq V.4 $K_0 = \frac{c_0 - c_e}{c_e}$ Eq V.5 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ Eq V.6 $\ln K_0 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ Eq V.7	$1/T$	$\ln K_0$	R : constante des gaz parfaits (8.314J.K ⁻¹ .mol ⁻¹). T : température absolue(K). ΔG° : énergie libre standard (KJ.mol ⁻¹). ΔH° : enthalpie standard (KJ.mol ⁻¹). ΔS° : entropie standard (KJ. K ⁻¹ .mol ⁻¹). K_0 : constante d’équilibre d’adsorption (L.mg ⁻¹). C_e : concentration de l’adsorbé à l’équilibre (mg/L), C_0 : concentration initiale de soluté(mg/L),	[247]

V.6 Etude de la cinétique d’adsorption

L’étude de la cinétique d’adsorption présente un intérêt pratique considérable, elle donne des informations sur le mécanisme d’adsorption (thermodynamique et /ou cinétique) et sur la diffusion et le transfert de masse. Afin de comprendre le mécanisme d’adsorption, des modèles cinétiques ont été utilisés. Les formes linéaires (L) et non linéaires (N.L) des modèles appliqués sont représentées dans le tableau V.4. Chaque modèle émet des hypothèses sur les mécanismes les plus probables. Le modèle de Langergren est un modèle cinétique irréversible d’ordre 1 basé sur la quantité d’adsorbé fixée à la surface de la particule d’adsorbant. Le modèle de Ho et McKay suppose une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d’adsorption

constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et aucune interaction entre les molécules adsorbées, il suppose un mécanisme de chimisorption.

Quatre fonctions d'erreurs ont été utilisées pour évaluer la validité des équations des modèles de cinétique et des isothermes : la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE), la somme des carrés de l'écart (SCE), l'erreur quadratique moyenne (MSE) et le coefficient de corrélation R^2 avec :

L'erreur quadratique moyenne (MSE)

$$MSE = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{eexp} - q_{ecal})^2}{q_{ecal}} \quad Eq V.8$$

La racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{eexp} - q_{ecal})^2} \quad Eq V.9$$

La somme des carrés de l'écart (SCE)

$$SCE = \sum_{i=1}^n (q_{eexp} - q_{ecal})^2 \quad Eq V.10$$

Le coefficient de corrélation R^2

$$R^2 = \sum_{i=1}^n (q_{eexp} - q_{ecal}) \quad Eq V.11$$

q_{eexp} : Quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre (mg/g)

q_{ecal} : Quantité adsorbée à l'équilibre obtenu par calcul en utilisant le modèle (mg/g)

n : Nombre d'observations dans l'isotherme expérimentale.

p : Nombre de variables dans le modèle de régression.

Tableau V.4: Détails des modèles cinétiques.

Modèle cinétique		Equation	Paramètres tracés des équations (L)		Description et unités	Références
			X	Y		
Pseudo-premier ordre	N.L	$q_t = q_e [1 - e^{(-k_1 t)}]$ (Eq V.12)	T	$\ln(q_e - q_t)$	k_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).	[248]
	L	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (Eq V.13)				
Pseudo-second ordre	N.L	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ (Eq V.14)	t	$\frac{t}{q_t}$	k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min). Avec $h = k_2 q_e^2$: vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).	[249]
	L	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$ (Eq V.15)				
Diffusion Intraparticulaire		$q_t = k_D t^{0.5} + C$ (Eq V.16)	$t^{0.5}$	q_t	k_D : constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g.min}^{0.5}$). C : Epaisseur de la couche limite (mg/g). En traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$, on peut déterminer la constante k_p et l'épaisseur de la couche limite C	[250]
Elovich		$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$ (Eq V.17)	T	q_t	α : taux d'adsorption initial (mg/g.min). β : constante de désorption (g/mg) $\frac{1}{\beta}$: est lié au nombre d'emplacements disponible pour l'adsorption (mg/g).	[251]

Dans les modèles ci-dessus q_t et q_e sont les quantités de soluté adsorbées en (mg/g) à l'instant (t) et à l'équilibre, respectivement.

V.7 Etude des isothermes d'adsorption

La capacité d'adsorption à l'équilibre pour un système donné adsorbant-adsorbé est généralement déterminée par l'isotherme d'adsorption à une température constante. L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration d'adsorbé dans la solution à l'équilibre [252]. Les conditions à respecter pour réaliser une isotherme d'adsorption se résument à :

- L'équilibre doit être atteint, d'où l'importance d'étudier la cinétique de sorption avant de tracer l'isotherme.
- Les paramètres physico-chimiques doivent être maintenus constants.

Les données expérimentales de l'isotherme d'adsorption doivent être modélisées pour se rapprocher des valeurs réelles des paramètres d'adsorption [253]. Le modèle de Langmuir décrit l'équilibre adsorbant/adsorbé, lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site. De plus, il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Il s'agit de l'un des modèles d'isothermes les plus connus. Le modèle de Freundlich est une loi purement empirique, il a été utilisé pour vérifier le caractère hétérogène de l'adsorption. Dans ce cas, les sites ne sont pas énergétiquement équivalents et l'adsorption se fait sur plusieurs couches au niveau de solide. Le modèle de Sips est également utilisé pour une meilleure description du système adsorbant/adsorbé puisqu'il rassemble les propriétés des deux isothermes d'adsorption Langmuir – Freundlich. Les équations linéaires et non linéaires des différents types sont présentées dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Détails des modèles d'isothermes.

Type d'isotherme		Equation	Paramètres tracés des équations (L)		Description et unités	Références
			X	Y		
Langmuir	N.L	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ (Eq V.18)	C_e	$\frac{C_e}{q_e}$	q_m : La quantité maximale pour former la monocouche (mg/g). k_L : constante d'affinité de l'adsorbant pour la surface de l'adsorbant (constante de Langmuir) $\frac{1}{k_L}$: constante de dissociation de l'adsorbant (constante de Langmuir).	[254]
	L	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m k_L}\right)$ (Eq V.19)				
Freundlich	N.L	$q_e = k_F C_e^{\left(\frac{1}{n_F}\right)}$ (Eq V.20)	C_e	$\ln(q_e)$	k_F : est une constante pour le système relative à l'énergie de la liaison, elle peut être définie comme le coefficient d'adsorption ou de distribution et elle représente la quantité de d'adsorbant à d'équilibre (mg/g). $\frac{1}{n_F}$: intensité d'adsorption ou hétérogénéité de la surface ($0.1 \leq \frac{1}{n_F} \leq 1.0$ (indique une isotherme de Langmuir normale) et $1 \leq \frac{1}{n_F} \leq 10$ indique (une adsorption coopérative) → favorable à la sorption).	[253]
	L	$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e)$ (Eq V.21)				
	L	$\ln\left(k_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \beta \ln(C_e) + \ln(a_R)$ (Eq V.22)				
Sips	N.L	$q_e = \frac{k_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$ (Eq V.23)	$\ln\left(\frac{k_S}{q_e}\right)$	$\ln(C_e)$	k_S : la constante de l'isotherme de Sips β_S : exposant de Sips (À de faibles concentrations d'adsorbant, il se réduit à Freundlich isotherme ; tandis qu'à des concentrations élevées, il prédit une monocouche capacité d'adsorption caractéristique de l'isotherme de Langmuir. a_S : la constante de Sips	[255]
	L	$\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{k_S}{q_e}\right) + \ln(a_S)$ (Eq V.24)				

q_e représente la quantités de soluté adsorbée en mg.g^{-1} à l'équilibre et C_e est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

Résultats et discussions

CHAPIRE VI

**Validation d'une méthode de dosage
du CLZ et étude de son
comportement dans différents
milieux**

VI.1 Introduction

Le clorazépatate (klor az 'e pate) est une benzodiazépine (appartient au groupe de psychotrope) ayant une activité particulière contre la propagation de l'activité épileptique. L'activité anticonvulsivante de CLZ est médiée par leur capacité à augmenter l'inhibition par l'acide gamma-aminobutyrique (GABA) de la transmission synaptique par liaison au récepteur GABA A. Le clorazépatate est utilisé à la fois comme agent anticonvulsivant et anxiolytique. Il a été approuvé aux États-Unis en 1972 et actuellement plus de 3 millions d'ordonnances sont remplies chaque année. Les indications actuelles sont comme traitement d'appoint dans la gestion des crises partielles et pour le traitement des troubles anxieux et du sevrage alcoolique aigu [256]. Le clorazépatate est métabolisé par décarboxylation en N-desméthylclorazépatate (nordazépatate) ou hydroxylation (oxazépatate) [257] et il se conjugue avec l'acide glucuronique pour former des dérivés solubles dans l'eau [258]. Il présente un potentiel élevé de dépendance souvent mal utilisé [259, 260].

Le clorazépatate est largement utilisé dans le monde est spécialement en Algérie, selon la classification de l'Industrie Médicale Service Algérie (IMS) la consommation du clorazépatate est de 935010, 582034 et 535098 (Unités/ans) pour les années 2016, 2017 et 2018 respectivement. Des études ont démontré la présence de cette molécule dans l'environnement [261, 262] justifiant l'inquiétude croissante suscitée par ce polluant. Cependant, il existe un manque important de connaissances sur le devenir, le comportement et les effets toxiques de ce composé dans l'environnement [9]. Dans notre travail, du fait de la législation algérienne interdisant toute manipulation de cette classe thérapeutique, le clorazépatate (CLZ) était le seul principe actif des benzodiazépines dont nous possédons pour étudier l'élimination des benzodiazépines sur différents adsorbants par différentes modalités de traitement. Avant même d'effectuer des processus d'adsorption entre le CLZ et les différents types d'adsorbants en solution aqueuse synthétique, il est nécessaire de valider la méthode de dosage du CLZ. Dans ce contexte l'UV-Vis a été validée pour assurer la viabilité des résultats obtenus. Une vérification de la présence du CLZ dans des eaux usées de deux stations d'épuration (Sétif et Ain-Oulmène) a été réalisée avant et après épuration. Le but de ce chapitre est de valider et d'analyser la CLZ, ainsi que d'étudier son comportement chimique.

VI.2 Validation de dosage du clorazépatate (CLZ) par UV-Vis**VI.2.1 Spécificité et sélectivité**

La spécificité d'une méthode est sa capacité à ne mesurer que le composé recherché. Pour cela la spécificité de la méthode UV-vis a été vérifiée par deux tests :

- Le premier test : Il permet de vérifier que la méthode mesure l'intégralité de l'analyte et l'influence d'autres composés sur le résultat de mesure où le CLZ a été analysé dans l'eau en présence d'excipients.
- Le second test permet de vérifier l'effet de la matrice sur le résultat de mesure, dans ce cas le CLZ a été analysé dans une matrice organique (acétonitrile). Les spectres d'absorption obtenue présentent les mêmes pics d'absorption dont le plus important à 230 nm. Cela permet de rendre compte de l'analyse univoque du CLZ même en présence d'autres substances, ce qui justifie la spécificité de la méthode.

VI.2.2 La linéarité et fonction de réponse

La linéarité a été évalué à partir de 5 niveaux de concentration ($k=5$) (5, 8, 10, 16, 20 mg/L) avec 3 répétitions indépendantes pour chaque niveau ($n=3$). La droite de régression linéaire est obtenue par la méthode des moindres carrés sous forme de $y = 0.111 x + 0.0726$ (figure VI.1). Tous les calculs faites à l'aide d'un logiciel JMP Pro 14.

L'analyse de variance de la régression permet de vérifier l'existence d'une pente significative et l'existence d'une ordonnée à l'origine.

Tableau VI.1: Données de la validation analytique : linéarité.

Essai	Concentration (mg/L)	Absorbance	Moyenne [Y_{ij}]	Écart-type	Variance
1	5	0.657	0.6426667	0.012897	0.000166332
2	5	0.639			
3	5	0.632			
1	8	0.931	0.9516667	0.0340783	0.0011613305
2	8	0.991			
3	8	0.933			
1	10	1.146	1.1713333	0.0265769	0.0007063316
2	10	1.169			
3	10	1.199			
1	16	1.836	1.8426667	0.0058595	0.0000343337
2	16	1.847			
3	16	1.845			
1	20	2.303	2.3006667	0.0020817	0.000004333
2	20	2.299			
3	20	2.300			
Moyenne	11.8	1.3818	2.3006667	0.0162987	0.0004145
Écart-type	5.6467437	0.6268501	0.0020817	0.0162987	0.0005043
Var x_{ij}	31.885774	0.39294104	0.0000043334	0.00026564762	0.0000002543

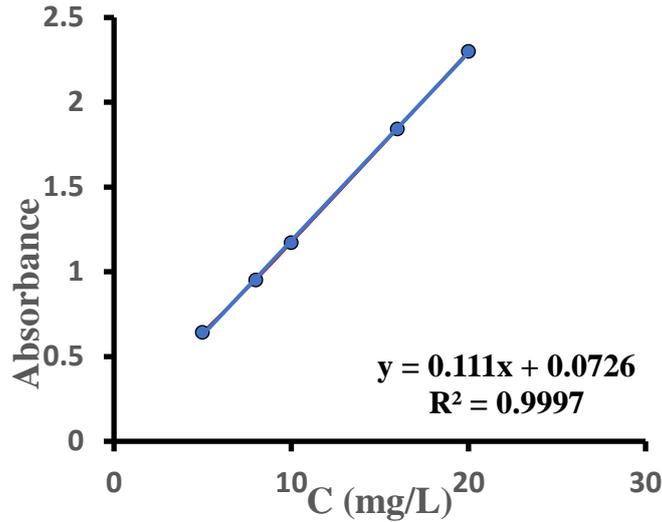


Figure VI.1: Courbe d'étalonnage du CLZ.

VI.2.2.1 Test d'homogénéité des variances

Le test de Cochran est appliqué aux variances des réponses Y_{ij} pour vérifier l'homogénéité des variances constitutives de l'erreur expérimentale. Si l'inégalité suivante est vérifiée $C_{calculé} < C_{tabulé}$, l'ensemble des variances des différents groupes j peut considérer comme homogène au risque α (0.05).

Tableau VI.2: Test de Cochran (homogénéité des variances).

$S_j^2_{max}$	$\sum S_j^2$	$C_{calculé} = S_j^2_{max} / \sum S_j^2$	$C_{tabulé} (0.05, k, n-1)$
0.0011613305	0.002072661879	0.56030	0,684
$C_{calculé} < C_{tabulé}$ Les variances sont homogènes au risque α 5%			

VI.2.2.2 Test de l'existence d'une pente significative

Ce test consiste à comparer les variations dues à la régression et aux erreurs (expérimentales et d'ajustement). La dépendance linéaire est testée par F de Fisher au seuil de confiance de 95%. Si le F calculé est supérieur au F de la table aux degrés de liberté (1, N-2), N étant le nombre total d'observation, le test est significatif.

$F_{calculé} = 10331.81$

$F_{tabulé} = 7,71$

$F_{calculé} > F_{tabulé} (0.05, 1, 13)$ nous avons l'existence d'une pente significative donc une dépendance linéaire au seuil de risque α 5%.

Chapitre VI Validation d'une méthode de dosage du CLZ et étude de son comportement dans différents milieux

Tableau VI.3: Test de l'existence d'une pente significative.

Origine de la variance	Ddl	SCE	Variations	F calculé	F tabulé (0.05, 1, 13)
	1	1.8318112		10331.81	7,71
Variation résiduelle	3	0.0005319	1.83181		
Variation totale	4	1.8323431	0.00018		
F calculé > F tabulé (0.05, 1, 13)					
C/C/ L'existence d'une pente significative.					

VI.2.3 Exactitude

Les paramètres sont calculés à partir des données de calibrations. On a considéré les recouvrements entre les concentrations retrouvées grâce à la courbe d'étalonnage. Une méthode est considérée exacte, lorsque la valeur 100 % est incluse dans l'intervalle de confiance.

Tableau VI.4: Résumé des données d'exactitude.

Essai	Concentration (mg/L) Int	Absorbance	Concentration (mg/L) Ret	Recouvrement %	Concentration moyenne [Y _{ij}]	Recouvrement moyen
1	5	0.657	5.2648	105.296	5.1357	102.714
2	5	0.639	5.1027	102.054		
3	5	0.632	5.0396	100.792		
1	8	0.931	7.7333	96.6662	7.9194	98.993
2	8	0.991	8.2738	103.4225		
3	8	0.933	7.7513	96.89125		
1	10	1.146	9.6702	96.702	9.8984	98.9843
2	10	1.169	9.8774	98.774		
3	10	1.199	10.1477	101.477		
1	16	1.836	15.8864	99.29	15.946467	99.665367
2	16	1.847	15.9855	99.9093		
3	16	1.845	15.9675	99.7968		
1	20	2.303	20.0936	100.468	20.0726	100.363
2	20	2.299	20.0576	100.288		
3	20	2.300	20.0666	100.333		
Moyenne	11.8	1.3818	11.794533	100.144	11.794513	100.00772
Écart-type	5.6467437	0.6268501	5.647284	2.3994446	6.0974786	1.6259312
Var x _{ij}	31.885774	0.39294104	31.8918	5.7573	37.1792	2.6436

IC = [97.9888-102.0265].

L'intervalle de confiance IC calculé est égal à $100\% \pm 2.02658$, qui peut être écrit sous la forme [97.9888-102.0265]. La valeur de 100% est compris dans l'intervalle de confiance avec 95 % de chance, la méthode est donc exacte.

VI.2.4 La fidélité (ou précision)

La fidélité de la méthode de dosage est exprimée par le coefficient de variation (CV %) obtenu en effectuant le rapport entre l'écart-type et la moyenne des réponses. La répétabilité (fidélité intra-jour) et la fidélité intermédiaire (fidélité inter-jour) ont été observées à trois concentrations (10, 16 et 20). La méthode sera considérée comme fidèle si les CV de la répétabilité sont inférieurs à 2 %. Pour la répétabilité et la fidélité intermédiaire (n=9), le CV est inférieur à 5 %. Compte tenu des valeurs obtenues des CV, la répétabilité de la méthode est jugée satisfaisante, donc elle est fidèle.

Tableau VI.5: Résumé des données de fidélité.

Concentration (mg/L) Int	Absorbance	Concentration (mg/L) ret	Moyenne	Écart-type	CV %
10	1.146	9.6702	9.8984	0.2394439	2.419
10	1.69	9.8774			
10	1.99	10.1477			
16	1.836	15.8864	15.946467	0.0527921	0.33105
16	1.847	15.9855			
16	1.845	15.9675			
20	2.303	20.0936	20.0726	0.018735	0.0933
20	2.299	20.0576			
20	2.300	20.0666			

VI.2.5 Limite de détection (LD) et de quantification (LQ)

La limite de détection estimée est $LD = 0.4845 \text{ mg/L}$.

La limite de quantification estimée est $LQ = 1.4683 \text{ mg/L}$.

VI.3 Dosage du CLZ dans deux stations d'épuration à Sétif par HPLC

Le développement de méthodes quantitatives appropriées pour l'évaluation des polluants environnementaux est en cours. L'analyse des substances médicamenteuses dans l'eau fait l'objet d'une attention croissante, elle a été proposée pour la première fois en 2001 par Daughton, à travers une étude épidémiologique basée sur les eaux usées (EBE) [262]. Plus tard,

Zuccato et al ont été les premiers à mettre l'EBE en pratique en Italie pour calculer le nombre quotidien de doses de cocaïne (Coc) prises par 1000 personnes [263]. Depuis 2005, l'EBE a été utilisée dans les grandes villes [264, 265, [266] et dans des communautés plus petites telles que des lycées [267] et des prisons [268]. Le EBE peut également être utilisé pour surveiller les concentrations de médicaments et de métabolites introduits dans l'environnement après le traitement des eaux usées. On s'inquiète de plus en plus des effets de concentrations de l'ordre de ppb de médicaments présentant une toxicité dans un environnement aquatique en raison de la présence simultanée de facteurs de stress mixtes.

Les procédures de chromatographie en phase gazeuse et liquide à haute performance ont été rapportées dans la littérature [262]. Lors de l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (CG) pour l'analyse, une dérivation est nécessaire pour convertir les composés en formes plus volatiles. La dérivation peut conduire à la formation de produits indésirables et peut prendre du temps. La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est donc une technique préférée pour les composés sensible à la température, ainsi que pour sa haute sélectivité, sensibilité, et reproductibilité.

La préparation des échantillons est l'une des étapes les plus importantes pour résoudre le problème des médicaments dans l'environnement. Par conséquent, plusieurs chercheurs ont passé un temps considérable à trouver une technique de préparation d'échantillons appropriée pour l'extraction des matières organiques à partir d'échantillons d'eau. L'objectif de ce travail était de déterminer une méthode d'analyse appropriée, simple, sensible, précise, rapide et abordable pour la quantification du CLZ dans l'eau.

La méthode proposée a été appliquée pour la détermination des traces de clorazépatate dans l'eau de deux stations d'épuration (SEEU) avant et après traitement, même pour voir le comportement du CLZ dans les différentes matrices. Les échantillons ont été centrifugés à une vitesse de 3000 tours/min pendant 20 min puis une analyse par HPLC utilisant un détecteur UV-Vis.

VI.3.1 Préparation des phase mobiles et les standards

Pour les tests de dosage du CLZ dans les différentes matrices par HPLC, nous nous sommes basés sur la méthode du PHARMACOPEE EUROPEENNE 9.7.

➤ **Préparation des phases mobile :**

Phase A (tampon phosphate)

Dans environ 580 mL d'eau ultrapure, on a dissolue 1.17 g de hydrogène-phosphate dipotassique (K_2HPO_4). La solution a été ajustée à un pH 8.0 avec l'acide phosphorique puis complétée à 650 mL avec de l'eau et enfin, on ajoute 450 mL de méthanol.

Phase B : 100 % méthanol.

➤ **Préparation des standards**

Solution A

Dans environ 900 mL d'eau ultrapure, on a dissolue 11.7 g de (K_2HPO_4). La solution a été ajustée à un pH 7.0 avec l'acide phosphorique et complétée à 1000 mL avec de l'eau. Des volumes égaux de cette solution et du méthanol ont été mélangés.

Solution témoin

Dans 50 mL de la solution A, on a dissolue 50 mg de CLZ, dans la quel on a préparé une solution témoin plus diluée de concentration 5 mg/L.

➤ **Préparation des échantillons**

Pour tous les échantillons pris des deux stations ont été centrifugés à 3000 trs/min pendant 20 min, afin d'éliminer tout résidus solides présent. Une filtration de ces échantillons a été réalisée sur des filtres de 0.45 μ m.

➤ **Condition opératoire**

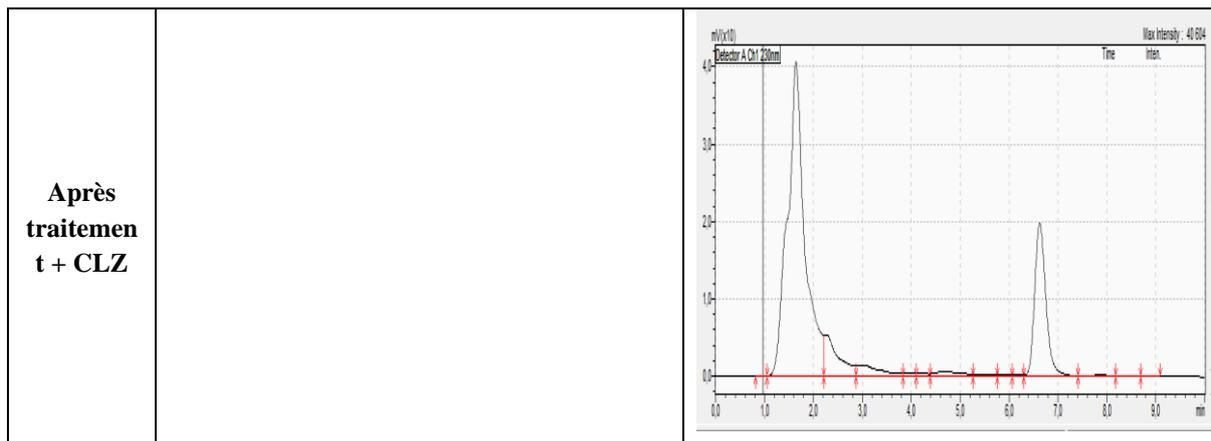
Les pourcentages de phases utilisés sont : la phase mobile A 80 % et la phase mobile B 20 %.

VI.3.2 Enregistrement des chromatogrammes et interprétation

D'après les résultats regroupés dans le tableau VI.6 sous forme de chromatogrammes, le pic chromatographique du CLZ témoin est obtenu à un temps de rétention de 6 min, alors que ce pic n'a pas été observé sur les chromatogrammes des échantillons avant et après l'épuration dans les deux stations. Pour s'assurer de ces résultats obtenus et de voir le comportement du CLZ dans ces deux matrices (avant et après), une solution de CLZ a été ajoutée dans les deux matrices de la station de Ain-Oulmène de telle sorte à garder une concentration du CLZ de 5 mg/L. Dans ce cas, le pic chromatographique du CLZ n'a pas apparu sur le chromatogramme de l'échantillon avant, alors que ce pic est apparu sur le chromatogramme de l'échantillon après. Ce résultat peut être expliqué par une transformation du CLZ pendant la mise en contact avec l'échantillon avant, par contre sa présence dans l'échantillon après prouve que le CLZ est resté intacte. On pense que le CLZ a subi une dégradation chimique ou biologique vu qu'avant l'échantillon n'a pas été traité.

Tableau VI.6: Résultats d'analyse d'eau de deux stations d'épuration par HPLC UV-Vis.

	Station de Sétif	Station de Ain-Oulmène.
Témoin		
Avant traitement		
Après traitement		
Avant traitement + CLZ		



VI.4 Etude de stabilité du CLZ en fonction du pH et du temps

Plusieurs recherches ont indiqué des difficultés dans l'analyse de la clorazébate. Le CLZ est hautement soluble dans l'eau donnant des solutions basiques ($\text{pH} = 9.8$ pour une concentration de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), lors de l'acidification, le CLZ subit une décarboxylation pour donner le N-desméthyldiazépam (Nordazépam) [228].

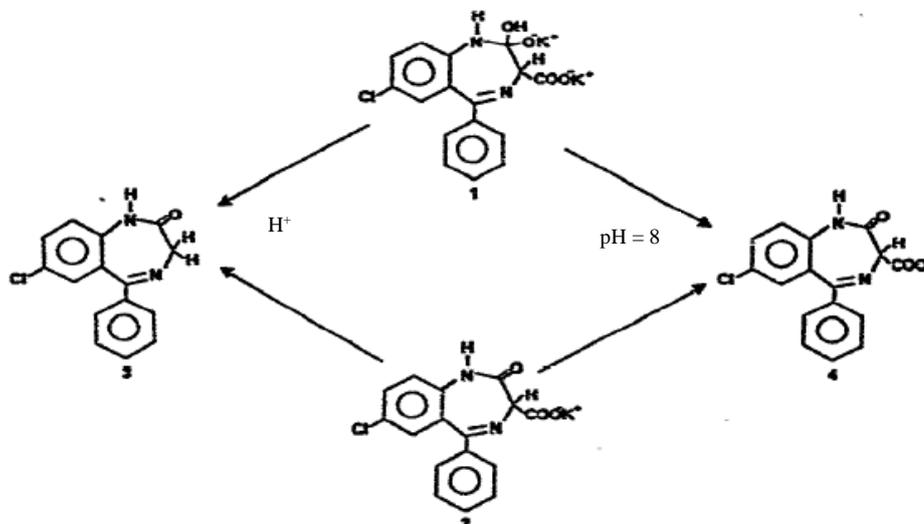


Figure VI.2: Effet du pH sur la stabilité du CLZ. 1 : clorazébate dipotassique, 2 : clorazébate monopotassique, 3 : N-desméthyldiazépam, 4 : clorazébate anion [228].

Pour plus d'information sur la stabilité du CLZ dans une solution aqueuse une étude de la solubilité en fonction du pH et de temps de contact a été faite. D'après la figure VI-3, l'absorbance reste stable en fonction du temps, alors que la bande d'absorption (λ_{max}) du CLZ se déplace de 230 vers 240 en fonction du pH. A des pH acides de 2.05 jusqu'à 3.49, $\lambda_{\text{max}} \sim 240$ et à partir de 4.3 le CLZ donne un $\lambda_{\text{max}} \sim 230$. Le CLZ est stable à des pH supérieurs à 4.3 par

contre à des pH inférieur le CLZ est sous forme de N-desméthyldiazépam (Nordazépam). Notre travail est réalisé à des pH supérieur à 4.3 pour garder la forme du CLZ.

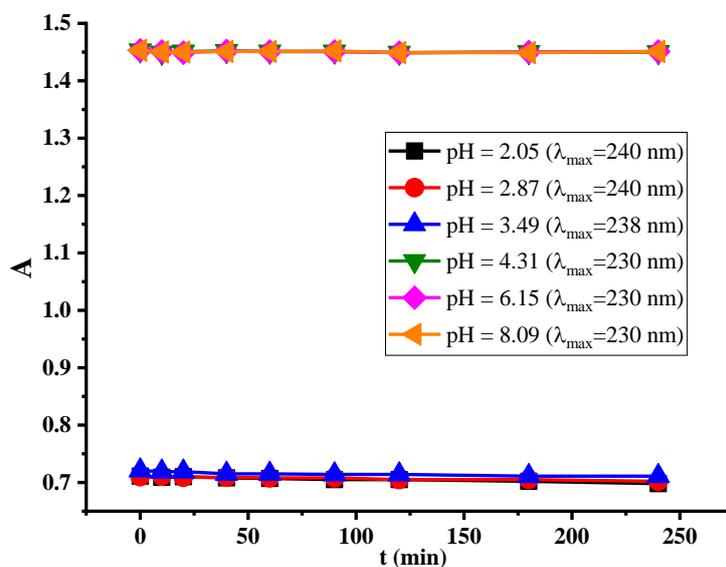


Figure VI.3: Evolution de l'absorbance du CLZ en fonction du pH et du temps.

CHAPITRE VII

Préparation, caractérisation des adsorbants et étude de l'adsorption du CLZ

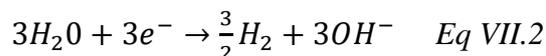
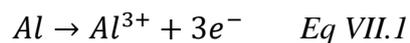
VII.1 Introduction

Comme le choix du matériau adsorbant est une étape primordiale, le présent chapitre a pour centre d'intérêt la synthèse d'adsorbants par différentes modalités (électrochimique, chimique et même valoriser des matériaux naturels), afin d'obtenir des propriétés de texture et de chimie de surface particulières. Les adsorbants qui ont été sélectionnés pour effectuer ce travail sont : l'alumine et les phosphate d'aluminium synthétisés chimiquement et électrochimiquement, la maghnite brute, les grignons d'olive brute et le charbon actif. On s'intéresse beaucoup plus aux phosphates d'aluminium synthétisés électrochimiquement vu que $AlPO_4$ n'a pas été utilisé pour le traitement des effluents pharmaceutiques ainsi que la synthèse de ce solide à différentes intensités de courant peut donner lieu aux différents nouveaux adsorbants. La microscopie électronique à balayage (MEB), EDS, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la détermination de la surface spécifique par la méthode de bleu de méthylène et le pH de charge nulle PCN ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique des adsorbants synthétisés et d'identifier leur morphologie. Ainsi tester l'efficacité de quelques procédés de traitement : un procédé électrochimique (électrocoagulation et la dégradation électrochimique) et un procédé physico-chimique par adsorption stimulé. Les effets de différents paramètres tels que la dose de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact et la concentration initiale en CLZ sur l'efficacité de l'élimination par les différents adsorbants ont été étudié. Une analyse des données expérimentales de la cinétique d'adsorption a été effectuée. La quantité d'adsorption maximale a été déterminer par une isotherme d'adsorption réalisée à température ambiante.

VII.2 Synthèse électrochimique des adsorbants

VII.2.1 Synthèse des phosphates d'aluminium ($AlPO_4$)

Les phosphates d'aluminium ont été synthétisés électrochimiquement par électrolyse des solutions neutres de phosphates de (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 0.1 M) en présence de $NaCl$ 0.1 M [28] pour éviter la passivation des électrodes d'aluminium. La synthèse a été réalisée à un pH neutre à basique (5.2 à 11), avec un courant imposé de (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 A) à une température de 22°C pendant un temps suffisant. Le processus d'électrocoagulation peut être décrit par les équations VII.1 et VII.2. La réaction anodique (Eq VII.1) conduit à la formation d'ions Al^{3+} . La réduction cathodique de l'eau (Eq. VII.2) produit de l'hydrogène et de l'anion hydroxyle.



La variation du pH en fonction de temps d'électrolyse et l'intensité de courant a été mesurée durant l'électrolyse et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII.1 :

Tableau VII.1: Variation du pH en fonction du temps de l'électrolyse et l'intensité de courant.

Temps d'électrolyse (h)	I	E	I	E	I	E	I	E	I	E
	0.2	1.2	0.4	2.2	0.6	3.1	0.8	3.5	1.0	4.7
	pH		pH		pH		pH		pH	
0	6.4		6.37		6.32		6.45		6.47	
1	6.48		6.49		6.5		6.51		9.89	
2	6.49		6.53		6.61		6.7		10.8	
3	6.52		6.66		6.7		6.92		11.5	
4	6.68		6.9		6.93		7.22		12.5	
5	6.8		7.07		7.04		7.71		-	
6	6.9		7.28		7.2		9.21		-	
7	7.09		7.43		9.31		9.79		-	
8	7.15		7.57		9.72		10.3			
9	7.24		7.92		9.92		11.07			
10	7.5		9.62		10.3					
11	9.2		10.32		10.5					
12	9.98		10.51		11.02					
13	10.26		10.82							
14	10.42		11.19							
15	10.51									
16	10.81									
17	10.95									
18	11.05									

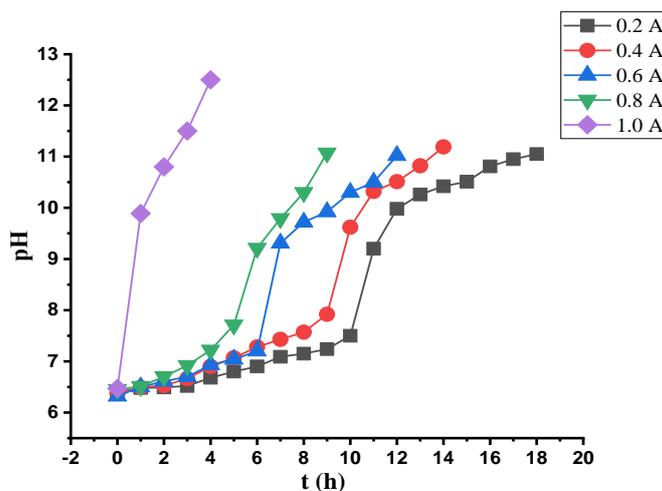
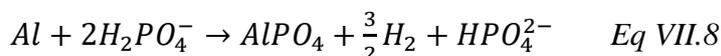
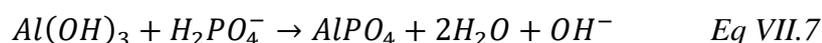
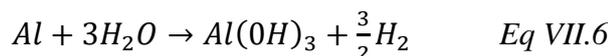
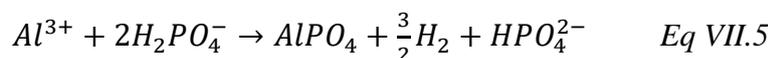
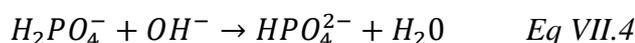


Figure VII.1: Variation du pH durant la synthèse du $AlPO_4$ à différentes intensités de courant en fonction du temps.

La figure VII.1 montre la variation du pH pendant l'électrolyse, dans les premières heures, (10, 9, 6 et 5) pour le cas du $AlPO_4$ synthétisés à 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8 A le pH a augmenté lentement de 6.4 à 9.2, 9.62, 9.92, 9.21 respectivement, en accord avec l'effet tampon des composés phosphatés. Ensuite, l'augmentation du pH a été plus rapide et atteint 11.05, 11.19, 11.02 et 11.07 respectivement. Ces variations de pH ressemblent à la courbe de titrage d'un acide par une base montrant un point pseudo équivalent à environ 10, 9, 6 et 5 heures pour les $AlPO_4$ synthétisés à 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8 A respectivement. Dans ce cas, le point d'équivalence correspond au total transformation de ions phosphates en phosphate d'aluminium. Considérant la formation d' $AlPO_4$ à travers les réactions d' Al^{3+} suivantes :



A partir de la figure VII-1, l'interprétation est légèrement différente. Considérant la formation d' $AlPO_4$ par réaction d' Al^{3+} suivant l'Eq VII.3. La combinaison d'Eq VII.1, VII.2, VII.3 et VII. 4 donnent la réaction globale (Eq. VII.5) qui montre qu'une mole d' Al^{3+} provenant de la dissolution de l'anode consomme 2 moles de $H_2PO_4^-$. Considérant la formation d'alumine par corrosion de l'aluminium (Eq VII.6) où l'alumine est écrit $Al(OH)_3$ pour simplifier. L'implication des équations VII.4 et VII.6 dans la formation d' $AlPO_4$ (Eq VII.7) donne l'Eq global. VII.8 qui est identique à l'Eq. VII.5. Cette relation montre également qu'une mole d' $Al(OH)_3$ [172] résultant de la corrosion de l'Al consomme 2 moles de $H_2PO_4^-$ et donne une mole de l'espèce de base HPO_4^{2-} qui est impliqué dans l'augmentation du pH.

L'efficacité du courant (φ) et la consommation spécifique de l'énergie électrique (CSEE) déterminés par les équations (Eq III.11 et Eq III.12), respectivement sont les paramètres économiques les plus importants de l'EC. La consommation théorique en électrode d'aluminium est déterminée par la loi de Faraday (Eq III.10), les calculs effectués aux différents ampérages d'électrolyse pour les cinq $AlPO_4$ pour un volume de 800 mL sont représentés dans le tableau VII.2.

Tableau VII.2: Détermination de la consommation énergétique pour différents adsorbants.

<i>Ampérage(A)</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.6</i>	<i>0.8</i>	<i>1.0</i>
<i>U_{EC} (V)</i>	1.2	2.2	3.1	3.5	4.7
<i>m_{cathode i} (g)</i>	35.1365	38.5366	26.6172	22.4653	30.2982
<i>m_{cathode f} (g)</i>	34.8945	37.9765	26.1364	21.9578	29.8246
<i>m_{anode i} (g)</i>	36.9475	35.3018	28.5321	22.6374	32.3422
<i>m_{anode f} (g)</i>	35.1432	32.854	25.5684	19.7541	30.4826
<i>n théo (mol)</i>	0.045	0.069	0.089	0.089	0.0497
<i>m_{exp AlPO4} (g)</i>	9.082	13.19	15.148	14.958	9.35
<i>m_{théo AlPO4} (g)</i>	5.49	8.495	10.92	10.92	6.068
<i>m_{exp Al} (g)</i>	1.8043	2.4478	2.9637	2.8834	1.8596
<i>m_{théo Al} (g)</i>	1.2	1.88	2.42	2.42	1.34
<i>φ_{Al} (%)</i>	166.33	155.26	138.71	136.97	154.08
<i>CSEE (KW.h/Kg Al)</i>	0.0218	0.0422	0.0665	0.0761	0.0908

Nous remarquons que la perte de masse expérimentale de l'aluminium est plus importante de celle de la masse théorique trouvée par la loi de Faraday. Cette observation est attribuée à la dissolution chimique par corrosion en plus de l'électro-dissolution des électrodes. Vu que l'aluminium est connu pour être dans des milieux acides et alcalins, la corrosion cathodique se produit pendant l'électrolyse [172]. C'est ce qui explique également la perte de poids inattendue de la cathode observée durant nos expériences. On constate une augmentation du rendement en courant (ϕ) en diminuant l'intensité de courant cela peut être expliquer par une augmentation de dégagement d'hydrogène observé lors de cette électrolyse. L'énergie augmente avec l'augmentation de l'intensité de courant c'est pour cela qu'on a choisis de travaillé avec des intensités les plus faibles. Notant qu'à des intensités importantes on a gagné beaucoup de temps pour l'électrosynthèse des adsorbants.



Figure VII.2: Synthèse électrochimique du phosphate d'aluminium et alumine.

VII.2.1.1 Caractérisation spectrale des phosphates d'aluminium électrogénérés

Plusieurs méthodes physicochimiques ont été utilisées pour caractériser les phosphates synthétisés (MEB, DRX et IRTF).

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'étudier la morphologie de la surface des particules des phosphates électro-générées à différents agrandissements représentés par le tableau VII.3.

Tableau VII.3: Microscopie électronique à balayage (MEB) du $AlPO_4$ à différents agrandissements et intensité de courant imposée.

I(A)	100	300	500
0.2			
0.4			
0.6			
0.8			
1.0			

Les micrographies de AlPO_4 présentées dans le tableau VII.3 montrent que la microstructure des phosphates d'aluminium dépend de l'intensité du courant de synthèse. Les particules asymétriques des AlPO_4 ont des formes irrégulières sont globalement poreuses et rugueuses, et avec des phases presque émoussées.

L'analyse par diffraction des rayons X des solides montre un état amorphe pour les cinq adsorbants synthétisés à différentes intensités de courant (figure VII.3).

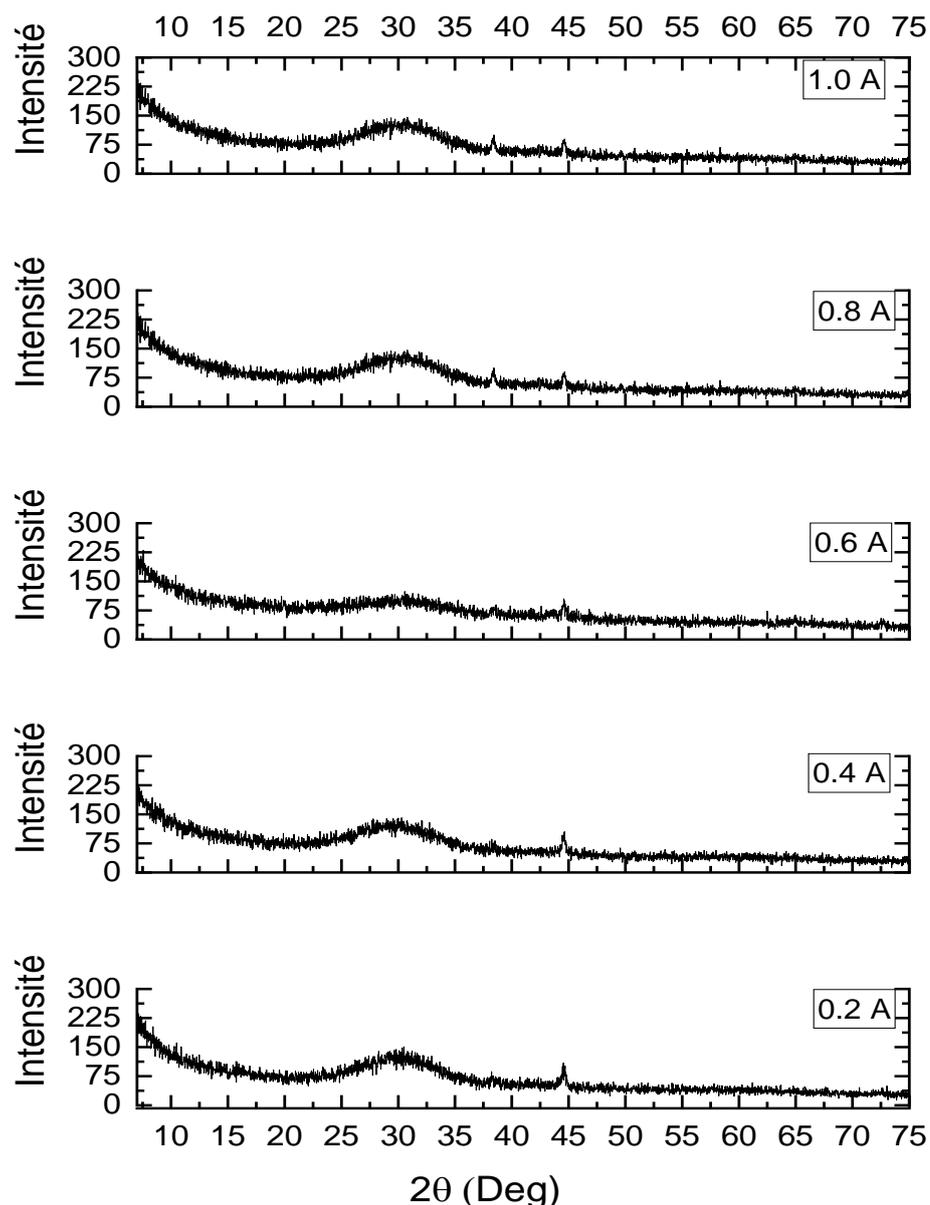


Figure VII.3: Diffractogrammes DRX des phosphates d'aluminium électrogénérés.

Les spectres infrarouges des cinq AlPO_4 préparées ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} (figure VII.4).

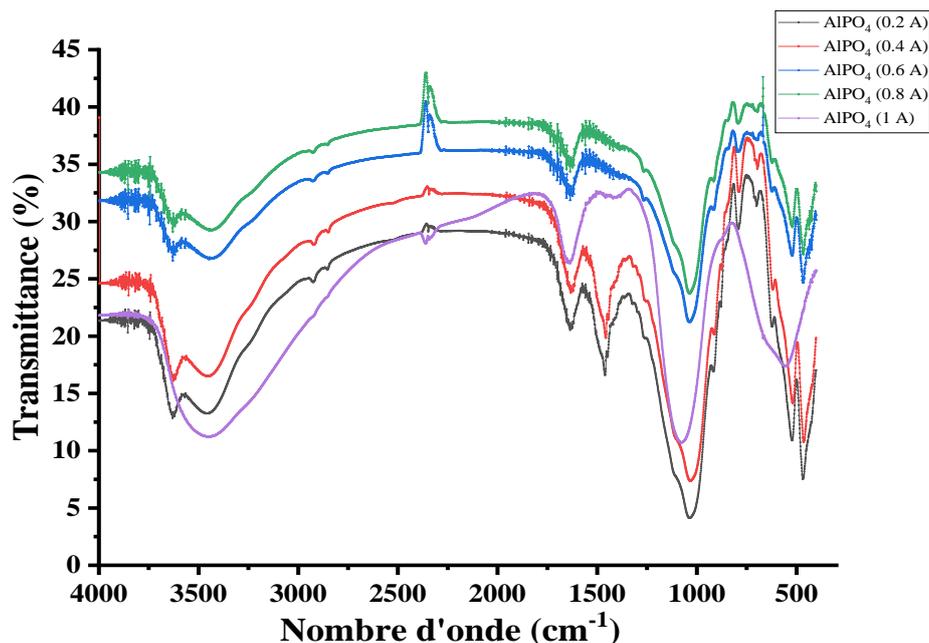


Figure VII.4: Le spectre IR des différents AlPO4 électrogénéré.

Ces spectres ont montré une bande d'absorption à 1097 cm^{-1} attribuée à PO_4^{3-} (p-o). Le pic à 3404 cm^{-1} correspondait aux bandes observées entre $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ sont assignées aux vibrations de l'élongation O-H. Un autre pic fort avec un maximum de 1649 cm^{-1} est dû à une molécule d'eau et une vibration de flexion à 523 cm^{-1} attribuée à PO_4^{3-} . L'absence de bandes aux environ 1120 et 611 cm^{-1} qui indique la présence de AlPO_4 nanocristallin confirmant le résultat donné par DRX (structure amorphes) [269].

VII.2.1.2 Détermination du pH de charge nulle des phosphates d'aluminium électrogénérés

La détermination du point de charge nulle des AlPO_4 synthétisés est effectuée par un titrage acido-basique d'une solution de NaNO_3 0.01 M avec 0.2 g des AlPO_4 électrogénérés (figure VII-5). Les valeurs de PCN sont regroupées dans le tableau VII.4.

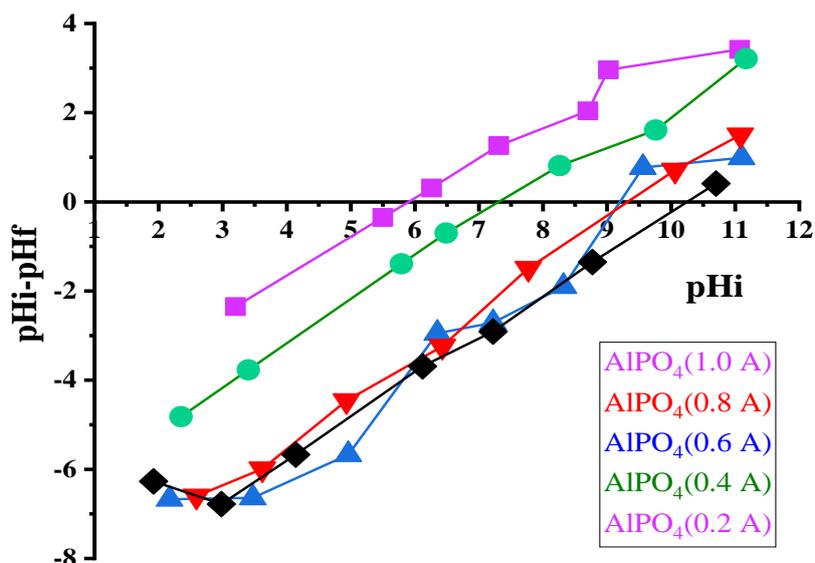


Figure VII.5: Détermination du pH du point de charge nulle des $AlPO_4$.

Tableau VII.4: pH de charge nulle des phosphates synthétisés à différentes intensités de courant.

I (A)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
PCN ($AlPO_4$)	6	7.3	9.2	9.42	10.27

Cette étude montre bien l'effet de l'intensité de courant sur le PCN et c'est très important pour le choix de l'adsorbant suivant la charge portée par le CLZ. Le CLZ est chargé négativement et il est stable à $pH > 4.3$ donc il faut que notre adsorbant soit chargé positivement c-à-d $pH < PCN$ ce qui implique un domaine de $4.3 < pH < PCN$. Suivant les résultats trouvés des PCN pour les adsorbants, il apparaît que tous ces adsorbants sont capables d'adsorber le CLZ.

VII.2.1.3 Détermination de la surface spécifique des $AlPO_4$ synthétisés électrochimiquement par la méthode de bleu de méthylène

La surface spécifique des phosphates synthétisés électrochimiquement ($AlPO_4$) est estimée à partir de la quantité de bleu de méthylène adsorbée dans les conditions optimales. Des expériences d'adsorption de BM sur les $AlPO_4$ électrogénérés ont été réalisées.

VII.2.1.3.1 Effet du pH

L'étudier de l'effet du pH sur l'adsorption du BM sur les $AlPO_4$ électrogénérés a été réalisée dans une série de solution de BM à une concentration de 6.25 mg/L avec 200 mg de $AlPO_4$ et à pH initial varié de 2.5 à 10.5 et maintenu constant pendant la durée de l'essai (figure VII-6).

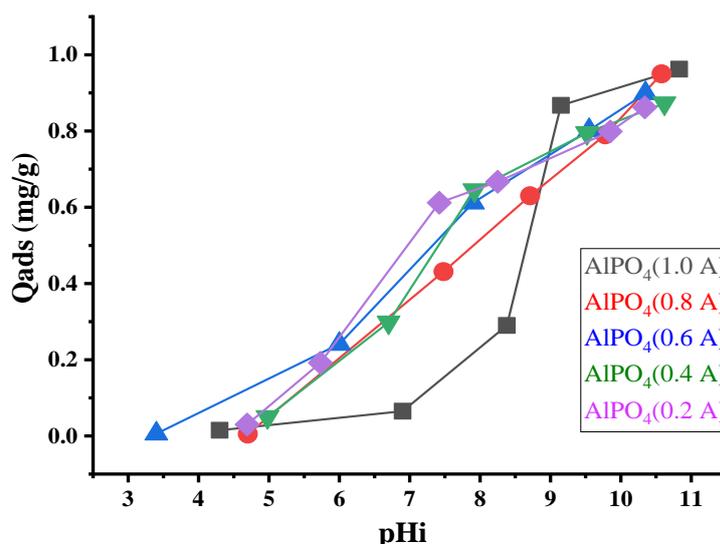


Figure VII.6: Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les phosphates d'aluminium électrogénérés ($m=0.2g$, $V=50\text{ ml}$, $C=6.25\text{ mg/L}$, $T=22\text{ °C}$).

A partir de la figure VII-6, on constate que le pH a une influence significative sur l'adsorption des BM sur les AlPO₄ électrogénéré où on observe une augmentation significative de la quantité adsorbée avec l'augmentation du pH. L'efficacité d'élimination a été jugée comme intimement très dépendante de la concentration en protons présents dans la solution. Le rendement élevé d'adsorption a été estimé à pH autour de 10.15. Cette valeur a été choisie comme pH optimum pour des études ultérieures. La dépendance au pH observée peut être expliqués à la lumière de la valeur du point de charge nulle (PCN) des AlPO₄. Lorsque le pH de la solution est inférieur au PCN, la surface de l'adsorbant est chargée positivement, lorsque le pH de la solution est supérieur au PCN, la surface est chargée négativement [270]. Au milieu fortement basique (pH=10.15), la majorité des sites de fixation sont chargés négativement, ce qui augmente l'attraction électrostatique des cations du colorant BM et conduit à une élimination presque totale de ce dernier. La valeur de pH peut affecter l'état de protonation ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat (la charge et l'hydrophobie), influençant ainsi les interactions d'adsorption à la surface des AlPO₄.

VII.2.1.3.2 Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la quantité des AlPO₄ sur l'adsorption du MB a été étudié en faisant varier la masse des matériaux préparés de 0.2 à 0.8 g en maintenant les autres paramètres fixes (pH 10.15 et à une concentration de colorant 6.25 mg/L) (figure VII-7).

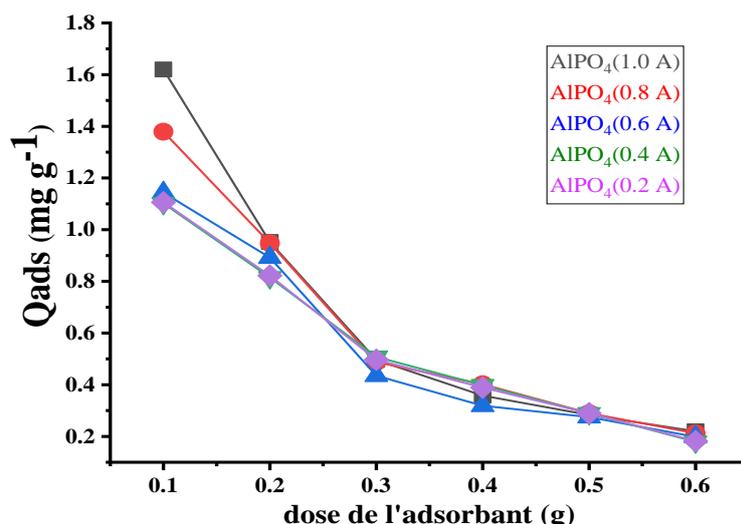


Figure VII.7: Effet de masse de phosphate d'aluminium (se) sur l'adsorption du bleu de méthylène avec : (V= 50 ml, C = 6.25 mg/L, T= 22 °C pH=10.15).

Plus la dose des phosphates l'aluminium est faible, plus les concentrations relatives au MB est élevée, ce qui permet de fournir une importante force motrice pour surmonter toute résistance de transfert de masse. En outre, avec l'augmentation de la dose des AlPO₄, un nombre abondant de sites apparaît à la surface des adsorbants. En conséquent Q_{ads} diminue.

Une dose de 0.2 g/L a été fixés pour l'étude de l'adsorption de MB sur les phosphates d'aluminium.

VII.2.1.3.3 Cinétique de l'adsorption de BM et effet de la concentration initiale

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée à différentes concentrations initiales en BM (6.25, 12.5, 25 et 50 mg/L). Les autres paramètres étant maintenus constants à leurs valeurs optimales. D'après la figure VII.8, le processus de rétention de bleu de méthylène se déroule en deux étapes assez distinctes. Au cours de la première étape, l'adsorption est très rapide dès les premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 20 min. Ceci correspondrait à l'existence de nombreux sites libres (disponibles) sur la surface de l'adsorbant permettent une fixation rapide des molécules d'adsorbant [271]. La deuxième étape montre une augmentation lente des quantités adsorbées dû à la diffusion à travers des sites moins accessibles jusqu'à un temps d'équilibre avec l'apparition de forces répulsives entre les molécules du colorant adsorbées [272]. D'après les résultats obtenus, l'efficacité d'adsorption est proportionnelle à la concentration initiale. L'essentielle de cette étude cinétique pour notre travail est de déterminer le temps pour atteindre l'équilibre qui était de 20 minutes et une concentration 6.25 mg/L comme concentration idéal pour le reste d'étude. La quantité d'adsorption déterminer à l'équilibre nous a permis de tracer les isothermes.

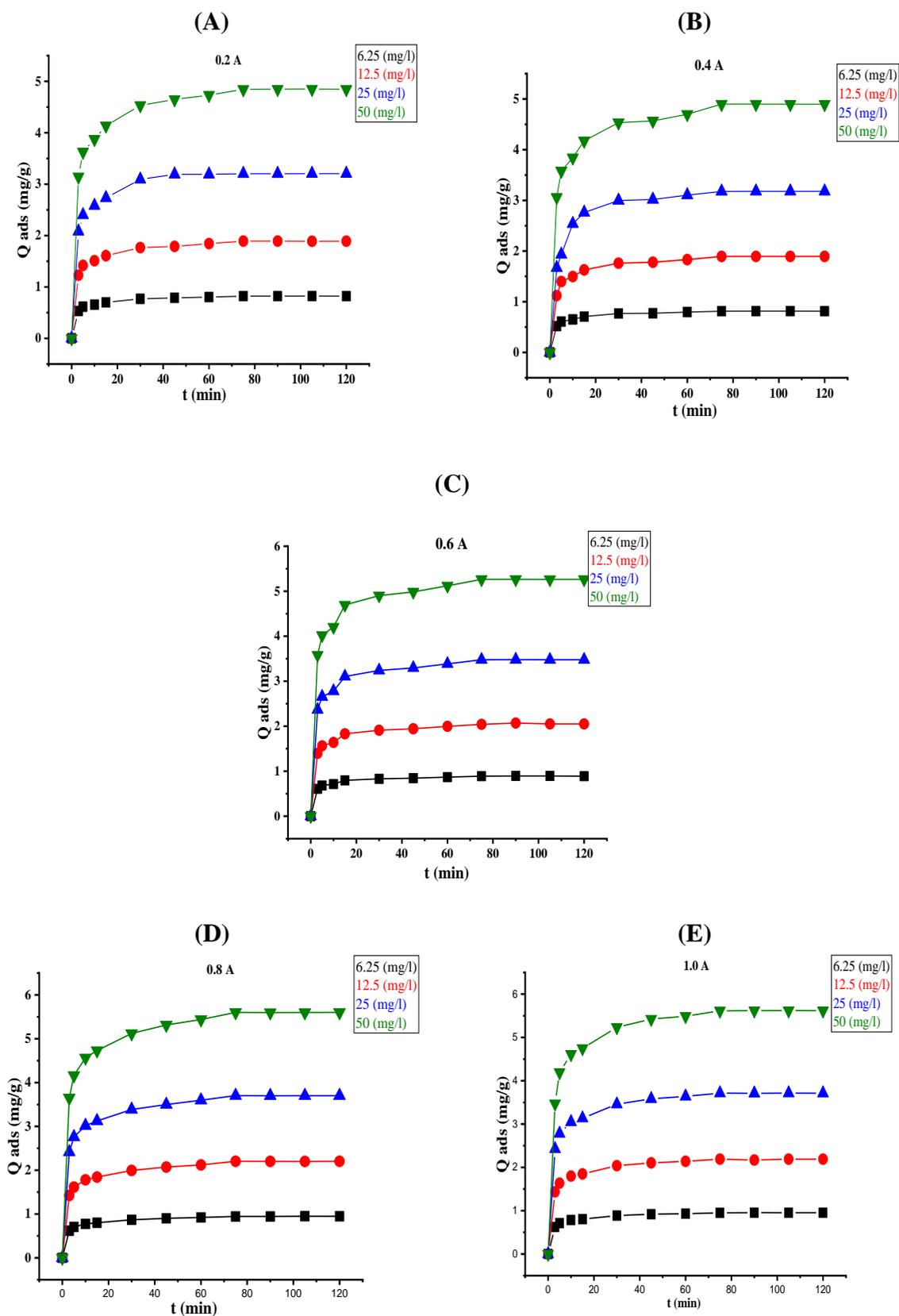


Figure VII.8 : Cinétique d'adsorption du BM sur les phosphates d'aluminium électrogénérés en fonction des concentrations initiales ($m = 0.2 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $V \text{ agit} = 300 \text{ tr/min}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10,15$).

VII.2.1.3.4 Effet de l'intensité du courant de synthèse des $AlPO_4$ sur l'adsorption de BM

L'intensité du courant est l'un des paramètres critiques qui contrôle directement la quantité électrogénéré d'aluminium [168] (Eq III.10) et donc la formation du solide. Le tracé de la quantité adsorbée de BM sur la même quantité des phosphates synthétisés à différentes intensité du courant montre une augmentation de cette quantité avec l'augmentation de l'intensité du courant de synthèse de 0,2 à 1 A

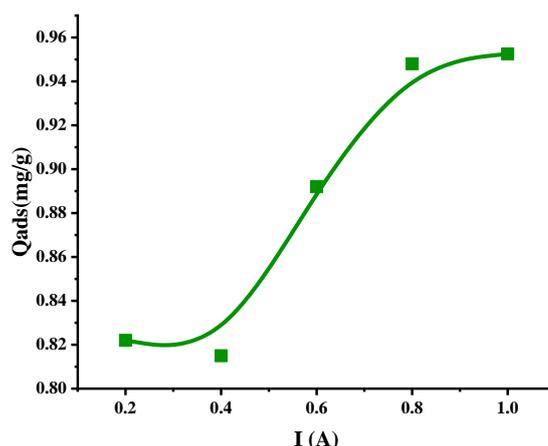


Figure VII.9: Effet de l'intensité du courant sur l'adsorption du BM sur 200 mg de $AlPO_4$ ($V = 50$ ml, vitesse d'agitation = 200 rpm, $T = 22^\circ C$, $pH = 10.15$, $C_i = 6.25$ mg/L).

Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation des sites actifs (charge négative) sur l'adsorbant formé.

VII.2.1.3.5 Isotherme d'adsorption de BM sur les $AlPO_4$

La modélisation mathématique des données expérimentales a été réalisée en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. Pour une éventuelle comparaison, les régressions non linéaires ont été appliquées pour chaque modèle [273]. Les résultats de la modélisation et les paramètres obtenus ($q(m,l)$, Kl , KF et n_F) sont regroupés dans les tableaux VII.5-VII.9. Devant la divergence du choix du modèles d'isotherme, il est commode de prendre en compte les résultats obtenus par la régression non linéaire, car la modélisation a été réalisée sur des données expérimentales sans aucune transformation préalable. L'isotherme d'adsorption de BM sur les $AlPO_4$ est de type II selon IUPAC et de type C selon Giles (figure VII-10). D'après les résultats regroupés dans les tableaux VII.5- VII.9, le modèle de Langmuir ajuste mieux les données expérimentales que le modèle de Freundlich puisqu'elle fournit un RMSE plus faible et R^2 plus proche de 1, impliquant une adsorption qui s'effectue en monocouche.

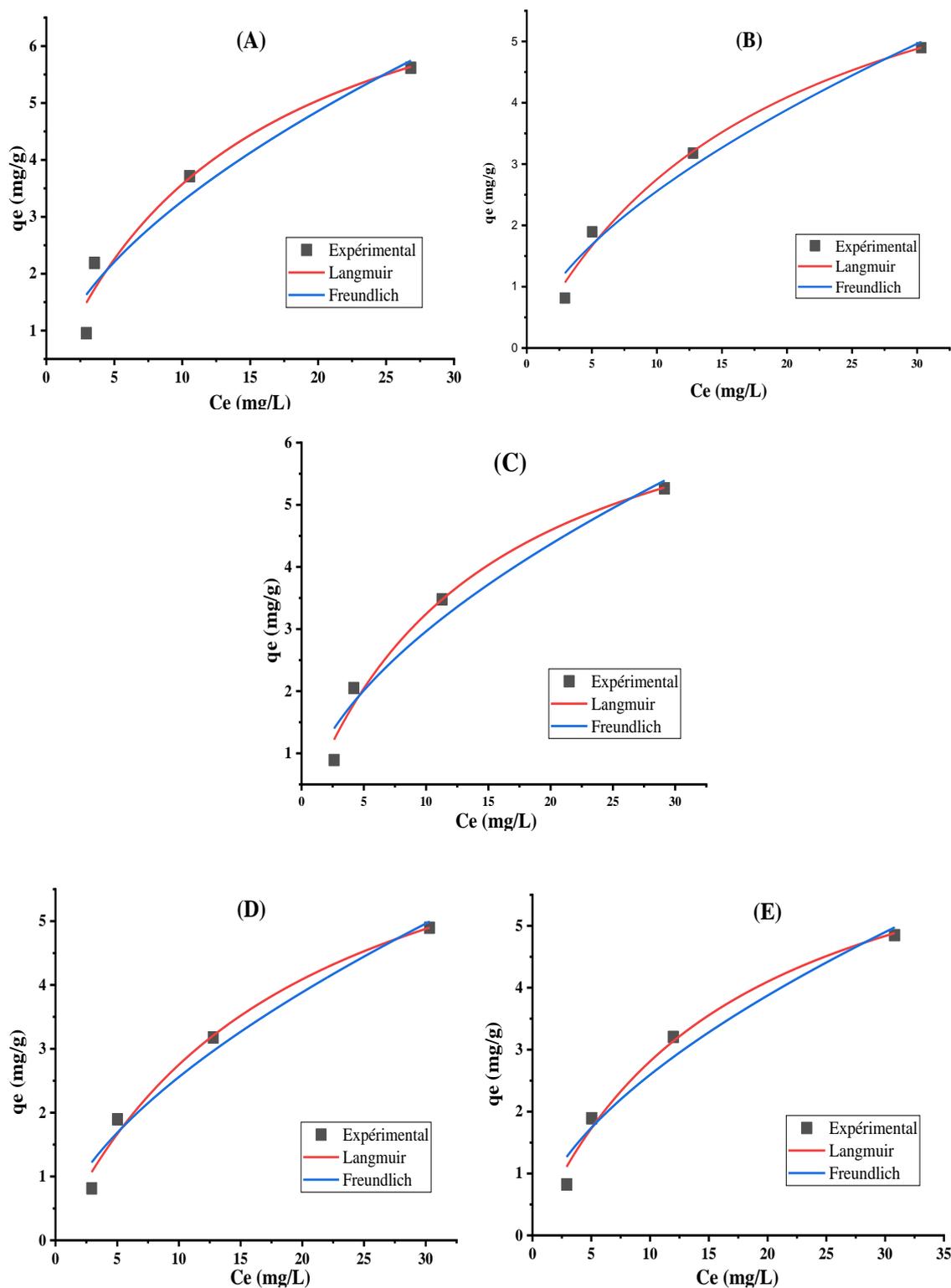


Figure VII.10: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM sur phosphates d'aluminium électrogénéré (A : 0.2 A, B : 0.4 A, C : 0.6 A, D : 0.8 A, E : 1.0 A)

Tableau VII.5: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le $AlPO_4$ (0.2 A).

Langmuir		Freundlich	
$q_{m,l}$ (mg/g)	112.8261±38.0874	K_f (mg.g/(L/mg) ^{1/n})	0.8817±0.3080
K_l (L/mg)	0.1281±0.1003	n_F	1.7553±0.3689
MSE	143.2721	MSE	0.3686
RMSE	0.5696	RMSE	0.6072
R ²	0.95853	R ²	0.93934
SCE	286.544	SCE	0.7373

Tableau VII.6: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le $AlPO_4$ (0.4 A).

Langmuir		Freundlich	
$q_{m,l}$ (mg/g)	7.9971±1.2471	K_f (mg.g/(L/mg) ^{1/n})	0.9527±0.2744
K_l (L/mg)	0.0832±0.0291	n_F	1.8554±0.3371
MSE	0.1610	MSE	0.2687
RMSE	0.4012	RMSE	0.5184
R ²	0.9873	R ²	0.97154
SSE	0.3220	SSE	0.5375

Tableau VII.7: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le $AlPO_4$ (0.6 A).

Langmuir		Freundlich	
$q_{m,l}$ (mg/g)	7.8518±1.0319	K_f (mg.g/(L/mg) ^{1/n})	0.8180±0.2330
K_l (L/mg)	0.0703±0.0198	n_F	1.7887±0.3044
MSE	0.0883	MSE	0.2107
RMSE	0.2973	RMSE	0.4590
R ²	0.98344	R ²	0.96052
SSE	0.1767	SSE	0.4214

Tableau VII.8: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le $AlPO_4$ (0.8 A).

Langmuir		Freundlich	
$q_{m,l}$ (mg/g)	7.9524±1.0921	K_f (mg/g(L mg ⁻¹) ^{1/n})	17.5151±6.0947
K_l (L/mg)	0.0529±0.0143	n_F	1.9062±0.49353388
MSE	0.0586	MSE	110.01479
RMSE	0.2422	RMSE	10.4887
R ²	0.98733	R ²	0.97154
SSE	0.1173	SSE	220.0295

Tableau VII.9: Constantes des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du BM sur le $AlPO_4$ (1 A).

Langmuir		Freundlich	
$q_{m,l}$ (mg/g)	7.5558±0.9257	K_f (mg/g(L /mg) ^{1/n})	0.6848±0.2013
K_l (L/mg)	0.0592±0.0148	n_F	1.7287±0.2876
MSE	0.0567	MSE	0.1719
RMSE	0.2383	RMSE	0.4146
R ²	0.98745	R ²	0.96201
SSE	0.1135	SSE	0.3439

VII.2.1.3.6 Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique des adsorbants représente la surface totale par unité de masse d'un produit, en unité (m²/kg) ou en (m²/g) ; c'est une notion extrêmement importante car c'est sur cette interface solide-liquide que se produisent la plupart des phénomènes physico-chimiques. La méthode de caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène est couramment utilisée à travers des expériences d'adsorption suivant la relation :

$$S_p = q_m / M_{BM} * A_m * N \dots Eq VII.9$$

q_m : La quantité maximale de BM adsorbé (mg/g);

A_m : surface moléculaire du BM qui est de 1,35 Å²;

N: Nombre d'Avogadro (N=6.02 × 10²³).

M_{BM}: Masse molaire du BM (mol/g).

Des isothermes d'adsorption du BM ont été simulées par différents modèles (figure VII.10) et la quantité maximale de BM adsorbée selon le modèle de Langmuir permet l'estimation de la surface spécifique des adsorbants recouverte par la molécule de BM (A_m), les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.10.

Tableau VII.10: Surface spécifique des AlPO₄ synthétisés électrochimiquement à différent ampérage.

AlPO ₄	0.2 A	0.4 A	0.6 A	0.8 A	1.0 A
Sp = m ² /g	2.868	0.203	0.199	0.202	0.192

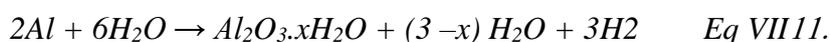
D'après les résultats du tableau VII.10, la plus grande surface spécifique a été obtenu pour les phosphates d'aluminium synthétisés à 0.2 A (2.868 m²/g), le reste des surfaces sont très proche. Selon les résultats obtenus dans cette étude (la consommation énergétique la plus faible (tableau VII.2) et la surface spécifique la plus grande (tableau VII.10)), l'intensité du courant à 0.2 A a été sélectionné pour le reste du travail. L'étude de l'adsorption du CLZ sur les phosphates peut être réaliser sur toutes les formes de AlPO₄ obtenu à différentes intensités de courant car le PCN est supérieur à 4.3 (pH de stabilité du CLZ chargé négativement).

VII.2.2 Synthèse de l'alumine

L'alumine est synthétisée électrochimiquement par électrolyse d'une solution neutre de NaCl 0.1 M [27], la synthèse a été réalisée à un pH neutre a basique (6.8 à 11), avec un courant imposé de (0.2 A) et à 22°C pendant un temps suffisant. Après 29 heures d'électrolyse, les électrodes ont été lavées, séchées et pesées, donnant une variation de masse expérimentale de l'ordre de 3,6473 g. La variation de la masse théorique d'aluminium pendant l'électrolyse est

de 2,92 g d'après la loi de Faraday (Eq III.10). La masse électrogénérée d'ions aluminium expérimentale est supérieure à la masse théorique, donc un rendement en courant supérieur à 100%. Après filtration, le solide a été lavé 3 fois, séché et pesé, donnant une masse de 8,7935 g.

L'électrosynthèse des ions Al^{3+} et OH^- provenant de l'anode et de la cathode sont représentés respectivement par les Eqs VII.1 et VII.2. Il est possible d'envisager la synthèse de l'alumine dans un milieu contenant une faible teneur en ions selon l'équation Eq VII.11. La formation de l'alumine hydratée après la réaction globale de l'équation Eq VII.12 ne comporte pas toutes les espèces ioniques, sauf les ions électrolytiques.



L'augmentation de la turbidité (visuelle) indique la formation de mélanges d'espèces polymériques prédominantes ($Al_{45}O_{45}(OH)_{45}Cl$) et d'espèces monomériques ($AlCl(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $Al(OH)_3$) se trouvant en suspension caractérisées par F. Zidane. et al [167].

VII.2.2.1 Caractérisation spectrale de l'alumine électrogénérée

La diffraction des rayons X et la spectrométrie infrarouge ont été étudiées afin de déterminer la morphologie et les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine électrogénérée. Le diffractogramme de l'électrosynthèse de l'alumine est représenté par la figure VII.11.

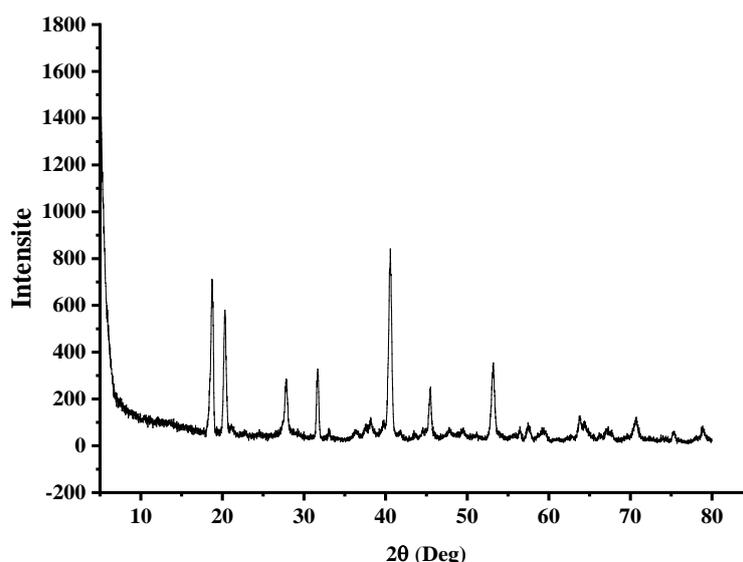


Figure VII.11: Diffractogramme DRX de l'alumine électrogénérée.

Les résultats de la figure VII-11 montrent que l'alumine présente une structure cristalline. Au cours de l'électrolyse qui se déroule à un pH qui augmente progressivement au

cours du temps d'électrolyse, un mélange de la boehmite et de la bayerite est obtenu où la boehmite est obtenu à pH proche de 7, alors que la bayerite est formé à un pH allant de 7 à 11, ces résultats sont en accord avec celle trouvés par Du et al 2017 [274].

Le spectre IR de l'alumine électrogénérée présente des bandes à 3300 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} caractérisant l'alumine. Des vibrations de déformation comprises entre 800 et 920 cm^{-1} indiquent la présence du groupe AlOO^- . La bande à 735 cm^{-1} correspond à une vibration de flexion du groupe Al-O . Une bande moyenne et intense à 990 cm^{-1} attribuée à la substitution possible de groupes OH de surface par les contre-ions [171].

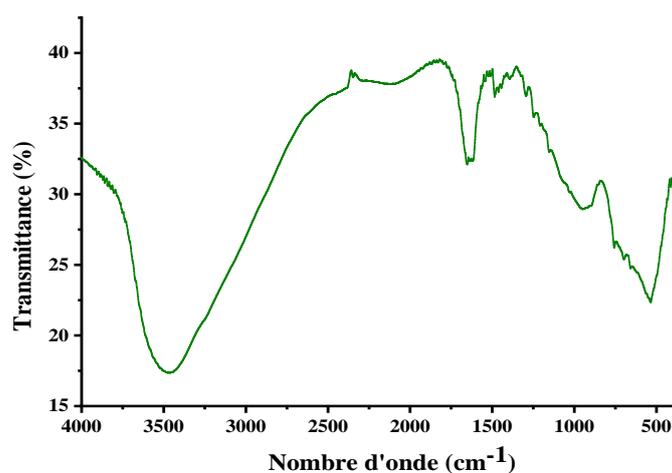


Figure VII.12: Spectre infrarouge à transformée de Fourier de l'alumine synthétisé électrochimiquement.

VII.2.2.2 Détermination du point de charge nulle

Afin de déterminer le point de charge nulle de l'alumine synthétisé électrochimiquement, un titrage acido-basique d'une série de solutions de NaNO_3 0.01 M avec 0.2 g d'alumine ont été utilisées (figure VII-13).

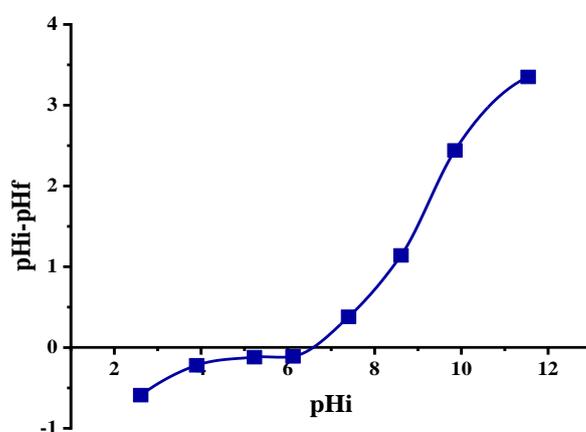


Figure VII.13: Détermination du point charge nulle (PCN) de l'alumine électrogénéré.

D'après la figureVII-13, le PCN de l'adsorbant est égal à 6.7. Donc, pour les pH supérieurs à PCN la surface de l'alumine est chargée positivement, alors que pour les pH inférieur elle est chargé négativement.

VII.3 Synthèse chimique de AlPO_4 et l'alumine

Durant la synthèse chimique des deux adsorbants, la turbidité a beaucoup augmenté donnant naissance à un précipité blanc avec une masse de 34 g pour les phosphates d'aluminium et 7 g pour l'alumine.

VII.3.1 Caractérisation de AlPO_4 et l'alumine synthétisés chimiquement

Le DRX, IRTF MEB-EDX ont été utilisée pour la détermination de la morphologie et les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine et des phosphates d'aluminium synthétisé chimiquement.

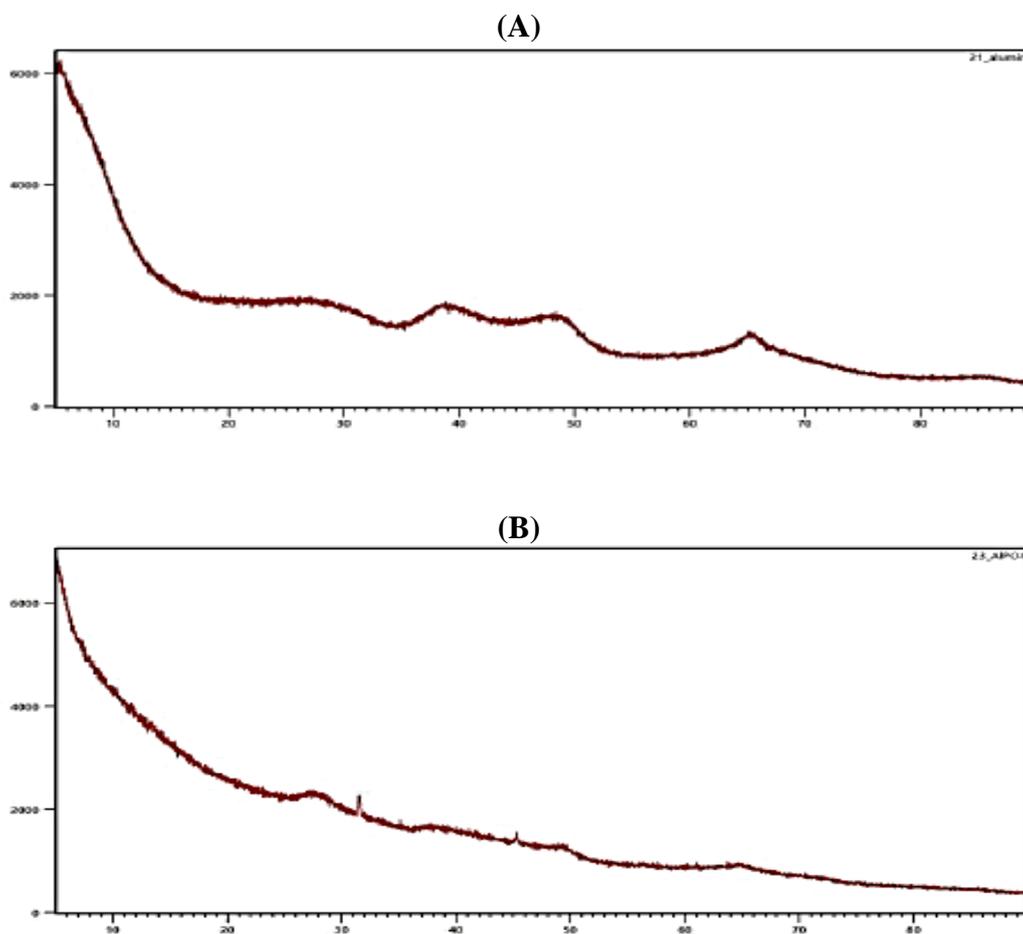


Figure VII.14: Diffractogramme DRX des adsorbants synthétisés chimiquement (A : Alumine, B : Phosphate d'aluminium).

A partir de la figure VII-14, les phosphate d'aluminium et l'alumine synthétisés chimiquement présente un état amorphe. Les spectres infrarouges des phosphates d'aluminium et de l'alumine synthétisés chimiquement sont représentés par la figure VII.15.

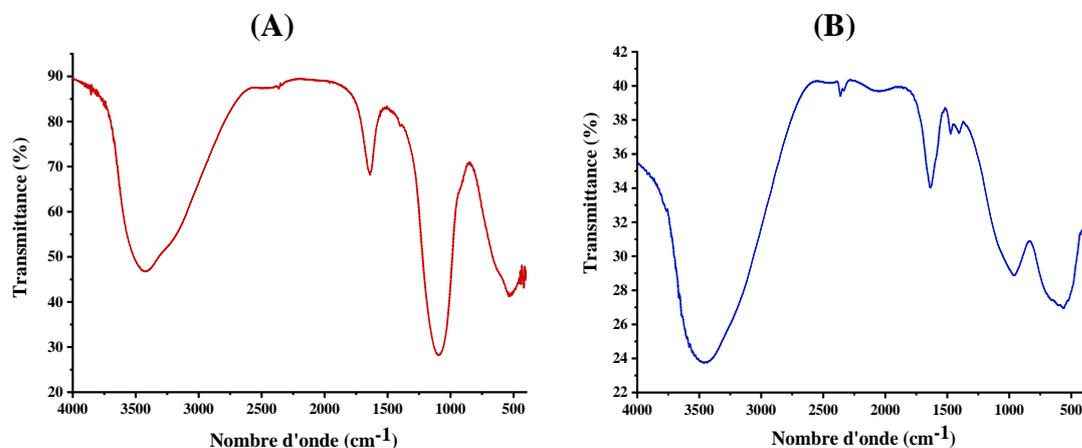


Figure VII.15: Spectre IR de : (A) l' $AlPO_4$, (B) de l'alumine₃ (Synthétisés chimiquement)

L'analyse de l'alumine et du l' $AlPO_4$ synthétisés chimiquement par spectroscopie IR montre une large bande vers 3400 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence du groupement OH, en plus d'une bande vers 580 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations de valence du groupement Al-O. Le spectre du $AlPO_4$ montre une forte bande caractéristique vers 1075 cm^{-1} attribuée à la fonction P-O (phosphate).

La morphologie de la surface et la composition chimique des particules des $AlPO_4$ et de l'alumine sont représentées par la figure VII-16.

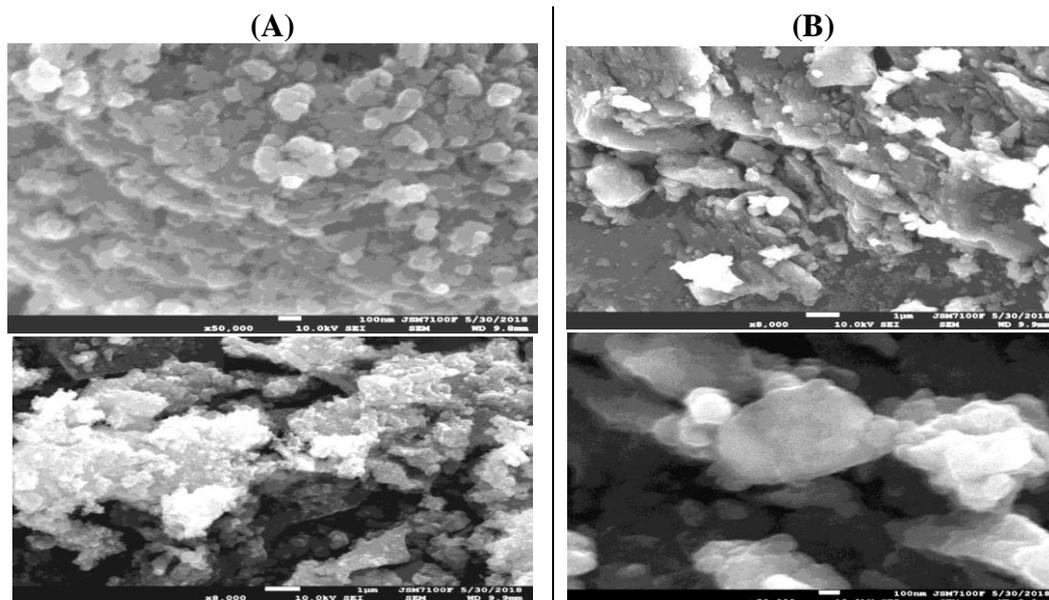


Figure VII.16: Observation au MEB de la structure de l' $AlPO_4$ (sc) avec un grossissement de 50000 et de 8000 respectivement : (A) l' $AlPO_4$, (B) de l'alumine (Synthétisé chimique).

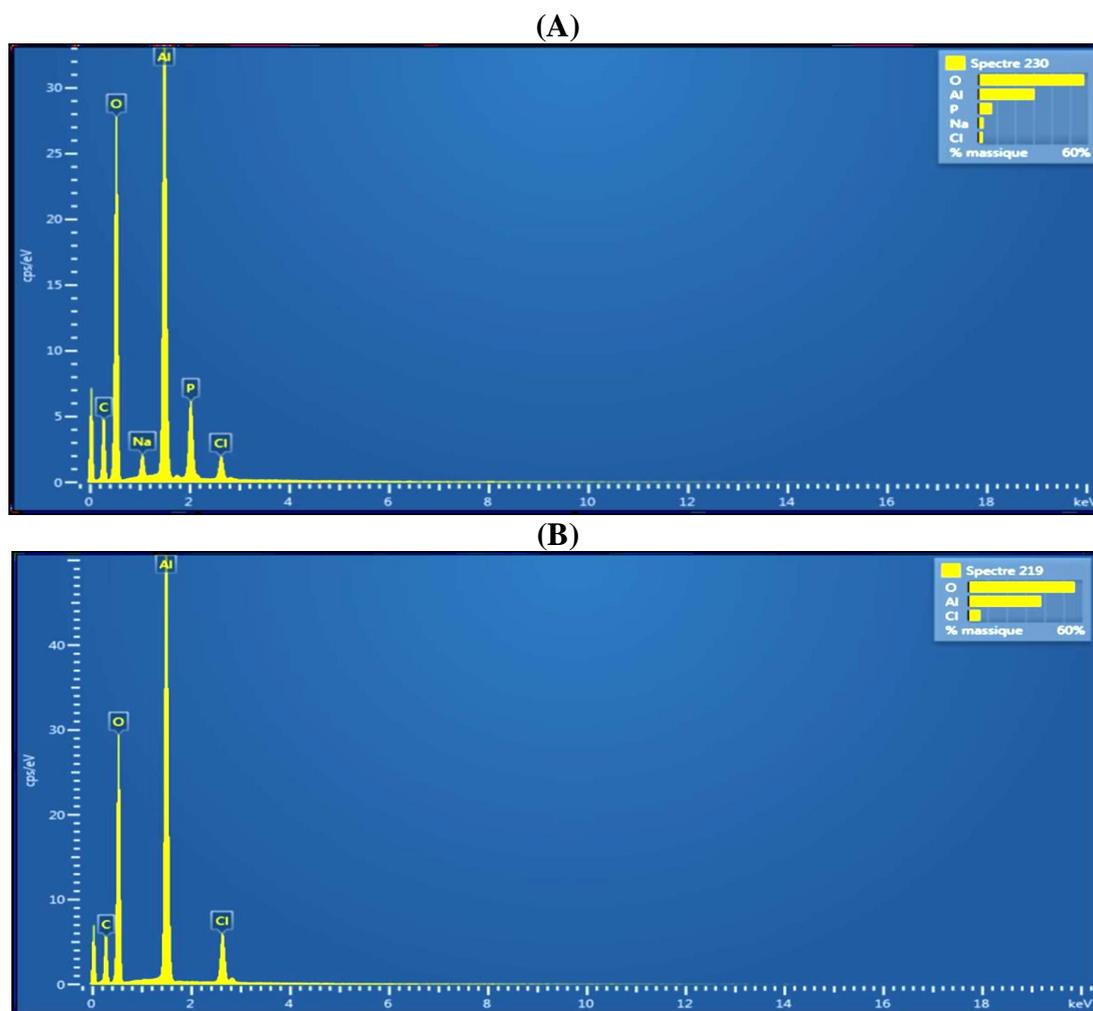
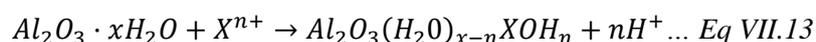
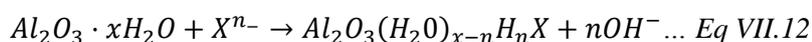


Figure VII.17:Analyse EDX : (A) l'AlPO₄, (B) de l'alumine (Synthétisé chimique).

Les micrographies des AlPO₄ et l'alumine présentées dans la figure VII-17 montrent que la structure des adsorbants est constituée de particules de l'ordre d'une centaine de nanomètres. L'agglomération des particules conduisent à la formation des particules de plus grandes tailles sans formes bien définies peut être visualisée [168]. Les particules asymétriques de ces matériaux ont des formes irrégulières avec des phases émoussées, et sont globalement rugueuses. L'analyse EDS montre la présence supplémentaire d'oxygène, d'aluminium, de phosphore, de sodium et de chlore. Ces observations mènent à la suggestion que les ions Na⁺ et le Cl⁻ sont présent dans la structure interne des solides préparés. D'après Tchomgui-Kamga et al, leur présence peut être attribuée à l'échange d'anions avec les ions hydroxydes ou de cations avec l'ion hydrogène [172] :



Où : X^{n+} présente le Na^+ et X^{n-} le Cl^-

VII.3.2 Détermination du pH de charge nulle des adsorbants

Le titrage acido-basique d'une solution de NaNO_3 0.01 M avec 0.2 g de AlPO_4 et alumine synthétisés chimiquement est utilisé pour déterminer du PCN (figure VII-18).

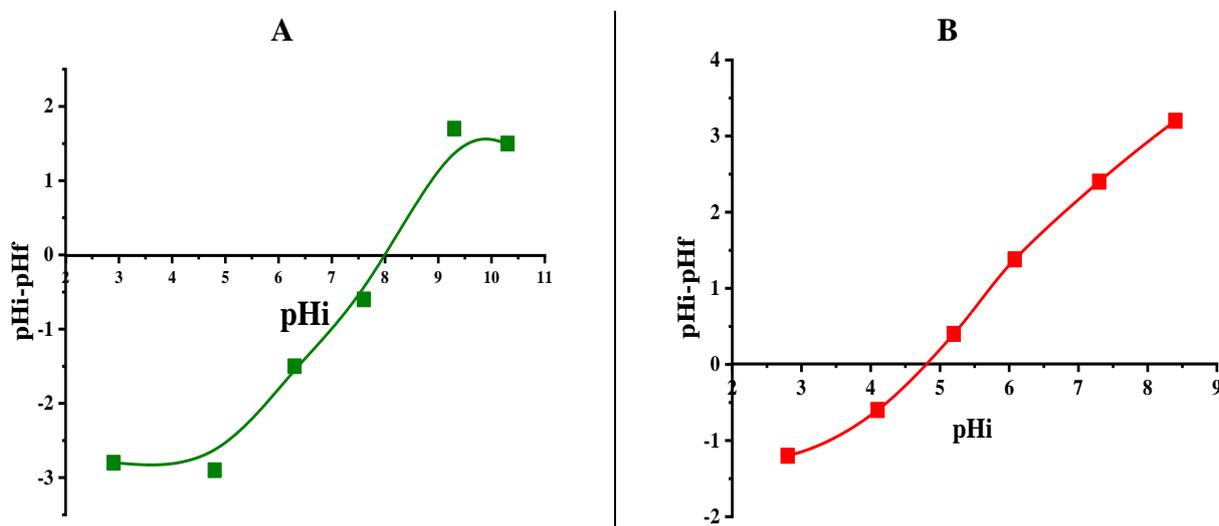


Figure VII.18: PCN de : (A) l' AlPO_4 , (B) l'alumine synthétisés chimiquement.

Le pH de charge nul a été trouvé égal à 4,85 et 8,1 pour l'alumine et l' AlPO_4 synthétisés chimiquement, respectivement.

VII.4 Elimination du clorazépatate sur les phosphates et l'alumine synthétisés chimiques et électrochimiques

VII.4.1 Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption CLZ sur les adsorbants chimiques et électrochimiques est représenté par la figure VII-19. Concéderent les phosphates comme adsorbant principale pour notre étude.

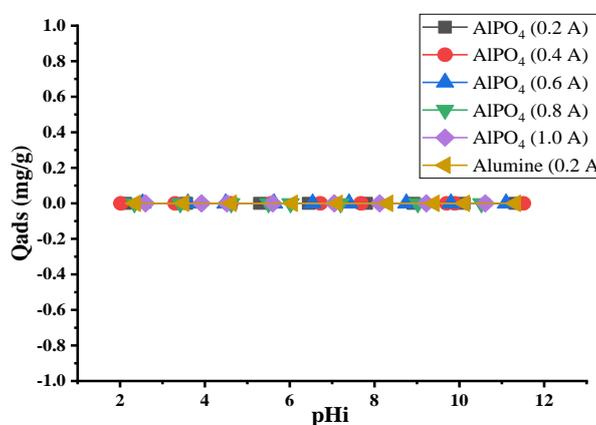


Figure VII.19: Effet du pH sur l'adsorption du CLZ par les AlPO_4 et l'alumine synthétisés électrochimiquement ($V=50$ mL, 200 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mg/L, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).

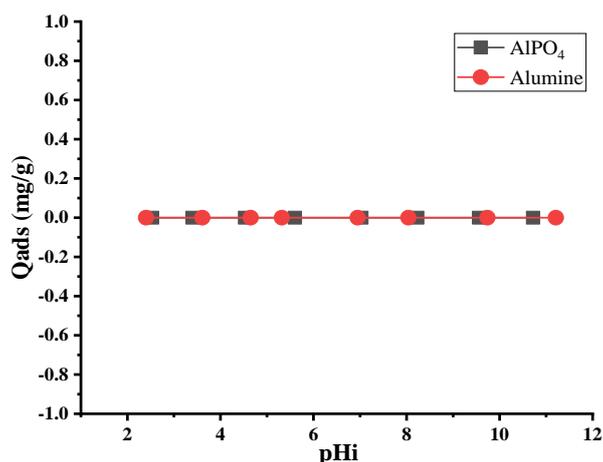


Figure VII.20: Effet de pH sur l'adsorption du CLZ par les AlPO₄ et l'alumine synthétisés chimiquement (V=50 mL, 50 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mg/L, vitesse d'agitation 250 tr / min à 22 ± 1°C).

A partir des figures VII-19 et VII-20, quel que soit le pH de la solution, le CLZ ne s'adsorbe pas sur tous les adsorbants synthétisés. On pense à travers ces résultats expérimentaux que :

- La solubilité du CLZ importante dans les solutions aqueuses, lui confère la propriété de rester dans la phase liquide (pas d'affinité).
- Probablement, on assiste à une adsorption physique (physisorption), mettant en jeu des forces spécifiques faibles « forces de van der Waals ».
- La possibilité d'une désorption rapide après centrifugation, car ce type d'adsorption est réversible par des changements de température ou de pression.
- Le diamètre des pores de l'adsorbant est inférieur à la taille de la molécule.

VII.4.2 Effet de l'électrolyte à différents pH

Pour voir l'influence de l'électrolyte sur l'adsorption du CLZ, des essais d'adsorption ont été réalisés en présence de deux électrolytes (NaCl et K₂CO₃) à différentes concentrations (0.01 et 0.3 M) et dans une solution de pH allant de 2.51 jusqu'à 10.68 (figure VII-21), sachant que ces électrolytes représentent des stabilisants du CLZ [275]. L'ajout d'un sel contribue à l'effet de relargage (salting out effect) avec des interactions électrostatiques et de l'effet hydrophobicité (les forces dispersives). En principe, la présence d'un électrolyte diminue la solubilité de l'adsorbant, ce qui facilite sa diffusion vers la surface du solide donc augmente la capacité d'adsorption [276].

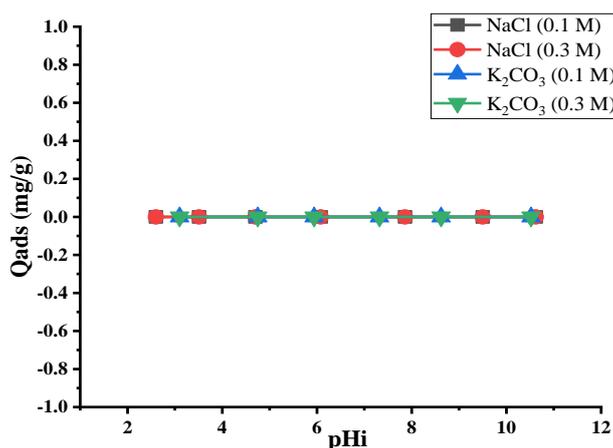


Figure VII.21: Effet de l'électrolyte sur l'adsorption de CLZ sur les phosphates et les aluminés ($V=50$ mL, 200 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mg/L, vitesse d'agitation 250 tr/min à $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$).

D'après la figure VII-21, le taux de rétention de CLZ avec tous les adsorbants à différentes concentrations de NaCl et K₂CO₃ est similaire et ne présente aucune adsorption. Cette étude a été réalisée à différents pH et on s'attendait à trouver des résultats à pH inférieur aux pH de charge nulle (<5.6) qui donne une charge positive pour tous les adsorbants alors les résultats apparaissent négatifs. (Probablement ce résultat est dû à la taille des pores qui ne permet le passage du CLZ). En revanche, le CLZ est chargé négativement, ce qui augmente la compétition d'adsorption avec les Cl⁻ et les CO₃²⁻.

VII.5 Elimination du clorazépatate durant la synthèse des adsorbants (Electrocoagulation)

Dans une solution de NaCl 0.1 M, l'électrolyse de 25 mg/L de CLZ a été réalisée à 22°C dans une durée de 90 mn avec un courant d'électrolyse de 0.2 à un pH 6.5 (pH de la solution 6.5). Avec l'augmentation de la durée de l'électrolyse, la quantité de Al³⁺ électrogénérée augmente, ce qui entraîne l'augmentation de la quantité des floccs formés (monomères et polymères insolubles d'hydroxyde d'aluminium pour la solution de NaCl et le phosphate d'aluminium (NaCl et (H₂KPO₄, K₂HPO₄)). Par ailleurs, le polluant est en contact avec une masse de floccs évolutive avec le temps de séjours. En suivant l'évolution de la concentration du CLZ au cours du procédé d'électrocoagulation. Nous constatons que l'allure des courbes présente un comportement similaire avec son adsorption par les coagulants déjà électrogénérés.

VII.5.1 Effet du pH

Dans le procédé d'électrocoagulation, le pH est un paramètre clé influençant les performances et détermine les caractéristiques ioniques des hydroxydes métalliques électrogénérés et des molécules présentes en solution. Donc, il influence de manière directe le mécanisme d'élimination du polluant. Afin d'étudier l'effet de pH sur la rétention du CLZ lors

de l'électrolyse. Une solution de NaCl 0.1M a été ajusté à un pH initiale acide de 1.5 et une autre à pH = 9 par l'ajout de HCl ou NaOH, pour le cas des phosphates d'aluminium deux solution tampon ont été préparé pH = (2.3 et 9) en modifiant la concentration de la base (K_2HPO_4). La figure représente l'effet du pH sur l'élimination du CLZ.

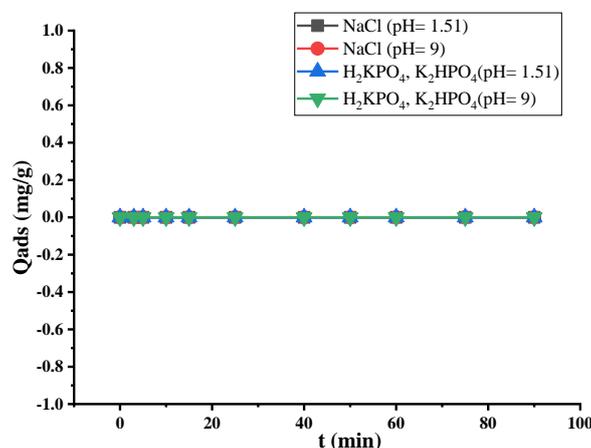


Figure VII.22: Effet de pH initial de la solution sur l'évolution du taux de l'élimination du CLZ au cours du temps d'électrolyse du NaCl et (H_2KPO_4 , K_2HPO_4), ($I = 0.2 A$, concentration de CLZ = 25 mg/L).

Comme l'illustre la figure VII-22, quel que soit le pH de la solution d'électrolyse, le CLZ ne présente pas d'affinité vis-à-vis les adsorbants (pas adsorption) ni vis-à-vis les électrodes (électrolyse). Ces résultats sont similaires à ceux obtenu lors des essais d'adsorption de ce polluant avec les adsorbants synthétisés chimiquement et électrochimiquement, confirmant aussi que le CLZ ne s'électrolyse pas.

VII.6 Comportement électrochimique et électrolyse du clorazépatate

Une étude de voltamétrie cyclique du clorazépatate a été réalisée dans une cellule électrochimique (figure VII-23), afin de déterminer sa réponse électrochimique (électro-activité). Nous pensons que cette étude peut nous donner une idée si le CLZ est éliminé pendant l'électrolyse. L'étude a été réalisée dans un milieu organique (acétonitrile, $LiClO_4$ 0.1 M) barboté avec le N_2 à différentes concentrations du CLZ (20, 40 et 60) mg/L sur une électrode de travail de carbone vitreux, une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence ECS. Un balayage de potentiel a été effectué entre -1000 et 1000 mV. Les voltamogrammes enregistrés présentent un pic de réduction à -800 mV/ECS et un autre d'oxydation à -200 mV/ECS, le balayage est effectué à partir de 0.00 mV à -1000 puis en retour jusqu'à 1000 mV (figureVII.24). Ce résultat montre bien que le CLZ peut être analysé par voie électrochimique.

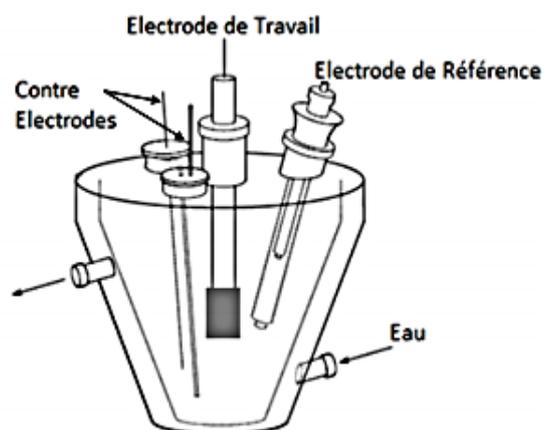


Figure VII.23: Dispositif expérimental de la cellule électrochimique.

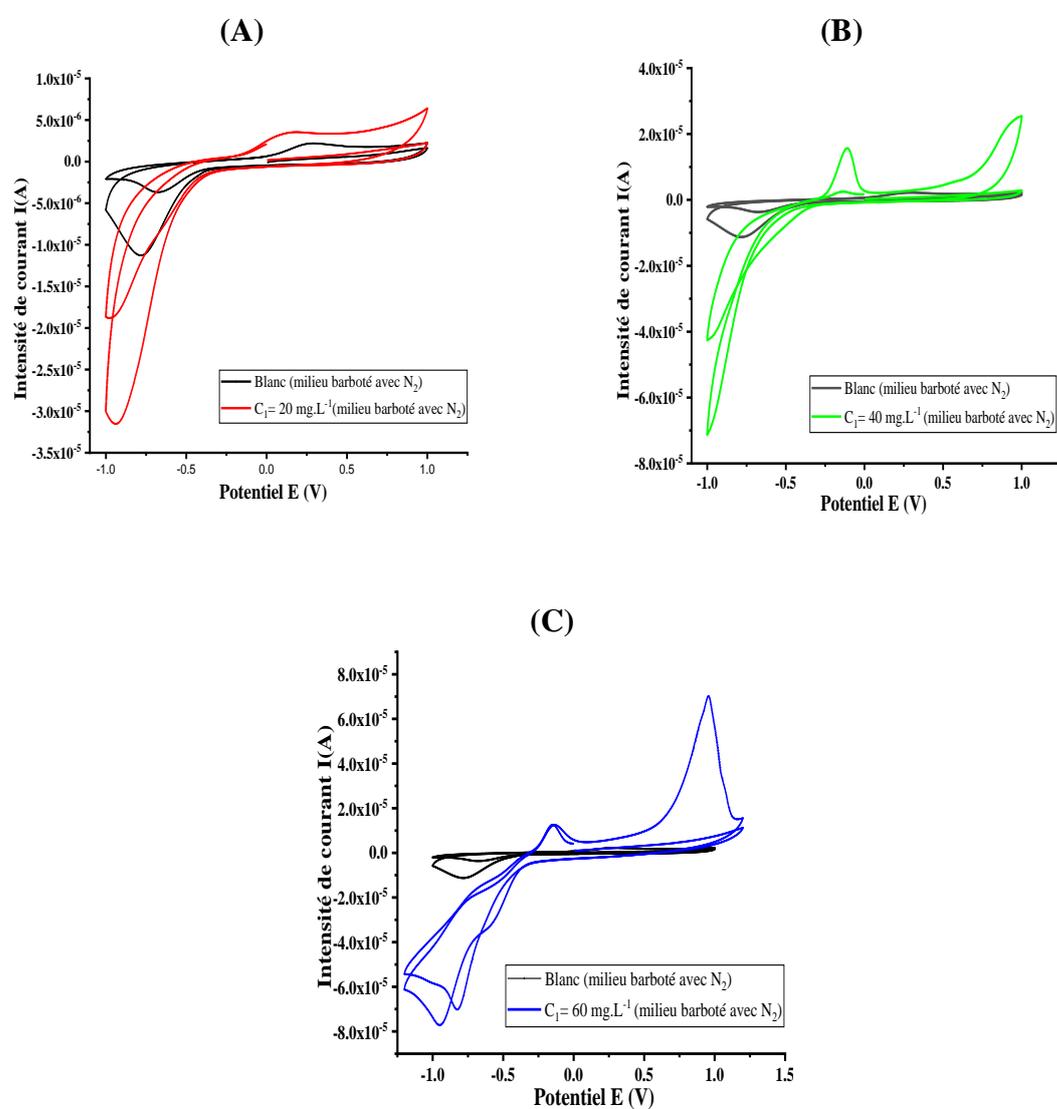


Figure VII.24: Voltampérogramme du CLZ dans l'acétonitrile (LiClO_4 0.1 M) à différentes concentrations, (A= 20, B=40, C=60 mg/L), $v_b = 150$ mV/s, sur une électrode de carbone vitreux et une plage de potentiel (+1000, -1000 mV).

Les voltamogrammes enregistrés à 60 mg/L du CLZ montrent un pic de réduction i_{pc} avec une intensité $i_{pc} = -7.0 \cdot 10^{-5}$ A de courant et un pic d'oxydation avec $i_{pa} = -1.2 \cdot 10^{-5}$ A. Le pic anodique n'a été observé qu'après le pic cathodique cela implique que le CLZ a été réduit et le produit de réduction est oxydé (premier cycle) néanmoins le deuxième cycle prouve que le produit d'oxydation n'est plus réductible par l'absence du pic de réduction (pas de CLZ).

L'électrolyse du CLZ a été lancée dans la même cellule électrochimique à un potentiel de -800 mV pendant une heure. Le voltamogramme réalisé à la fin d'électrolyse est semblable à celui obtenu à 20 mg/L et on assiste à la disparition de pic d'oxydation et de réduction par rapport au voltamogramme du CLZ (60 mg/L) (figure VII.24), soit que le CLZ a été totalement électrolyté soit qu'il s'agit d'une faible quantité non analysable avec la voltamétrie (figure VII.25).

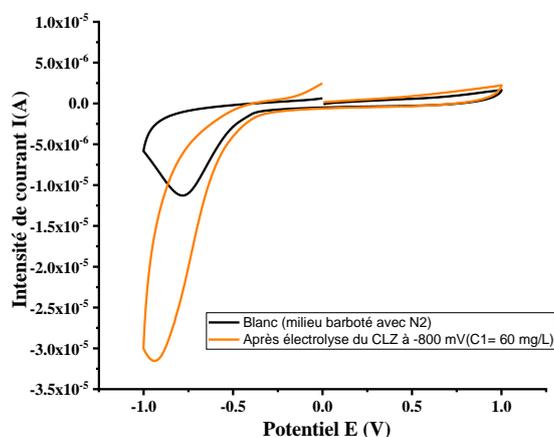


Figure VII.25: Voltampérogramme du CLZ dans l'acétonitrile ($LiClO_4$ 0.1 M) ($C = 60$ mg/L, $vb = 150$ mV/s, sur une électrode de carbone vitreux et une plage de potentiel (+1000, -1000 mV).

Le spectre UV-vis tracé de la solution d'électrolyse présente une bande d'absorption à 246 nm avec disparition de la bande d'absorption du CLZ observée à 230 nm (figure VII.26) impliquant la transformation du CLZ vers un autre composé confirmé par l'analyse spectrométrie de masse (tableau VII.11) avec une masse de $m/z = 165$ alors que celle de témoin (CLZ) $m/z = 350$.

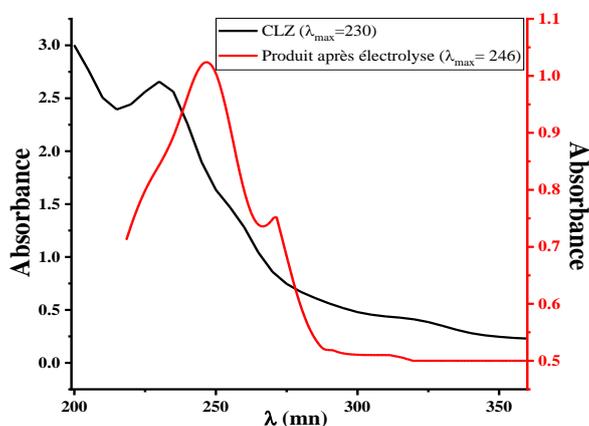
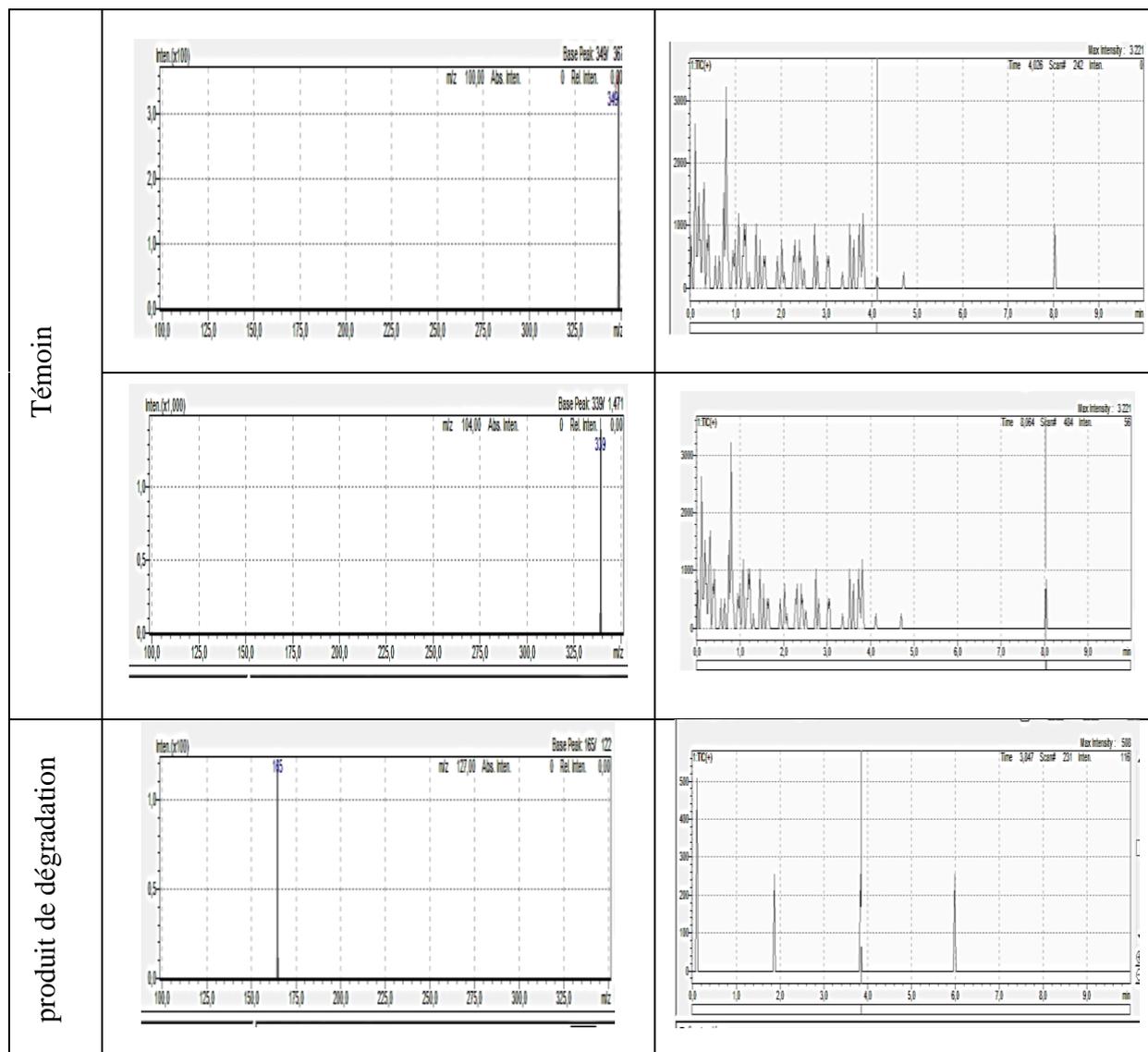


Figure VII.26: Spectre UV-vis de la solution du CLZ après électrolyse.

Tableau VII.11: Analyse spectrométrie de masse du CLZ et le produit résultant de sa réduction par voie électrochimique.



VII.7 Elimination du clorzépaté sur la maghnite

L'argile utilisée dans ce travail, est une maghnite sodique de couleur jaunâtre. Prélevée de gisement Hammam Boughara situé sur la rive de de Tafna (au Sud Est de la ville de Maghnia). Nous avons testé cette argile à l'état brute pour l'élimination du clorzépaté à partir des solutions aqueuses synthétiques. Les principales caractéristiques physico-chimiques de cette maghnite à l'état brut ainsi que sa composition chimique sont déterminés par le laboratoire l'ENOF de (Entreprise National de produit Miniers non-Ferreux) Mostaganem. Ces données sont indiquées dans le tableau VII.12. La méthode de BM n'a pas été utilisé dans notre cas pour la détermination de la surface spécifique de la maghnite étant donné que la surface est déjà connue.

Tableau VII.12: Caractéristiques physico-chimique de la maghnite de Maghnia [277].

Maghnite	Surface spécifique (m ² /g)	Poids spécifique (g/cm ³)	Capacité d'échange (mék/100g)	Cations échangeables				
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Total
Maghnia	80	2.645	95	30.6	12.8	36.2	9.5	89.1

Tableau VII.13: Compositions chimiques de la maghnite de Maghnia [277].

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Pourcentage %	58.61	21.18	2.22	1.23	5.33	1.5	1.05

A partir de tableau VII.13, les oxydes prédominants dans la structure de cette maghnite sont la silice et l'alumine (SiO₂ et Al₂O₃). La structure de cette argile correspond à deux couches siliceuses avec une couche alumineuse (connu par argile 2/1). Il est à noter que la teneur en silice est importante (85.61 %), et par conséquent le rapport SiO₂ / Al₂O₃ égale à 2.77. Ceci est en accord avec autres travaux [278].

VII.7.1 Caractérisation spectrale de la maghnite

Plusieurs méthodes physicochimiques ont été utilisées pour identifier des propriétés structurales et texturales de la maghnite (MEB, DRX et IRTF).

Le diffractogramme de la maghnite à l'état brute est représenté par la figure VII.27. Le spectre DRX obtenu montre que l'argile est bien cristalline et les pics sont étroits et rectilignes elle présente un pic caractéristique correspond à un ongle $2\theta = 6,94$ est la signature d'un espacement inter-lamellaire $12,71 \text{ \AA}$. La présence d'une quantité importante de montmorillonite (M) est mise en évidence par l'apparition d'une série de pics intenses $2\theta = (20.01, 34, 54.2, 62)$. D'autres phases cristallines telles que le quartz (Q) ($d = 4.25$; $d = 3.24$, $d = 1.82$; $d = 1.54 \text{ \AA}$), le feldspath (F) ($d = 3.17 \text{ \AA}$) et la cristobalite (C) ont été observées. Le spectre théorique a été calculé pour valider ces résultats et il présente un bon accord avec celui de l'expérimental.

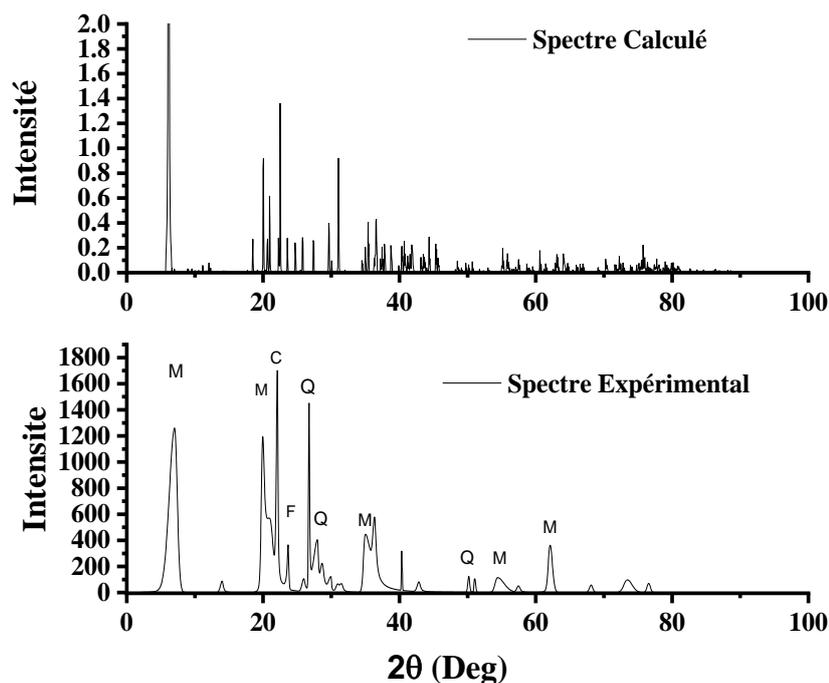
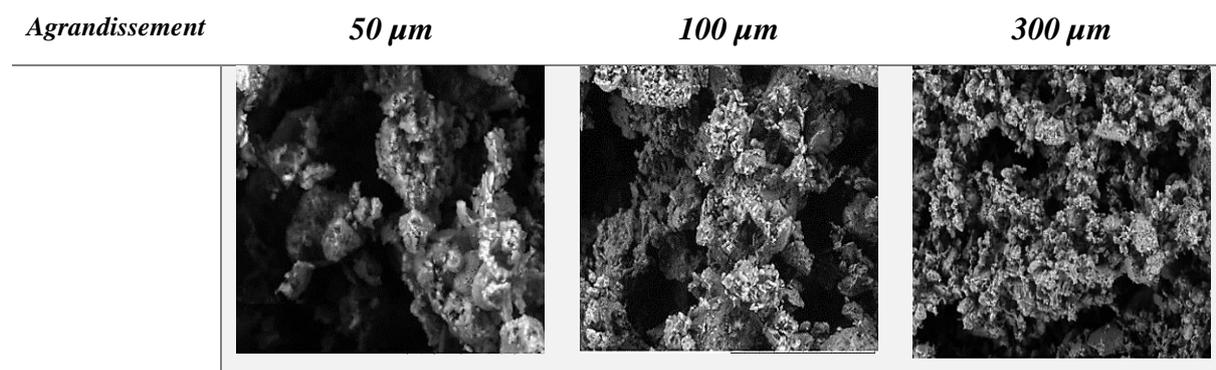


Figure VII.27: Diffractogramme DRX de la maghnite de Maghnite.

Les microphotographies MEB à différents grossissements sont regroupées dans le tableau VII.14. Il est évident que le matériau est formé par des agglomérats cohésifs micrométriques. Une micrographie à plus grand agrandissement de la même structure permet d'observer les plus petites particules formées par des plaques séparées, qui se conglomèrent en particules plus grosses.

Tableau VII.14: Observation au MEB de la structure de la maghnite avec des agrandissements.



L'analyse du spectre IR de la maghnite nous a permis de distinguer les principales bandes d'absorption de différents groupes fonctionnels de la maghnite ainsi que de confirmer l'adsorption du CLZ sur la maghnite. Les spectres IRTF avant et après (figure VII-28) adsorption du CLZ sur la maghnite montrent une bande intense à 3630 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation du groupe hydroxyle structural (AlOH , AlMgOH), tandis que la bande

large à 3422 cm^{-1} est attribuée à l'eau adsorbée liée à l'hydrogène. Les bandes d'élongation Si-O et Si-O-Si sont situées vers 1116 , 1043 et 998 cm^{-1} . La bande à 846 cm^{-1} est attribuée aux déformations de AlMgOH . La bande à 628 cm^{-1} est une vibration de flexion et / ou d'élongation de Al-OH ou Si-O. Une bande à 467 cm^{-1} correspond à Si-O-Al et Si-O-Mg couplés à une vibration OH et à une vibration de flexion Si-O.

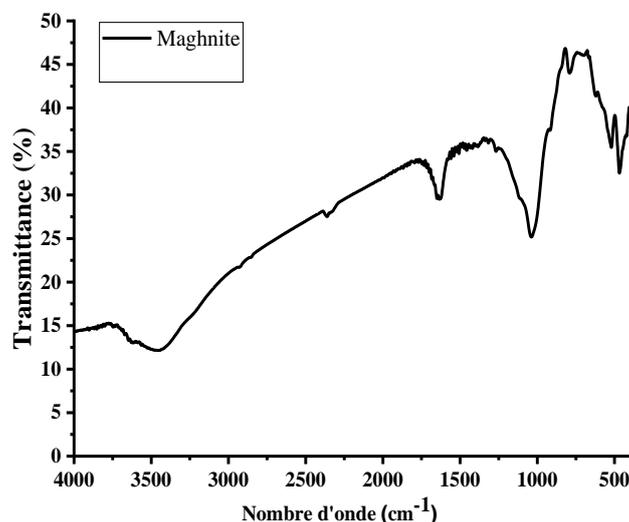


Figure VII.28: Spectre Infrarouge (IRTF) de la maghnite

VII.7.2 Détermination du pH de charge nulle de la maghnite

Pour la détermination du pH de charge nulle (PCN) de la maghnite. Des solutions de NaNO_3 0.01 M mise en contact avec 50 mg ont été utilisées (figure VII-29).

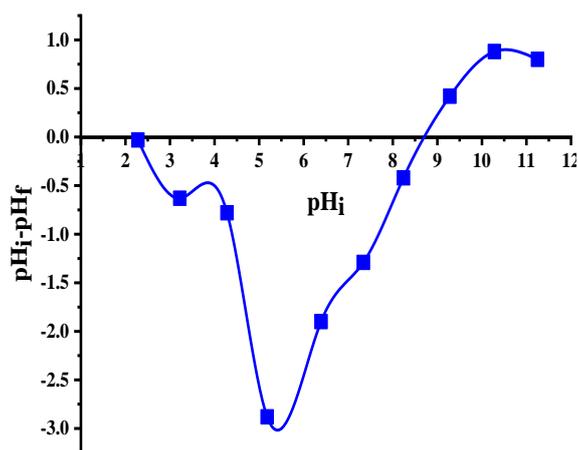


Figure VII.29: Détermination de PCN de la maghnite.

D'après la courbe $(\text{pH}_i - \text{pH}_f) = f(\text{pH}_i)$, le PCN de la maghnite est à $\text{pH} = 8.2 \pm 0.4$. Lorsque le pH de la solution est inférieur au PCN, la surface de la maghnite est chargée

positivement (la surface est attractrice des charges négatives) et à pH supérieur au PCN, l'argile est chargée négativement (la surface est attractrice de charges positives).

VII.7.3 Etude de l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption du CLZ sur la maghnite

Il existe de nombreux facteurs influençant l'adsorption du CLZ, parmi lesquels nous citons le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du CLZ, le temps de contact et la température. L'optimisation de ces conditions aidera beaucoup à déterminer les meilleures conditions de l'adsorption qui vont, considérablement, aider dans le développement d'un procédé de traitement du clorazépatate à l'échelle industrielle. Dans cette étude, les paramètres les plus importants influençant l'adsorption ont été étudiés.

VII.7.3.1 Effet du pH sur l'adsorption du CLZ

L'effet du pH sur l'adsorption du CLZ a été étudié dans des suspensions de 50 mg de maghnite. Les résultats présentés par la figure VII.30, indiquent que le pH a une influence considérable sur l'évolution de l'adsorption. L'adsorption de CLZ par la maghnite est favorable à des pH acides avec un pourcentage d'élimination de 56,69% à pH = 4.6. Pour des valeurs de pH supérieures à 4.6, l'efficacité d'élimination de l'adsorbant était pratiquement nulle. Il a été observé qu'à des pH inférieurs à 4.6, λ_{\max} de CLZ passe à 240 avec la disparition totale de la première bande à 230, en raison de l'instabilité de ce composé en milieu acide [275]. L'efficacité de l'adsorption du CLZ sur la maghnite dans l'intervalle du pH (5–10.5) est défavorable. D'une manière générale, le pH affecte la charge superficielle de l'adsorbant, le degré d'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbant et le mécanisme de l'adsorption. Lorsque le pH de la solution est supérieur au pKa du CLZ (pKa = 3,5 [275]), la forme ionisée du clorazépatate est élevée et elle augmente en augmentant le pH (c'est-à-dire que la concentration de molécules CLZ chargées négativement augmente à des pH plus élevés). Simultanément, lorsque le pH de la solution est inférieur au PCN (8.2), l'adsorbant est chargé positivement (SiOH_2^+) ($\text{SiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SiOH}_2^+ + \text{OH}^-$), tandis que la molécule CLZ est chargée négativement en raison de la présence de deux groupes O⁻. Par conséquent, l'adsorption de CLZ à pH acide (supérieur à 3,5) peut être attribuée à des interactions électrostatiques attractives du CLZ et la surface de la maghnite suivant cette réaction :



Enfin, pour un pH supérieur à 8.2, l'adsorption du CLZ est fortement défavorisée en raison des répulsions électrostatiques entre les charges superficielles du CLZ et du l'argile

$\text{SiOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}_2\text{O}$, (répulsion négatif-négatif). Pour le reste de l'étude de l'adsorption de CLZ sur la magnérite, des solutions ajustées à $\text{pH} = 4.6$ ont été adoptées.

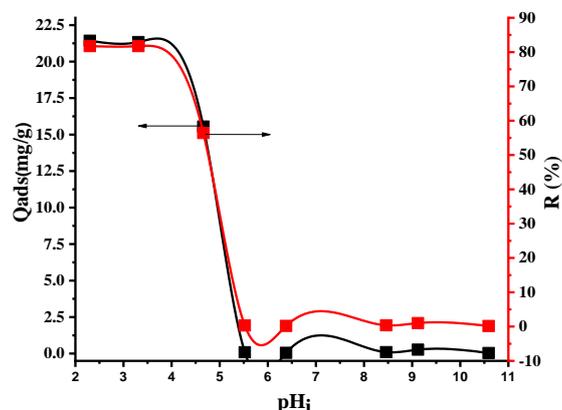


Figure VII.30 : Effet du pH sur l'adsorption du CLZ sur la magnérite ($V=50 \text{ mL}$, 50 mg de magnérite, $C_i=25 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4.6$, vitesse d'agitation 250 tr/min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).

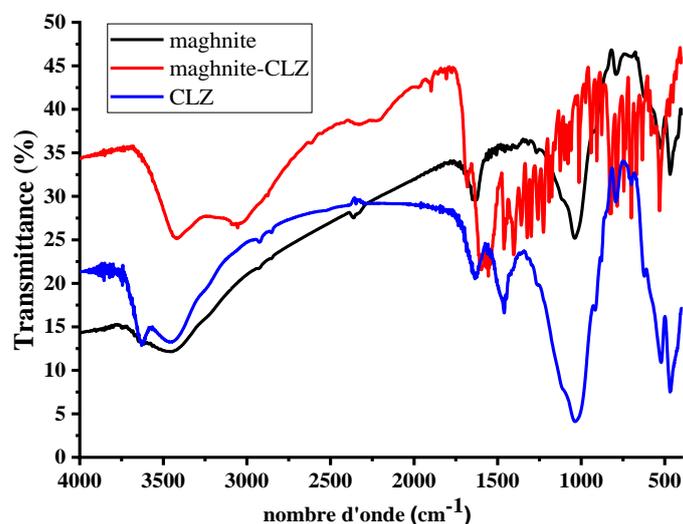


Figure VII.31: Spectre Infrarouge (IRTF) de la magnérite et le CLZ avant et après adsorption.

Le spectre IRTF (figure VII.31) de la magnérite après adsorption du CLZ montre que de nouvelles bandes liées au CLZ apparaissent, en particulier dans la gamme $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre CLZ montre une bande de l'hydroxyle à 3530 cm^{-1} . La bande à 1610 cm^{-1} est attribuée aux modes d'étirement squelettique de cycle aromatique. Le groupe amine est caractérisé par la bande à 1580 cm^{-1} . Une bande d'élongation à 1560 cm^{-1} attribuée à la fonction $\text{C}=\text{O}$ (carboxyle).

VII.7.3.2 Effet de la dose de la magnérite

Afin d'évaluer l'effet de la quantité de l'adsorbant sur la capacité de rétention du CLZ, différentes doses de magnérite, variant de 0.01 à 0.08 mg ont été utilisées en maintenant les autres paramètres constants (figure VII-32).

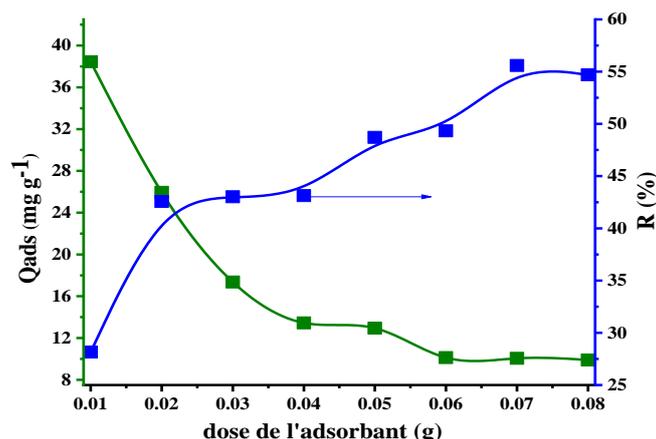


Figure VII.32: Effet de la dose de la maghnite sur l'adsorption du CLZ (V=50 mL, pH=4.6, Ci=25 mg/L, vitesse d'agitation 250 tr/min à 22 ± 1°C).

A partir de la figure VII-32, l'augmentation de la dose de la maghnite de 10 à 80 mg entrainant une élévation du pourcentage d'élimination du CLZ de 28,16 à 55,68%. Ceci est attribué au nombre élevé des sites actifs sur la surface de la maghnite qui favorisent l'adsorption. Cependant, la capacité d'adsorption décroît avec l'augmentation de la quantité de la maghnite. Ce comportement peut être expliqué par la formation d'agrégats des particules de la maghnite à une dose plus élevée, ce qui entraîne une diminution de la surface libre disponible pour l'absorption [279].

VII.7.3.3 Cinétique de l'adsorption du CLZ à différentes concentrations initiales

L'étude de l'effet du temps de contact a été réalisée à différentes concentrations initiales en adsorbat de 6.25, 12.5, 25 et 50 mg/L. Les cinétiques d'adsorption sont effectuées tout en maintenant les autres paramètres constants (figure VII-33).

La quantité adsorbée du CLZ augmente avec le temps et l'état d'équilibre est atteint après 90 minutes pour toutes les valeurs de concentration initiales utilisées. Cette quantité a augmentée rapidement au cours des 20 premières minutes, lié au nombre élevé de sites vacants disponibles à la surface de l'adsorbant ce qui augmente la vitesse de diffusion du CLZ. Le processus d'adsorption continue lentement jusqu'à l'état d'équilibre du probablement à la saturation des sites de surface libre et l'apparition de fortes forces de répulsion entre les molécules d'adsorbat (adsorbat-adsorbat) sur le solide qui a conduit à une diminution de taux de diffusion de CLZ dans les pores.

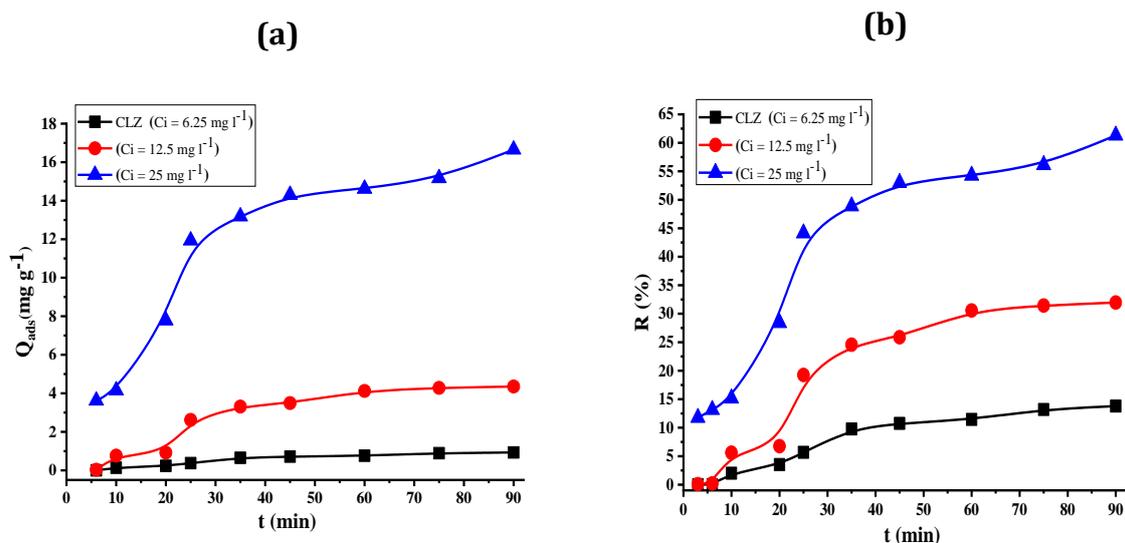


Figure VII.33: Cinétique d'adsorption du CLZ sur la magnite à différentes concentration initiale ($V=50$ mL, $pH = 4.6$, 50 mg de magnite, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ C$) : (a) Quantité adsorbée, (b) Pourcentage d'élimination%.

La figure VII-34 montre également qu'une augmentation de la concentration initiale en CLZ entraîne une augmentation de la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant. Ceci peut être attribué à une augmentation du gradient de la concentration initiale de l'adsorbant qui favorise le transfert de molécule de CLZ de la solution vers les sites actifs de la magnite.

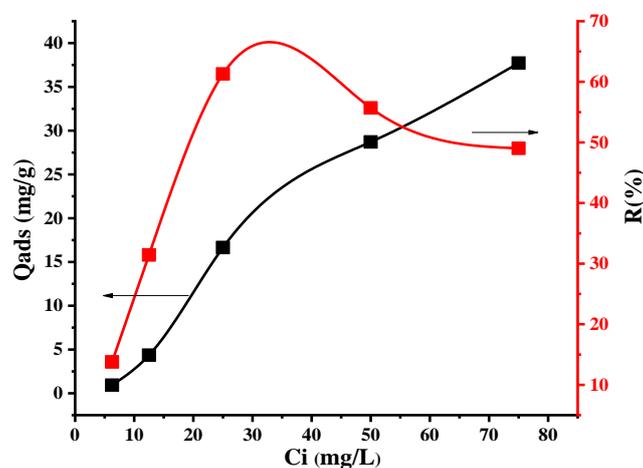


Figure VII.34: Effet de la concentration initiale du CLZ ($V=50$ mL, $pH = 4.6$, 50 mg de magnite, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ C$).

VII.7.3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur la magnite

Afin d'étudier les aspects cinétiques de l'adsorption du CLZ sur la magnite et déterminer ainsi le mécanisme d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse, deux modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-first ordre

[280] et le modèle pseudo-second ordre [249] ont été utilisées pour modéliser les données expérimentales.

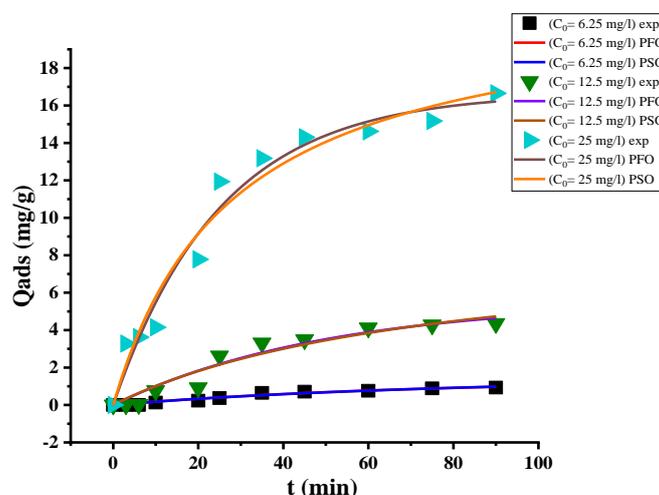


Figure VII.35: Modélisations de la cinétique d'adsorption du CLZ sur la magnétite ($V=50\text{ mL}$, $\text{pH} = 4.6$, 50 mg de magnétite, vitesse d'agitation 250 tr/min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).

Tableau VII.15: Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur la magnétite à différentes concentrations initiales.

Paramètre	Concentration initiale du CLZ		
	$C_0=6.25\text{mg/l}$	$C_0=12.5\text{mg/l}$	$C_0=25\text{mg/l}$
$q_{e,exp}\text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.93	4.35	16.65
Pseudo-first order (PFO)			
	$C_0=6.25\text{mg/l}$	$C_0=12.5\text{mg/l}$	$C_0=25\text{mg/l}$
$q_e\text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1.3412 ± 0.3104	5.5783 ± 1.0994	16.6746 ± 0.9106
$k_1\text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.0143 ± 0.0052	0.0199 ± 0.0072	0.0398 ± 0.0058
MSE	0.0064	0.2469	1.1399
RMSE	0.0801	0.4970	1.0677
R²	0.96295	0.94146	0.97373
SSE	0.0513	1.9755	9.1190
Pseudo-second order (PSO)			
	$C_0=6.25\text{mg/l}$	$C_0=12.5\text{mg/l}$	$C_0=25\text{mg/l}$
$q_e\text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	2.2337 ± 0.7264	8.7689 ± 2.6523	21.8923 ± 2.0137
$k_2\text{ (g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$	0.0039 ± 0.0032	0.0014 ± 0.0012	0.0016 ± 0.0005
MSE	0.0068	0.2684	1.3431
RMSE	0.5180	0.5181	1.1589
R²	0.96063	0.93637	0.96904
SSE	0.0826	2.1472	10.7451

Les paramètres cinétiques correspondants k_1 , k_2 et q_e avec les coefficients R^2 et RMSE (le paramètre statistique qui décrit l'étendue des différences entre les données expérimentales

et les prédictions du modèle) sont rapportés dans le tableau VII.15. La figure VII-35 présente une comparaison entre les données expérimentales et les profils théoriques d'adsorption dynamique prédits par les modèles PPO et PSO. Le modèle de la cinétique d'adsorption de PPO présente des valeurs de R^2 (0,96295 et 0,9737) plus importantes et des valeurs de RMSE moins importantes que celles obtenues par le modèle de PSO indiquent que le modèle de la cinétique de PPO s'adapte mieux aux données expérimentales. Le modèle PPO donne également des valeurs de q_e très proche de celles déterminées expérimentalement, par rapport aux valeurs obtenues à partir du modèle PSO. Le processus suivant ce modèle est irréversible et d'ordre 1. La constante de vitesse k_1 directement proportionnelle à la C_0 , il passe de 0,0143 ($C_0=6.25$ mg/L) à 0,0398 min^{-1} ($C_0= 25$ mg/L), donc 2,8 fois supérieure. Ces résultats confirment l'affinité importante du CLZ vis-à-vis la magnite à des concentrations plus élevées.

VII.7.3.5 Etude de l'effet de la température

En générale, la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique et chimique. D'après la figure VII-36, la diminution de la température favorise l'élimination du CLZ sur la magnite. Ce résultat prouve que l'adsorption est endothermique. Pour confirmer ces résultats une étude thermodynamique est nécessaire avec la détermination de quelques paramètres thermodynamiques qui sera entamer plus tard.

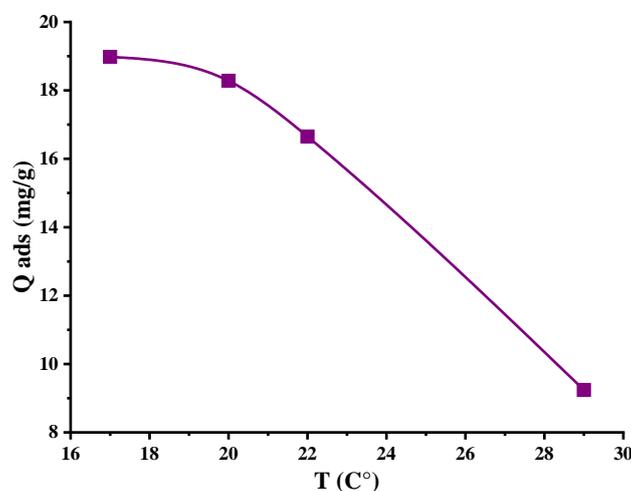


Figure VII.36 : Effet de la température sur l'adsorption du CLZ sur la magnite ($C_i= 25$ mg/L, $V=50$ mL, $pH = 4.6$, 50 mg de magnite, vitesse d'agitation 250 tr/min).

VII.7.3.6 Etude thermodynamique

L'analyse thermodynamique des résultats fournit des informations sur le processus de l'adsorption. Les paramètres d'adsorption thermodynamique tels que la variation de l'enthalpie ΔH° , de l'entropie ΔS° et de l'énergie libre ΔG° ont été déterminés en traçant $\ln K_0=f(1/T)$ (figure VII.37) et les résultats sont regroupés dans le tableau VII.16.

L'énergie libre de Gibbs ΔG° peut être calculée pour chaque température à partir de la relation (Eq VI.4).

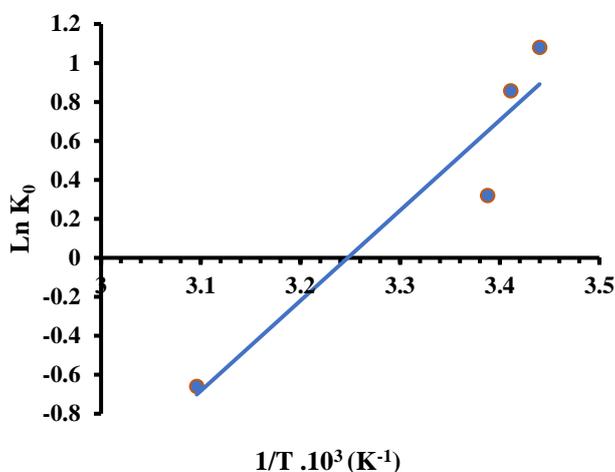


Figure VII.37: Représentation linéaire de $\ln k_0$ en fonction de $1/T$.

Tableau VII.16: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CLZ par la magnérite.

ΔG° (kJ/mol)	290.15	2.6052
	293.15	2.0887
	295.15	0.7852
	302.15	-1.6579
ΔH° (kJ/mol)	38.4929	
ΔS° (J/mol.K)	-125.0067	

Le tracé $\ln K_0$ en fonction de $1/T$ (figure VII-37) présente une variation linéaire. D'après les résultats du tableau VII.16, ΔH° est positif impliquant que l'élimination du CLZ sur la magnérite est endothermique et l'adsorption est chimique ($\Delta H^\circ > 20 \text{ kJ/mol}$ [278]). Les valeurs positives de ΔG° indiquent que le processus d'élimination est spontané. La valeur de ΔS° négatif décrit le désordre du CLZ dans la phase adsorbée.

VII.7.3.7 Isothermes d'adsorption et modélisation du CLZ sur la magnérite

La modélisation mathématique des données expérimentales a été réalisée en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Sips. Les régressions non linéaires ont été appliquées pour chaque modèle. Les résultats de la modélisation et les paramètres obtenus (q_{mL} , k_L , k_F , n_F , β_S , k_S , a_S et n_S) sont regroupés dans le tableau VII.17.

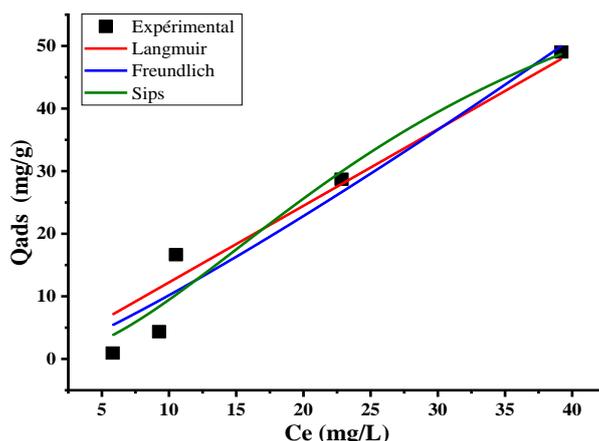


Figure VII.38: Isothermes d'adsorption du CLZ sur magnite (masse d'adsorbant = 50 mg, pH 4.6, v = 50 ml).

Tableau VII.17: Paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption du CLZ sur la magnite

Langmuir		Freundlich		Sips	
$q_{mL} (mg/g)$	4468.19±159155.98	$K_f (mg/g(L/mg)^{1/n})$	0.6970±0.550	$k_S (mg/g)$	0.16048±0.41
$k_L (L/mg)$	0.00027±0.0099	n_F	0.8586±0.167	$a_S (L/mg)$	0.00207±0.52
				n_S	1.82679±1.02
MSE	34.719	MSE	28.064	MSE	33.467
RMSE	5.892	RMSE	5.298	RMSE	5.785
R ²	0.93302	R ²	0.95649	R ²	0.94527
SCE	104.157	SSE	84.193	SSE	66.934

L'isotherme d'adsorption de CLZ sur la magnite est de type I selon IUPAC et de type L selon Giles (figure VII.38). D'après le tableau VII.17, les valeurs de R² et du RMSE montrent que le modèle de Freundlich ajuste mieux les résultats expérimentales, impliquant que l'adsorption du CLZ sur la magnite est hétérogène. Ce modèle fait l'hypothèse que la distribution de l'énergie des sites d'adsorption décroît exponentiellement. La valeur de n_F obtenu égale à 0.858 (<1) impliquant que le processus l'adsorption du CLZ sur la magnite est chimique.

VII.7.3.8 Etude de l'influence de la température sur l'isotherme de l'adsorption

Pour confirmer l'endothermicité du processus d'adsorption du CLZ sur la magnite, l'effet de la température sur l'isotherme d'adsorption a été étudié (figure VII.39).

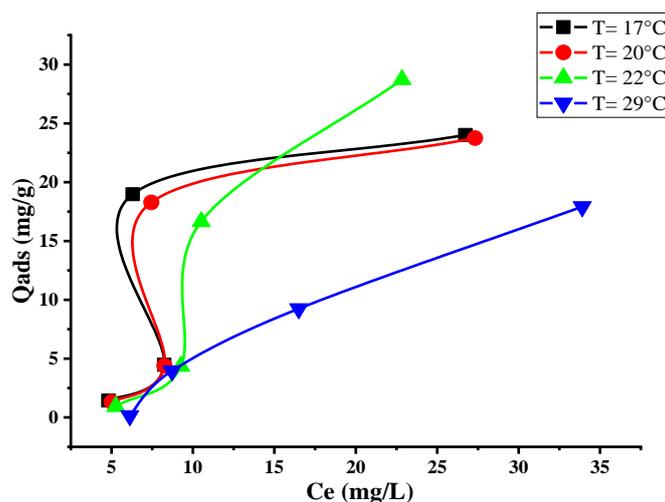


Figure VII.39 : Effet de la température sur l'isotherme d'adsorption du CLZ sur la maghnite ($C_i = 25$ mg/L, $V = 50$ mL, $pH = 4.6$, 50 mg de maghnite, vitesse d'agitation 250 tr / min).

D'après la figure VII-39, l'augmentation de la température diminue la quantité adsorbée du CLZ sur la maghnite. Ce résultat montre bien que la température influence beaucoup l'affinité du CLZ sur la maghnite.

VII.7.4 Régénération de l'adsorbant

Les adsorbants argileux présentent des avantages importants dont la grande capacité d'adsorption, le faible coût, la sélectivité et aussi la facilité d'être régénérée [281]. La régénération est une méthode économique, pour minimiser le coût de processus et aussi pour récupérer les composés extraits des solutions (en cas de régénération par désorption). L'objectif de cette partie est de voir si notre adsorbant peut être régénéré, et dans quelles conditions.

VII.7.4.1 Régénération par effet de pH

Une adsorption du CLZ a été réalisée dans une solution du CLZ (25 mg /L) avec une masse de 50 mg de la maghnite à pH 4.6 pendant 90 min sous une agitation 250 tr/ min et à température de 22 °C (les conditions optimales d'adsorption). Après centrifugation, le solide est récupéré avec une élimination du CLZ de l'ordre de 56 % (résultat déterminé au paravent). Le solide est mis dans une solution de 50 mL d'eau déminéralisé à pH 10 et au bout de quelque minute toute la quantité de l'adsorbat a été passé vers la phase liquide. Ceci confirme que le CLZ est désorbé de la maghnite à ce pH qui est défavorable à l'adsorption (résultat déjà trouvé). La poudre obtenue après cette étape est lavé séché et enfin réutilisée pour l'adsorption une nouvelle fois du CLZ, le résultat montre une élimination de 55.62 % d'adsorbat. Cette étude montre la possibilité de récupérer la maghnite et la réutilisé une nouvelle fois (recyclage) avec le même rendement et avec une simple variation du pH.

VII.7.4.2 Régénération par effet de température

Une deuxième méthode a été effectuée pour la régénération de la maghnite avec une variation de température. Une solution de 50 mL de CLZ 25 mg/L est mis en suspension avec 50 mg de maghnite à pH 4.6 et à 22 ± 0.2 °C, après 90 min d'agitation, l'élimination était de 56 %. Une augmentation de la température jusqu'à 29 ± 0.2 °C diminue la quantité adsorbée de 18.29 mg/g à 9.24 mg/g donc un rendement de 52 %. La poudre obtenue après régénération est lavée séchée et réutilisée pour une nouvelle adsorption du CLZ à 22 ± 0.2 °C avec les mêmes conditions opératoire précédente. L'élimination constaté est de l'ordre de 20.12 %, cette élimination est faible par rapport à une élimination utilisant la maghnite originale.

VII.7.4.3 Régénération par calcination

Dans cette étude, la maghnite obtenu après un processus d'élimination dans une solution de 25 mg/L de CLZ utilisant 50 mg d'adsorbant (conditions optimales d'adsorption) est séché à 105 °C pendant 6 h puis calciné à 600 °C. L'adsorbant obtenu de couleur grisâtre est utilisé pour une nouvelle adsorption du CLZ dans les mêmes conditions et les résultats montrent que la capacité d'adsorption du CLZ sur la maghnite calciné est très faible voire nulle.

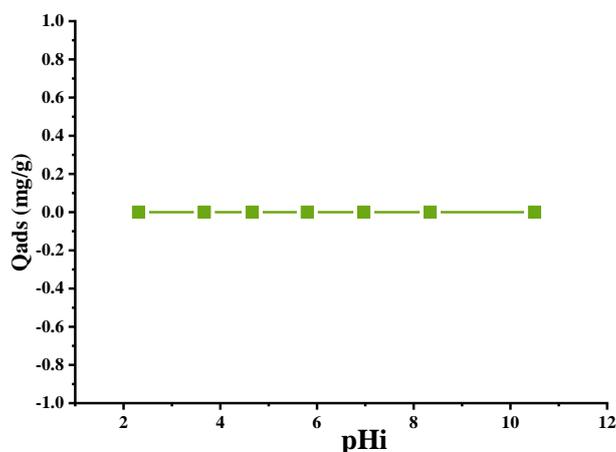


Figure VII.40: Effet du pH sur l'adsorption de CLZ par la maghnite calciné ($V=50$ mL, 50 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mgL⁻¹, vitesse d'agitation 250 tr / min à 22 ± 1 °C).

Avec une étude de la variation de pH lors de l'adsorption, la capacité d'adsorption était toujours nulle (figure VII.40).

Conclusion

La régénération de la maghnite utilisée comme adsorbant a très bien marché avec l'action du pH et de la température. La calcination de la maghnite après adsorption n'a pas fonctionné dans les mêmes conditions pour une nouvelle adsorption du CLZ.

VII.7.5 Modélisation des interactions CLZ-maghnite (Simulations de Monte Carlo)

Plusieurs paramètres ont été étudiés sur l'adsorption du clorazébate sur la maghnite en déterminant l'isotherme d'adsorption et de prédire la capacité d'adsorption maximale ainsi que de mieux comprendre le mécanisme de l'adsorption. Les données expérimentales ont été modélisées par des modèles classiques de Langmuir, Freundlich et de Sips dont les paramètres de ces modèles expriment les propriétés de surface et l'affinité adsorbat-adsorbant. La présente partie est consacrée à une étude des interactions du CLZ avec la maghnite par l'utilisation d'une méthode numérique à l'échelle moléculaire incluant la physique statistique.

Une étude énergétique des interactions CLZ-maghnite est effectuée en utilisant une approche de Monte Carlo. La figure VII-41 montre les configurations énergétiques les plus stables pour l'adsorption de CLZ sur la surface de la maghnite dans une solution aqueuse. Nous avons constaté que le CLZ est adsorbé de manière parallèle (horizontale) sur la surface de la maghnite. Le résultat montre que le CLZ s'adsorbe sur la maghnite par son cycle benzénique avec des interactions électrostatiques. Les descripteurs énergétiques obtenus sont reportés dans le tableau VII.18. L'énergie d'adsorption est l'énergie libérée lors de l'adsorption de CLZ sur la maghnite représentant la somme de l'adsorption rigide (énergie libérée ou nécessaire lors de l'adsorption de la molécule de CLZ non relaxée) et l'énergie de déformation (énergie libérée lorsque la molécule adsorbée se lie à la surface de l'adsorbant) [24]. Enfin, (dE_{ad} / dN_i) décrit l'énergie des configurations adsorbant-adsorbat dans lesquelles l'un des composants de l'adsorbat a été éliminé. L'interaction la plus stable et la plus forte entre la surface de la maghnite et la molécule CLZ est exprimée par une valeur négative élevée de l'énergie d'adsorption indiquée dans le tableau VII.18.

Tableau VII.18: Energies d'adsorption (kcal/mol) du CLZ sur la maghnite dans une solution aqueuse.

Energie totale	Energie d'adsorption	Énergie d'adsorption rigide	Energie de déformation	Clorazébate : dE_{ad}/dN_i	H₂O : dE_{ad}/dN_i
-9903.67	-1384.083	-1132.491	-2515.918	-3550.510	-74.290

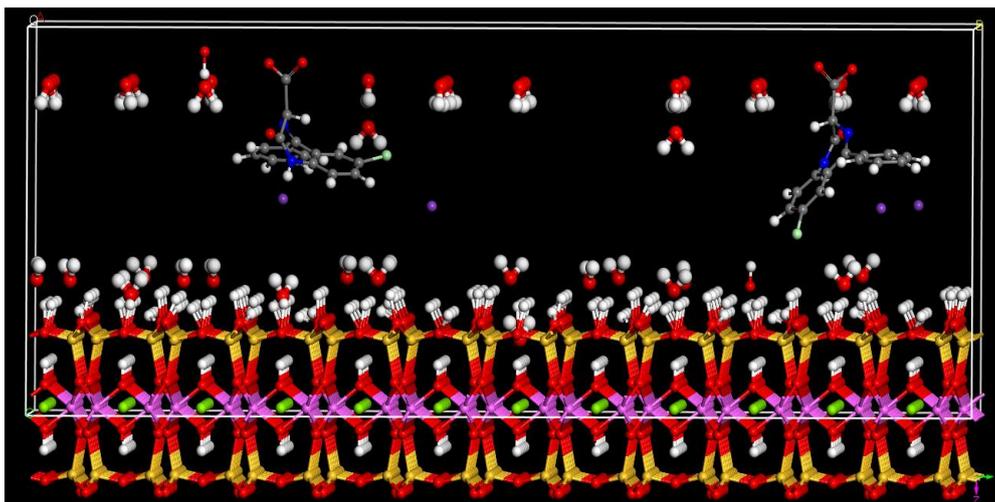


Figure VII.41: Mécanisme de l'adsorption du CLZ sur la maghnite dans une solution aqueuse.

La figure VII-42 (A) montre que la contribution dominante de l'énergie dans l'adsorption de CLZ sur la maghnite provient des interactions électrostatiques et non pas par des interactions de Van der Waals, qui sont presque nulle. Les grandes énergies électrostatiques négatives indiquent que l'adsorption se produit par des forces électrostatiques entre le cycle benzénique du CLZ et la surface de la maghnite chargée positivement. Cette étude énergétique est réalisée à pH = 4,6 et le résultat de la figure VII.42 (B) confirme que le CLZ s'adsorbe mieux sur la maghnite que les molécules d'eau puisque l'énergie d'adsorption du CLZ est plus négative (plus faible).

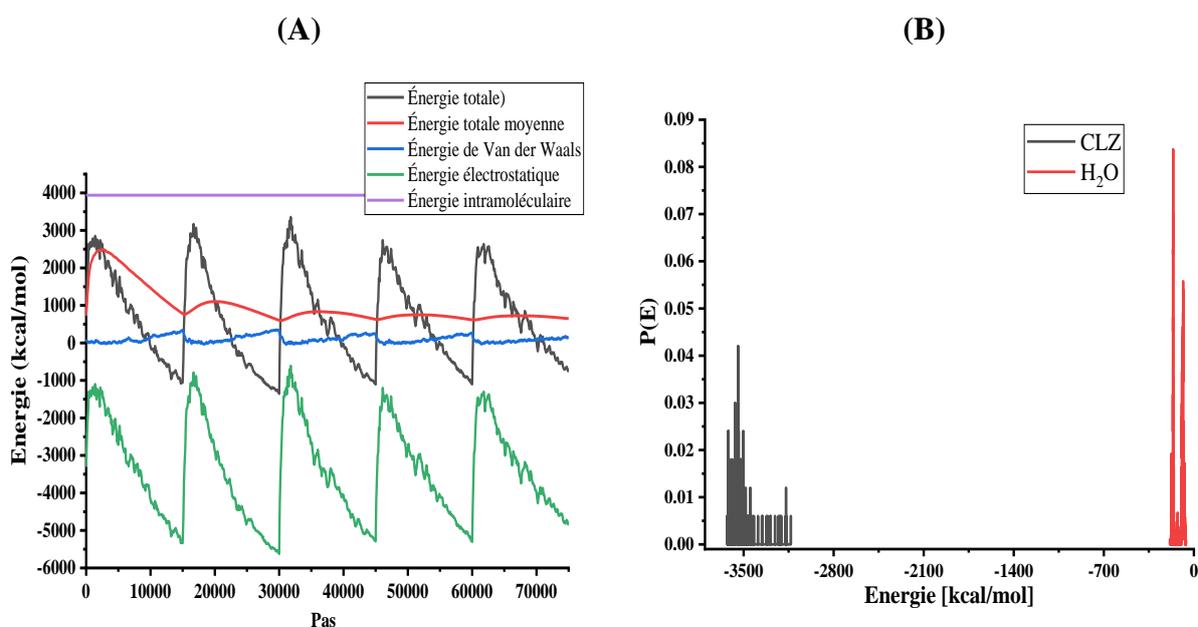


Figure VII.42 : (A) Distribution d'énergie, (B) Distribution d'énergie d'adsorption du CLZ et des molécules d'eau.

VII.8 Elimination du clorazépate sur les grignons d'olives et le charbon actif

VII.8.1 Caractérisation spectrale de charbon actif

Le DRX et le IRTF sont utilisés pour identifier des propriétés structurales et texturales du charbon actif. D'après la figure VII-43, le charbon actif présente une structure plus au moins amorphe avec quelques pics qui décrivent la cristallinité d'une partie du charbon actif ($2\theta = 27$).

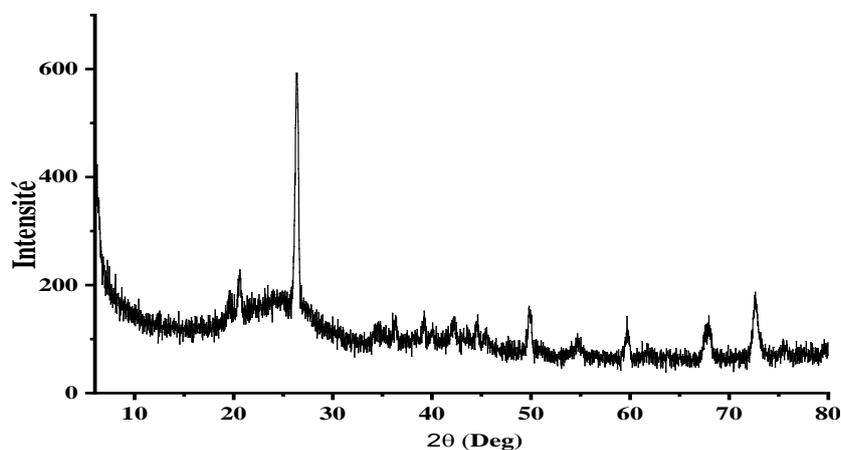


Figure VII.43: Diffractogramme DRX du charbon actif

L'analyse du spectre IR du CA (figure VII.44) montre la présence de nombreux groupements fonctionnels. Les bandes observées les plus importantes sont :

- 3498 cm^{-1} : bande attribuée aux vibrations d'élongation des groupements O-H (alcools ou phénols).
- 1517 cm^{-1} : bande caractérisant NH et $-\text{NH}_3^+$, C=N-cycles conjugués.
- 1106 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O (éthers C-O-C et esters).
- 1074 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O, vibration d'élongation asymétrique de C-Cl.
- 1041 cm^{-1} : vibration d'élongation C-O (-C-OH) de groupements alcooliques ou phénoliques.
- 1019 cm^{-1} : groupements alcools C-OH primaire ou tertiaires.
- 841 cm^{-1} : groupements alcènes, liaisons (C-H) aromatiques, vibration d'élongation N=O de NO_3 , cycles benzéniques de deux atomes de H voisins (1,4- disubstitution et 1,3, 4-trisubstitution,
- 809 et 826 cm^{-1} : vibration d'élongation asymétrique (C-Cl)
- 743 cm^{-1} : groupements alcènes, cycle aromatique monosubstituée, cycles benzéniques 1,2-disubstitution [282]

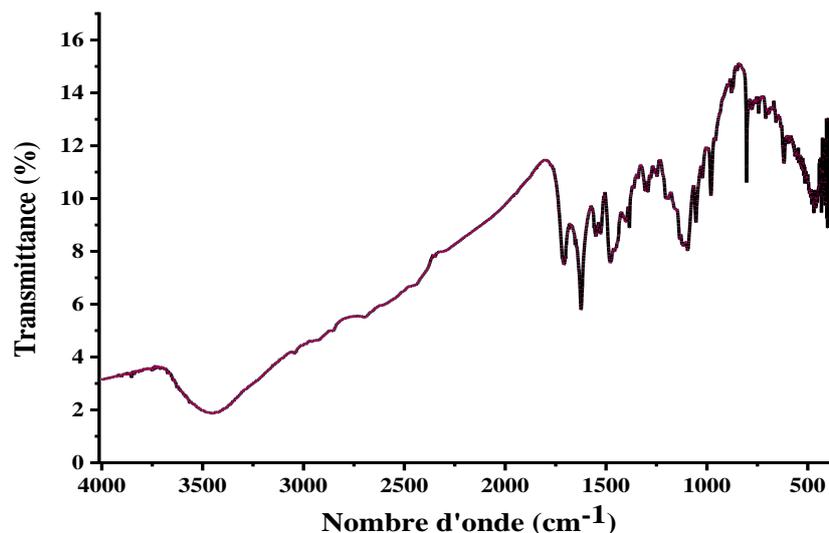


Figure VII.44: Spectre Infrarouge du charbon actif (CA).

VII.8.2 Détermination du PCN de CA

Des solutions de 50 mL de NaNO_3 0.01 M mise en contact avec 0.05 g de grignon d'olive GO et grignon d'olive traité par le KOH et 0.02 g de charbon actif sont utilisé pour la détermination PCN (figure VII-45).

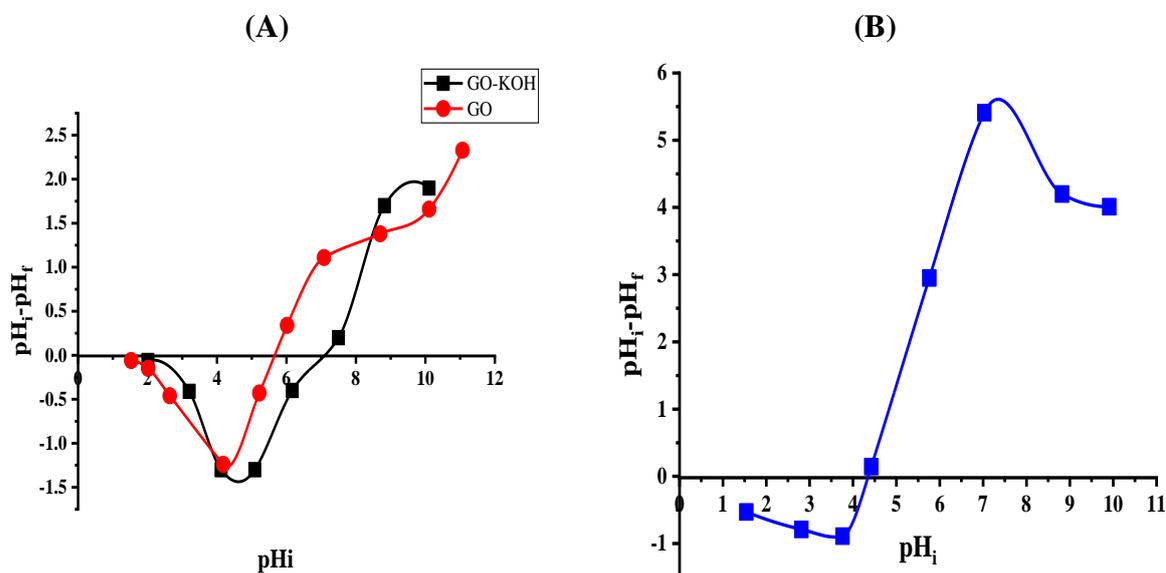


Figure VII.45: Détermination du PCN de : (A) : GO et GO traité par le KOH, (B) : CA.

D'après la courbe $(\text{pH}_f - \text{pH}_i) = f(\text{pH}_i)$, les points de charges nulle du GO, du GO-KOH et le charbon actif sont PCN = 5.8, 7.1 et 4.3. La surface de l'adsorbant est attractrice de charges négatives pour les solutions du pH inférieur au PCN et attractrice de charges positives lorsque

les pH des solutions sont supérieurs au PCN. Dans ce cas, le CLZ chargé négativement peut être adsorbé si le pH de la solution est inférieur aux PCN de ces trois adsorbants.

VII.8.3 Effet de quelques paramètres sur l'adsorption du CLZ sur le GO, le GO traité par le KOH et le charbon actif préparé

L'adsorption du CLZ a été réalisée dans des béchers de 50 mL, le pH de la solution a été contrôlé. Les concentrations de CLZ ont été prélevés et déterminées à des intervalles de temps appropriés, puis centrifugés à 3000 tr pendant 10 min et l'absorbance du CLZ a été ainsi mesurée par un spectrophotomètre UV-Vis après chaque adsorption. L'effet de quelques paramètres tels que : le pH de la solution, le temps de contact à différentes concentrations initiales du CLZ et la dose de l'adsorbant ont été étudiés. L'optimisation de ces conditions aidera beaucoup à déterminer les meilleures conditions de l'adsorption qui vont, considérablement, aider dans le développement d'un procédé de traitement du clorazépatate à l'échelle industrielle.

VII.8.3.1 Effet du pH

L'effet du pH sur l'élimination de CLZ sur les GO et le GO-KOH (50 mg) et le charbon actif (20 mg) a été étudié (figure 46).

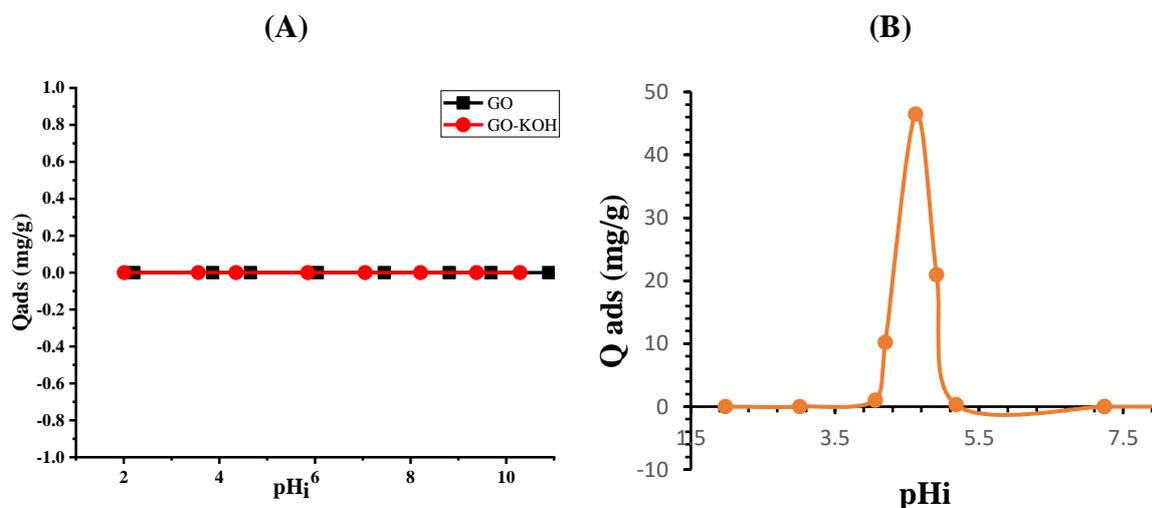


Figure VII.46: Effet du pH sur l'adsorption du CLZ, (A) : GO, GO-KOH, (B) : charbon actif (V=50 mL, 50 mg d'adsorbant, concentration initiale de CLZ 25 mgL⁻¹, vitesse d'agitation 250 tr / min à 22 ± 1°C).

D'après la figure VII-46 (A), à différents pH de la solution, le CLZ n'a présenté aucune affinité vis-à-vis les GO et les GO-KOH (pas d'adsorption).

Le CA présente une affinité importante dans l'intervalle du pH 4 à 5 et une efficacité d'élimination du CLZ maximale à pH 4.6 avec un rendement de 74 % (figure VII.46 (B)). Cette valeur du pH est utilisée pour le reste des études d'adsorption du CLZ sur le CA. Notant qu'à des pH inférieurs à 4.6 la longueur d'onde λ_{\max} de CLZ se déplace vers 240 nm, dans ce cas le CLZ

subit une décarboxylation et se transforme en nordazépam (N-desméthyldiazépam) [275]. Cette étude confirme que même le nordazépam ne s'adsorbe pas sur le CA dans cette gamme du pH.

VII.8.3.2 Effet de la dose du CA

Afin d'évaluer l'effet de masse du charbon actif sur l'adsorption du CLZ, des doses de CA variant de 0.01 à 0.06 mg à une concentration initiale du CLZ de 25 mg/L ont été testées (figure VII-47). Le pH de la solution constaté était de 4.6 sans ajustement.

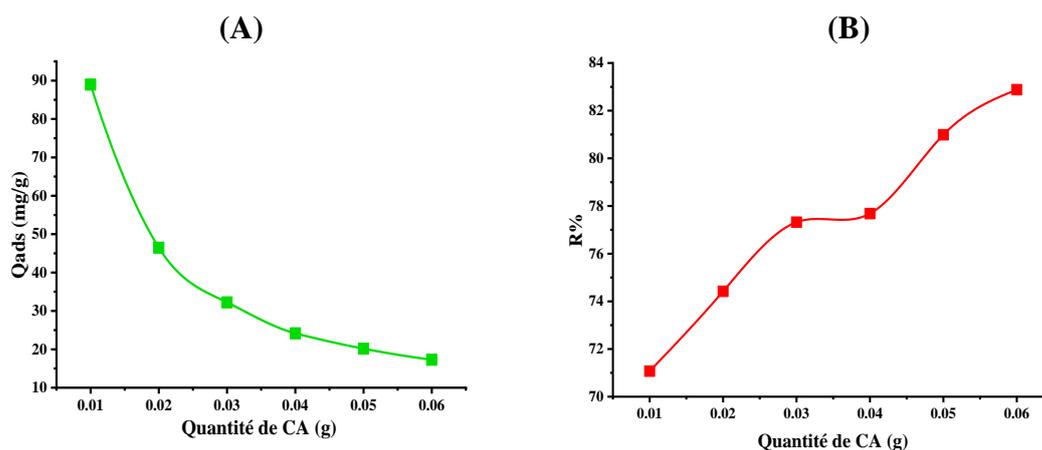


Figure VII.47: Effet de la masse du charbon actif sur l'élimination du CLZ ($V=50$ mL, $pH=4.6$, $C_i=25$ mg/L, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ C$) : A Quantité adsorbé, B Pourcentage d'élimination.

D'après la figure VII-47, La dose du charbon actif influence considérablement la capacité d'adsorption du CLZ. L'augmentation de la dose de l'adsorbant entraîne une élévation du pourcentage d'élimination du CLZ de 71 à 83%, due à l'augmentation des sites adsorption disponibles à la surface de l'adsorbant. La quantité d'adsorption du CLZ diminue avec l'augmentation de la dose du CA, cela peut être expliquer par la formation d'agrégats d'adsorbant et par conséquent une diminution de la surface spécifique.

VII.8.3.3 Cinétique de l'adsorption du CLZ sur le charbon actif préparé à différentes concentrations initiales

Les expériences de la cinétique d'adsorption ont été réalisées dans des solutions bien agitées jusqu'à l'état d'équilibre thermodynamique en maintenant les autres paramètres constants (figure VII-48).

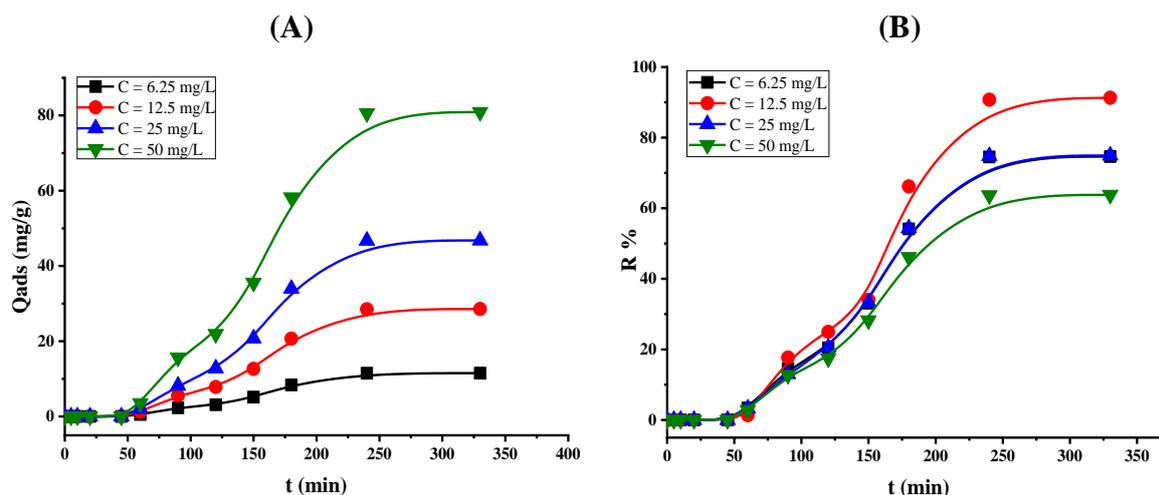


Figure VII.48: Cinétique de l'adsorption du CLZ sur le CA ($V=50$ mL, $pH=4.6$, 20 mg de CA, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^{\circ}C$) : (A) Quantité adsorbée, (B) Pourcentage d'élimination.

L'étude de la cinétique d'adsorption du CLZ sur le CA a montré une adsorption lente (330 min), la figure VII.48 présente une courbe de percée (figure VII.49) avec un t_p (temps de percée) = 60 min, attribué à la diffusion du soluté dans la "Zone de Transfert de Masse" (ZTM) ou le "Front d'adsorption". Par la suite, le taux d'adsorption augmente progressivement du au nombre important de sites chargés positivement sur la surface du charbon actif cette étape correspond à un recouvrement de la surface externe. Et au fur et à mesure qu'on atteint l'état d'équilibre, l'adsorption continue à progresser lentement en raison de la saturation des sites de surface libres et l'apparition de forces d'interactions entre les molécules d'adsorbat. La troisième étape est une étape d'équilibre entre la quantité adsorbée et la quantité qui reste dans solution.

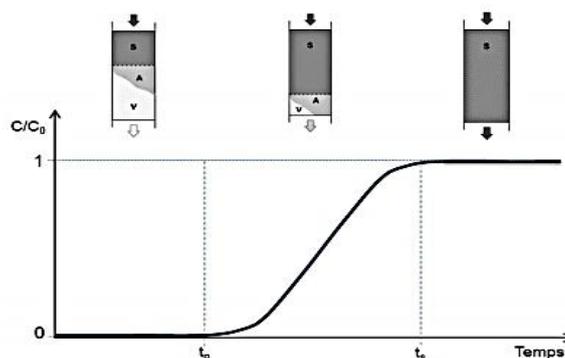


Figure VII.49: Courbe de percée [137]

Où :

- La zone saturée (S).
- La ZTM (A).
- La zone vierge (V).

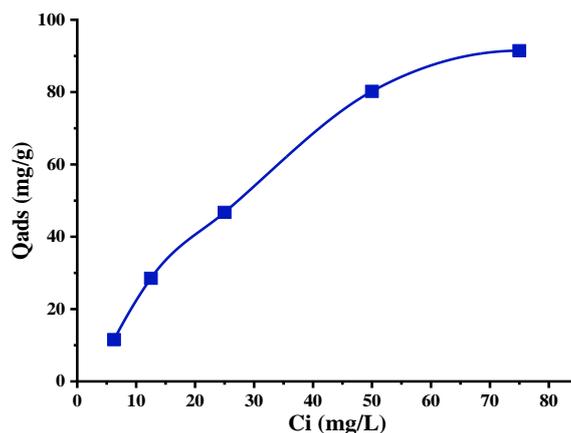


Figure VII.50: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du CLZ sur le CA ($V=50$ mL, pH 4.6, 20 mg de CA, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^{\circ}C$)

Les résultats présentés par la figure VII.50 montrent également qu'une augmentation de la concentration initiale en CLZ entraîne une augmentation de la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant. Ceci peut être attribué à une augmentation du gradient de concentration avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat qui favorise le transfert de molécule de CLZ de la solution vers la surface de CA.

VII.8.3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur le CA préparé

Les données expérimentales de l'adsorption du CLZ sur le CA ont été modélisées utilisant quatre modèles : le PPO, le PSO, DIP et Elovich (modélisation non linéaire). Les paramètres de chaque modèle sont illustrés dans le tableau VII.19.

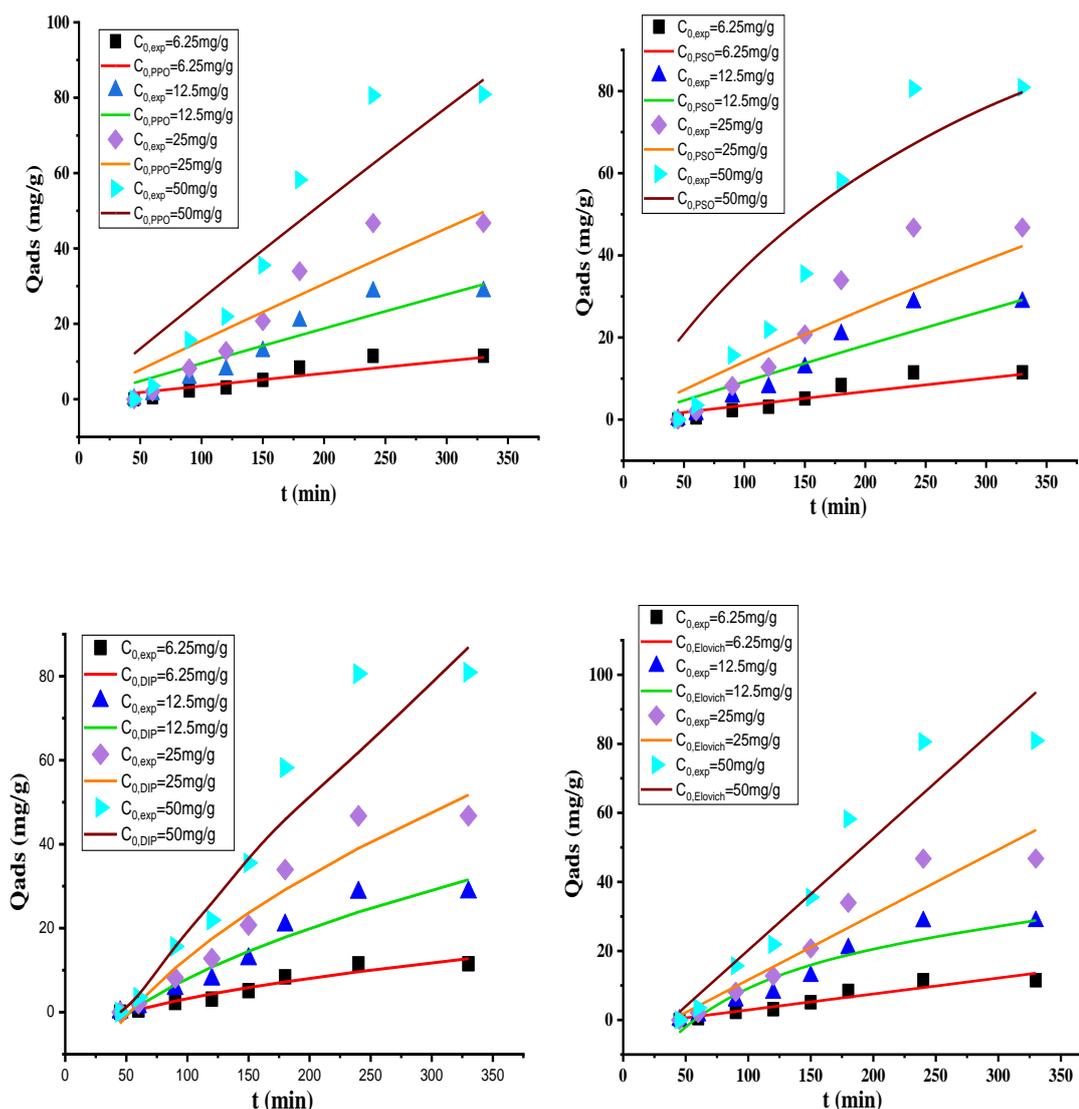


Figure VII.51: Modélisation de la cinétique de l'adsorption du CLZ sur le CA ($V=50$ mL, $pH=4.6$, 20 mg de CA, vitesse d'agitation 250 tr / min à $22 \pm 1^\circ\text{C}$).

La figure VII-51 est une comparaison entre les données expérimentales et les profils théoriques d'adsorption dynamique prédits par les différents modèles. D'après cette figure, le modèle d'Elovich ajuste mieux les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du CLZ sur le CA avec un $R^2 = 0.95$, une valeur plus importante que celles trouvées par les autres modèles (tableau VII.19).

Tableau VII.19: Paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption du CLZ sur le CA à différentes concentrations initiales.

Paramètre	Concentration initiale de CLZ			
	$C_0=6.25\text{mg/l}$	$C_0=12.5\text{mg/l}$	$C_0=25\text{mg/l}$	$C_0=50\text{mg/l}$
$q_{e,exp}$ (mg/g)	11.52	28.57	46.78	80.92
Pseudo-first ordre (PFO)				
	$C_0=6.25\text{mg/l}$	$C_0=12.5\text{mg/l}$	$C_0=25\text{mg/l}$	$C_0=50\text{mg/l}$
q_e (mg g ⁻¹)	5.31375±1.8990	13.1328±4.7081	21.4046±7.7541	37.0533±13.322
k_1 (min ⁻¹)	0.599±1.1951e+10	0.599±1.1989e+10	0.599±1.2115e+10	0.599±1.2023e+10
MSE	25.2431	155.1591	420.8691	1242.2791
R ²	0.8975	0.8967	0.8987	0.8959
RMSE	5.0242	12.4562	20.515	35.2459
SSE	151.4587	930.9549	2525.2147	7453.6746
Pseudo-second ordre (PSO)				
	$C_0=6.25\text{mg/l}$	$C_0=12.5\text{mg/l}$	$C_0=25\text{mg/l}$	$C_0=50\text{mg/l}$
q_e (mg/g)	5.3137±3.2909	13.13287±8.1590	21.4046±13.4377	42.3467±27.0029
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-307748.12±2.699e+13	-4773961.815±1.610e+16	-53747.12±3.362e+12	-81894.4193±2.00e+15
MSE	25.2431	155.1591	420.8691	1242.2791
R ²	0.8923	0.8984	0.8895	0.8863
RMSE	5.0232	12.5642	20.6130	35.1352
SSE	151.4587	930.9549	2525.2147	7453.6746
Diffusion Intraparticulaire				
K_D (mg/g min ^{0.5})	1.162±0.118	2.8848±0.2918	4.7475±0.4866	8.1635±0.8245
C (mg/g)	-8.382±1.464	-20.8424±3.5963	-34.5084±5.9968	-59.0903±10.1621
MSE	1.4873	8.9754	24.9557	71.6618
R ²	0.7514	0.7781	0.7756	0.7882
RMSE	1.4195	8.9754	5.9955	10.4653
SSE	8.9241	53.8524	149.7345	429.9712
Elovich				
α (mg/g·min)	1.021±0.0034	0.2901±0.0234	1.0403±0.0098	1.0501±0.0137
β (g/mg)	0.453±0.1164	0.0614±0.0074	0.2098±0.0709	0.1506±0.0549
$\frac{1}{\beta}$ (mg/g)	6.5659	16.2866	4.7664	6.6401
MSE	2.1313	12.6559	35.1445	101.2769
R ²	0.95821	0.95532	0.9574	0.9582
RMSE	1.2589	3.5565	4.928	8.0636
SSE	12.7880	75.9358	210.8675	607.6613

VII.8.3.5 Isotherme de l'adsorption et modélisation du CLZ sur le CA

Le tableau VII.20, regroupe les différents paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et de Sips.

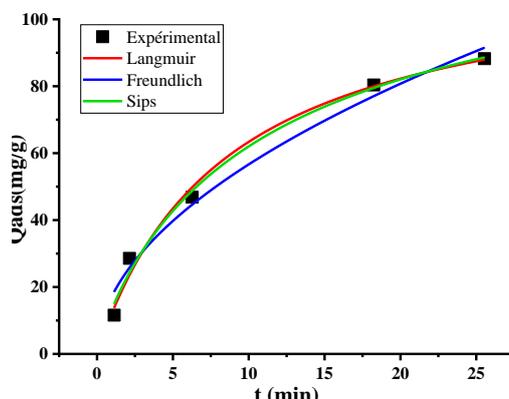


Figure VII.52: Isothermes d'adsorption de CLZ sur le CA (m = 20 mg, pH 4.6, v = 50 ml à 22 ° C).

D'après la figure VII.52, l'isotherme d'adsorption de CLZ sur le CA est de type I selon IUPAC et de type L selon Giles et en se basant sur les valeurs de R² (0.992) et SCE (34.525) représentés dans le tableau VII.20 le modèle de Sips ajuste mieux les résultats expérimentaux.

Tableau VII.20: Paramètres de la modélisation des isothermes d'adsorption de CLZ sur le CA.

Langmuir		Freundlich		Sips	
$q_{m,l} (mg/g)$	117.162± 8.095	$K_f(mg g^{-1} (L/mg)^{1/n})$	17.447± 2.861	$k_s (mg/g)$	15.112±3.519
				$a_s (L/mg)$	0.1143±0.030
$K_l(L/mg)$	0.117± 0.0217	n_f	1.955± 0.218	n_s	0.8884±0.240
R^2	0.991	R^2	0.980	R^2	0.992
SCE	38.383	SCE	84.195	SCE	34.525

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux ressources des eaux polluées par les substances pharmaceutiques qui peuvent causer divers problèmes de santé. Les médicaments atteignent l'environnement par l'utilisation et l'élimination inappropriées par les unités de fabrication. Le travail a été divisé en deux parties : La première partie est consacrée à la validation d'une méthode d'analyse (UV-Vis) et l'étude du comportement chimique d'un anxiolytique faisant partie des benzodiazépines, le clorazébate (CLZ). La deuxième partie a été assignée de tester l'efficacité de quelques procédés d'élimination et du traitement des solutions aqueuses synthétiques contenant cette molécule. Le choix du matériau d'adsorption est une étape primordiale, dans ce contexte différents types d'adsorbants synthétisés chimiquement ou électrochimiquement et même naturel (argile et déchets agricoles) ont été utilisés.

La spectrophotométrie UV-Vis est connue comme une méthode économique, rapide et non toxique largement utilisée pour la détermination et la quantification des substances médicamenteuses. Dans ce contexte le dosage du CLZ par UV-Vis a été validée et les résultats des analyses ont été ajustés statistiquement avec un logiciel JMP Pro 14 pour la linéarité, l'exactitude, la fidélité, la LD et la LQ. Elle montre une linéarité dans la gamme de concentration de 5-20 mg/L avec un coefficient de corrélation de 0,9997. Les résultats des paramètres ont également montré que cette méthode est exacte, fidèle, reproductible, sensible et très bien adaptée à l'analyse du clorazébate.

Le procédé d'électrocoagulation n'a montré aucun effet d'élimination du CLZ malgré le nombre important de paramètres étudiés tels que : le temps de contact, l'intensité de courant, le pH, la concentration initiale du CLZ, la nature de la solution (présence ou non des phosphates). La voltampérométrie cyclique du CLZ sur une électrode de carbone vitreux a montré un pic d'oxydation à -200 mV, et un pic de réduction à -800 mV, le potentiel (-800 mV) a été appliqué durant l'électrolyse du CLZ donnant naissance à un sous-produits déterminé par l'analyse de la solution d'électrolyse par HPLC-MS/MS.

L'étude de l'adsorption du CLZ a été réalisée sur plusieurs adsorbants synthétisés chimiquement ou électrochimiquement et caractérisés par MEB, DRX, PCN et IRTF. La nature et la microstructure des matériaux synthétisés (l'alumine et les phosphate d'aluminium synthétisé chimiquement et électrochimiquement) dépendaient des conditions opératoires (le milieu électrolytique et l'intensité du courant). Le bleu de méthylène (BM) a été utilisé pour déterminer la surface spécifique des phosphates (adsorbants peu utilisé) en jouant sur différents

paramètres de préparation. Le CLZ n'a présenté aucune affinité vis-à-vis l'alumine et les phosphate d'aluminium.

L'adsorption du clorazépate sur la maghnite a été étudiée et les résultats obtenus indiquant une efficacité d'élimination du CLZ importante à des pH acides, grâce à la charge positive portée et à la structure poreuse et laminaire démontrée par des tests du MEB et DRX. L'état d'équilibre est atteint au bout de 90 min et le modèle de pseudo-premier ordre décrit mieux cette cinétique d'adsorption. L'isotherme d'adsorption de ce système est de type I selon IUPAC et de type L selon Giles, le modèle de Freundlich décrit mieux les résultats expérimentaux impliquant que l'adsorption du CLZ sur la maghnite est hétérogène avec la formation de multicouche. Une simulation de la théorie de Monte Carlo a été appliquée afin d'évaluer l'énergie minimale d'adsorption du CLZ par la maghnite. Il a été constaté qu'une liaison horizontale est favorisée, entraînée par des interactions électrostatiques qui est exprimée par une valeur négative élevée de l'énergie d'adsorption (-9903.676 kcal/mol).

L'adsorption du CLZ sur les déchets d'olive brute et modifié (GO et GO-KOH) n'a présenté aucune affinité quel que soit le pH de la solution étudiée. La valorisation de ces sous-produits agricoles a été menée pour la fabrication du charbon actif. L'étude de l'adsorption du CLZ sur ce genre d'adsorbant a montré une cinétique très lente qui se déroule en trois étapes ; une première étape de 60 min (temps de Persée) caractérisant la diffusion du CLZ vers l'adsorbant (zone de transfert de masse), suivie d'une étape de 3 heures pour atteindre l'état d'équilibre. Le modèle d'Elovich décrit mieux cette cinétique d'adsorption par rapport aux autres modèles utilisés. L'isotherme d'adsorption de CLZ sur le CA est de type I selon IUPAC et de type L selon Giles ainsi le modèle de Freundlich apparait le plus adapté pour ce système impliquant une surface hétérogène et une adsorption qui s'effectue en multicouches.

Perspectives

Une étude électrochimique complète du CLZ est à envisager pour caractériser les produits de réduction et d'oxydation et avoir une idée sur ce mécanisme. Il est possible qu'avec cette méthode électrochimique on peut doser le CLZ dans n'importe quel milieu.

D'autres molécules de benzodiazépines sont à envisager pour une étude complète d'élimination à partir des effluents industriels pharmaceutiques.

Un projet de conception d'une mini station d'épuration des molécules médicamenteuses (compris les benzodiazépines) et en voie de réalisation.

Une méthode chromatographique (HPLC/MS/MS) est à envisager pour le dosage des benzodiazépines dans différents milieux.

Annexe

Annexe 1 :

Classification des isothermes d'adsorption

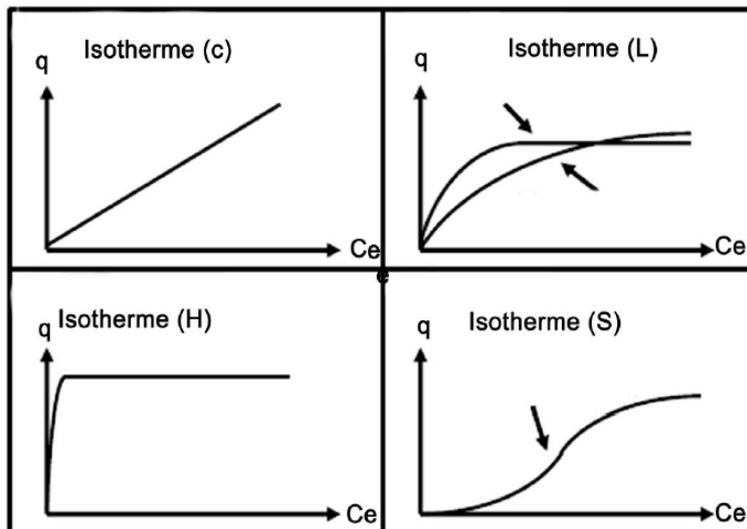


Figure VII.53 : Classification des isothermes selon GILES et al, 1960.

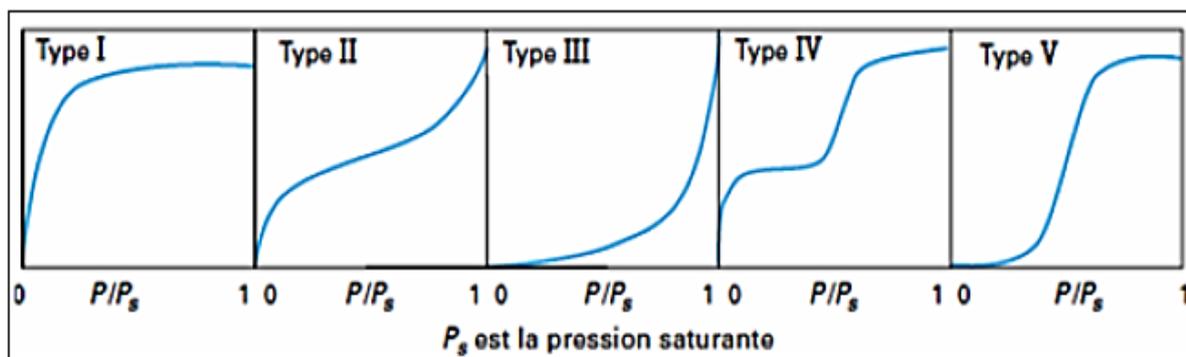


Figure VII.54: Classification des isothermes selon IUPAC.

Isothermes de type I : Correspondant d'une adsorption en monocouche, saturation des micropores. Ce type est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolites.

Isothermes de type II : Correspondant à l'adsorption en multicouche.

Isothermes de type III : Formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption, elle présente un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, les forces l'adsorbat-adsorbat relativement fortes.

Isothermes de type IV : Résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du matériau quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Les sites de la deuxième couche ne commencent à se remplir que quand la première est à peu complète.

Isothermes de type V : l'existence d'interactions intermoléculaires importante, (faible interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant et forte interaction entre les molécules adsorbats).

Annexe 2 :

1- Loi de STUDENT

La table donne les valeurs de t en fonction de P et de ν

P ν	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,9995	P ν
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619	1
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598	2
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,929	3
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610	4
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869	5
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959	6
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408	7
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041	8
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781	9
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587	10
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437	11
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318	12
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221	13
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140	14
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073	15
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015	16
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965	17
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922	18
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883	19
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850	20
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819	21
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792	22
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767	23
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745	24
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725	25
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707	26
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690	27
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674	28
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659	29
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646	30
40	0,126	0,255	0,388	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551	40
60	0,126	0,254	0,387	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460	60
120	0,126	0,254	0,386	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373	120
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291	∞
V P	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,9995	V P

2- Loi de SNEDECOR

La table donne les valeurs de F en fonction de ν_1 et ν_2 pour un risque de 0,05

ν_1 ν_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ν_1 ν_2
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	1
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	2
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	3
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	4
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	5
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	6
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	7
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	8
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	9
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	10
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	11
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	12
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	13
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	14
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	15
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	16
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	17
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	18
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	19
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	20
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	21
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	22
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	23
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	24
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	25
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	26
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	27
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	28
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	29
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	30
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	40
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	60
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	120
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	∞
ν_2 ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ν_2 ν_1

Annexe 3 :

Courbe d'étalonnage du BM

$$A = 0,2615 C + 0,1788$$

Une fois les longueurs d'onde des absorptions maximales localisées, et avant aborder l'étude de l'adsorption du BM sur les adsorbants, $AlPO_4$, il a été procédé à l'établissement de courbe d'étalonnage reliant, l'absorbance des solutions à leur concentration dans le domaine linéaire où la loi de Beer-Lambert est vérifiée en utilisant le UV-VIS (le λ max = 666nm).

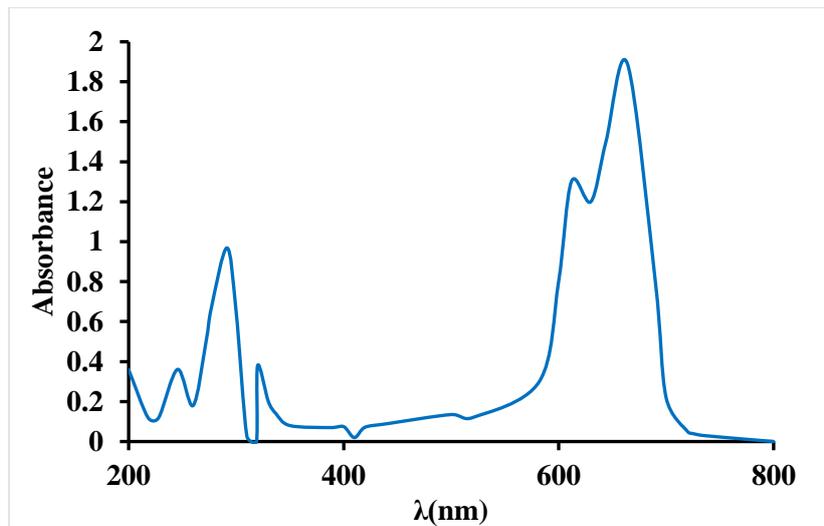


Figure VII.55: Spectre UV-Visible du bleu de méthylène.

L'équation obtenue entre l'absorbance et la concentration du BM est :

$$A = 0,2615 C + 0,1788$$

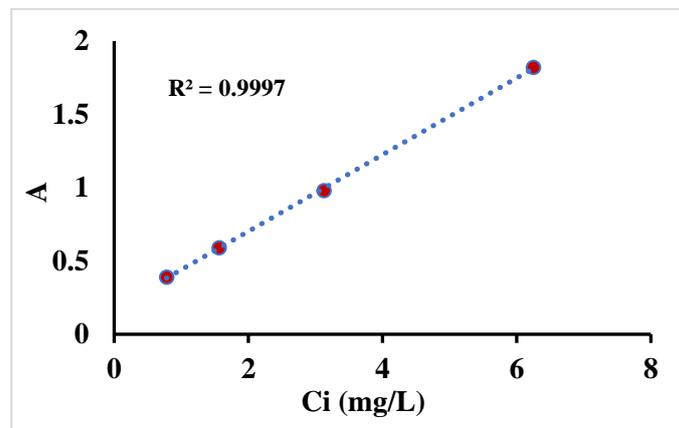


Figure VII.56: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Références

- [1] M. G. Sorower, Determination on efficacy of selected common water quality treatment chemicals and drugs used in Bangladesh. *Agr, Food and Environment (JAFE)*. 1(2020) 1-8.
- [2] V. Calisto and V. I. Esteves, Psychiatric pharmaceuticals in the environment, *Chemosphere*. 77(2009)1257-1274.
- [3] D. Hummel, D. Löffler, G. Fink, and al., Simultaneous Determination of Psychoactive Drugs and Their Metabolites in Aqueous Matrices by Liquid Chromatography Mass Spectrometry, *Environmental science and technology*. 40(2006)7321-7328.
- [4] S. M. Richards and S. E. Cole, A toxicity and hazard assessment of fourteen pharmaceuticals to *Xenopus laevis* larvae, *Ecotoxicology*. 15(2006)647-656.
- [5] S. Mompelat, B. Le Bot, and al, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environment International*. 35(2009) 803-814.
- [6] C. G. Daughton, T. A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives*. 107(1999) 907-938.
- [7] K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [8] C. G. Daughton, *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Overarching Issues and Overview*, in *Pharmaceuticals and Care Products in the Environment*. American Chemical Society. 791(2001)2-38.
- [9] M. Petrovic, M. Farré, and al., Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples, *Journal of Chromatography A*. 1217(2010)4004-4017.
- [10] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*. 131(2002)5-17.
- [11] E. Archer, B. Petrie, B. Kasprzyk-Hordern, and al., The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters, *Chemosphere*. 174(2016)437-446.
- [12] M. S. Kostich, A. L. Batt, and al., Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation, *Environmental Pollution*. 184(2014)354-359.
- [13] K. van der Ven, W. Van Dongen, B. U. W. Maes, and al., Determination of diazepam in aquatic samples by capillary liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *Chemosphere*. 57(2004)967-973.

- [14] W. Sieghart, Pharmacology of benzodiazepine receptors: an update, *J Psychiatry Neurosci*, 19((1994)24-29.
- [15] M. Lader, Effectiveness of benzodiazepines: do they work or not?, *Expert Review of Neurotherapeutics*, 8(2008)1189-1191.
- [16] J. Riss, J. Cloyd, J. Gates, and al., Benzodiazepines in epilepsy: pharmacology and pharmacokinetics, *Acta Neurologica Scandinavica*. 118(2008)69-86.
- [17] M. Wu, J. Xiang, C. Que, and al., Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China, *Chemosphere*. 138(2015) 486-493.
- [18] E. Carmona, V. Andreu, and al., Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water », *Science of The Total Environment*. 484(2014)53-63.
- [19] G. Crini and E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ Chem Lett*. 17(2019)145-155.
- [20] H. K. Shon, S. Vigneswaran, and al., Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36(2006) 327-374.
- [21] S. A. Snyder, D. L. Villeneuve, E. M. Snyder, and al., Identification and Quantification of Estrogen Receptor Agonists in Wastewater Effluents, *Environ. Sci. Technol.*35(2001)3620-3625.
- [22] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*. 97(2006)1061-1085.
- [23] A. Ourari, A. Flilissa, M. Boutahala, and al., Removal of Cetylpyridinium Bromide by Adsorption onto Maghnite: Application to Paper Dein, *J Surfact Deterg*. 17(2014) 785-793.
- [24] K.-H. Toumi, Y. Benguerba, A. Erto, and al., Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algerian olive cake waste, *Molecular Liquids*. 264(2018)127-133.
- [25] S. R. Tchamango and A. Darchen, Investigation and optimization of a new electrocoagulation reactor with horizontal bipolar electrodes: Effect of electrode structure on the reactor performances, *Environmental Chemical Engineering*. 6(2018)4546-4554.
- [26] P. K. Holt, G. W. Barton, and al., The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere*. 59(2005)355-367.
- [27] A. Flilissa, P. Méléard, and al., Selective removal of dodecyl sulfate during electrolysis with aluminum electrodes, *Desalination and Water Treatment*. 51(2013)34-36.
- [28] A. Flilissa, P. Méléard, and al., Cetylpyridinium removal using phosphate-assisted electrocoagulation, electroreduction and adsorption on electrogenerated sorbents, *Chemical Engineering Journal*. 284(2016)823-830.

- [29] A. G. Khorram and N. Fallah, Treatment of textile dyeing factory wastewater by electrocoagulation with low sludge settling time: Optimization of operating parameters by RSM, *Environmental Chemical Engineering*. 6(2018)635-642.
- [30] V. Khandegar and A. K. Saroha, Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review, *Environmental Management*. 128(2013)949-963.
- [31] J. P. Bound and N. Voulvoulis, Pharmaceuticals in the aquatic environment—a comparison of risk assessment strategies, *Chemosphere*. 56(2004)1143-1155.
- [32] J. Radjenovic, M. Petrovic, and al., Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor, *Anal Bioanal Chem*. 387(2007)1365-1377.
- [33] C. H. Redshaw, M. P. Cooke, H. M. Talbot, and al., Low biodegradability of fluoxetine HCl, diazepam and their human metabolites in sewage sludge-amended soil, *Soils Sediments*. 8(2008)217.
- [34] E. Stumm-Zollinger and G. M. Fair, Biodegradation of Steroid Hormones, *Water Pollution Control Federation*. 37(1965)1506-1510.
- [35] C. Hignite and D. L. Azarnoff, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Sciences*. 20(1977)337-341.
- [36] M. R. System, A. Oliver, Cheek, and al., Environmental signaling: a biological context for endocrine disruption. *Environmental Health Perspectives*, *Environmental Health Perspectives*. 106(1998)5-10.
- [37] C. Desbrow, E. J. Routledge, G. C. Brighty, and al., Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening, *Environ. Sci. Technol*. 32(1998)1549-1558.
- [38] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, and al., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, *Chemosphere*. 36(1998)357-393.
- [39] T. A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research*. 2(1998)3245-3260.
- [40] C. F. Couto, L. C. Lange, and al., Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review, *Journal of Water Process Engineering*. 32(2019)100927.
- [41] Y. Valcárcel S. Alonso, and al., Seasonal variation of pharmaceutically active compounds in surface (Tagus River) and tap water (Central Spain), *Environ Sci Pollut Res*. 20(2013)1396-1412.

- [42] B. Petrie, R. Barden, and al., A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Research*. 72(2015)3-27.
- [43] D. Löffler, J. Römbke, M. Meller, and al., Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems, *Environ. Sci. Technol.* 39(2005)5209-5218.
- [44] E. Nieto, C. Corada-Fernández, M. Hampel, and al., Effects of exposure to pharmaceuticals (diclofenac and carbamazepine) spiked sediments in the midge, *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae), *Science of The Total Environment*. 609(2017)715-723.
- [45] D. J. Johnson, H. Sanderson, R. A. Brain, and al., Toxicity and hazard of selective serotonin reuptake inhibitor antidepressants fluoxetine, fluvoxamine, and sertraline to algae, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 67(2007)128-139.
- [46] M. R. Pino-Otín, S. Muñiz, J. Val, and al., Effects of 18 pharmaceuticals on the physiological diversity of edaphic microorganisms, *Science of The Total Environment*. 595(2017)441-450.
- [47] T. B. Henry and M. C. Black, Mixture and single-substance acute toxicity of selective serotonin reuptake inhibitors in *Ceriodaphnia dubia*, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 26(2007)1751-1755.
- [48] F. Pomati, C. Orlandi, M. Clerici, and al., Effects and Interactions in an Environmentally Relevant Mixture of Pharmaceuticals, *Toxicological Sciences*. 102(2008)129-137.
- [49] F. Pomati, C. J. Cotsapas, S. Castiglioni, and al., Gene expression profiles in zebrafish (*Danio rerio*) liver cells exposed to a mixture of pharmaceuticals at environmentally relevant concentrations, *Chemosphere*. 70(2007)65-73.
- [50] B. Quinn, F. Gagné, and al., Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*, *Science of The Total Environment*. 407(2009)1072-1079.
- [51] S. Schnell, N. C. Bols, and al., Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1, *Aquatic Toxicology*. 93(2009)244-252.
- [52] M. M. Schultz and E. T. Furlong, Trace Analysis of Antidepressant Pharmaceuticals and Their Select Degradates in Aquatic Matrixes by LC/ESI/MS/MS, *Anal. Chem.*, 80(2008)1756-1762.
- [53] B. Subedi, S. Lee, H.-B. Moon, and K. Kannan, Psychoactive Pharmaceuticals in Sludge and Their Emission from Wastewater Treatment Facilities in Korea, *Environ. Sci. Technol.* 47(2013)13321-13329.
- [54] H. Sanderson, D. J. Johnson, C. J. Wilson, and al., Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening, *Toxicology Letters*. 144(2003)383-395.

- [55] A. Barra Caracciolo, E. Topp, and al., Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review, *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 106(2015)25-36.
- [56] B. W. Brooks, C. M. Richards, J. Weston, and al., Aquatic ecotoxicology of fluoxetine, *Toxicology Letters*, 42(2003)169-183.
- [57] K. van der Ven, D. Keil, L. N. Moens, and al., Effects of the antidepressant mianserin in zebrafish: Molecular markers of endocrine disruption, *Chemosphere*. 65(2006)1836-1845.
- [58] B. W. Brooks, Fish on Prozac (and Zoloft): Ten years later, *Aquatic Toxicology*. 151(2014)61-67.
- [59] P. P. Fong and N. Molnar, Norfluoxetine Induces Spawning and Parturition in Estuarine and Freshwater Bivalves, *Bull Environ Contam Toxicol*. 81(2008)535.
- [60] C. A. Kinney, E.T. Furlong, and al., Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destined for Land Application, *Environ. Sci. Technol*. 40(2006)7207-7215.
- [61] J. L. Conkle, J. R. White, and al., Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana, *Chemosphere*. 73(2008)1741-1748.
- [62] Y. Zhang, S.-U. Geißen, and al., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*. 73(2008)1151-1161.
- [63] J. A. Pedersen, M. Soliman, and al., Human Pharmaceuticals, Hormones, and Personal Care Product Ingredients in Runoff from Agricultural Fields Irrigated with Treated Wastewater, *Agricultural and Food Chemistry*. 53(2005)1625-1632.
- [64] I. S. Ruhoy and C. G. Daughton, Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate, *Environment International*. 34(2008)1157-1169.
- [65] J. P. Bound, K. Kitsou, and al., Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment, *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 21(2006)301-307.
- [66] V. L. Cunningham, M. Buzby, T. Hutchinson, and al., Effects of Human Pharmaceuticals on Aquatic Life: Next Steps, *Environ. Sci. Technol*. 40(2006)3456-3462.
- [67] B. Jiang, A. Li, D. Cui, R. Cai, F. Ma, and al., Biodegradation and metabolic pathway of sulfamethoxazole by *Pseudomonas psychrophila* HA-4, a newly isolated cold-adapted sulfamethoxazole-degrading bacterium, *Appl Microbiol Biotechnol*. 98(2014)4671-4681.
- [68] International Narcotics Control Board, 2009. Psychotropic Substances – Statistics for 2007, United Nations. New York
- [69] D. Courtheyn, B. Le Bizec and al., Recent developments in the use and abuse of growth promoters, *Analytica Chimica Acta*. 473(2002)71-82.

- [70] L. A. Gaskins, J. G. Massey and al., Effect of oral diazepam on feeding behavior and activity of Hawai'i 'amakihi (*Hemignathus virens*), *Applied Animal Behaviour Science*. 112(2008)384-394
- [71] J. Dębska, A. Kot-Wasik, and al., Fate and Analysis of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 34(2004)51-67.
- [72] T. Ternes, M. Bonerz, and al., Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 938(2001)175-185.
- [73] A. C. Collier, Pharmaceutical Contaminants in Potable Water: Potential Concerns for Pregnant Women and Children, *EcoHealth*. 4(2007)164-171.
- [74] F. D. Leusch, P.A. Arnal, N. H. Aneck-Hahn, and al., Analysis of endocrine activity in drinking water, surface water and treated wastewater from six countries, *Water Research*. 139(2018)10-18.
- [75] M. E. Valdés, M. V. Amé, M. de los A. Bistoni, and al., Occurrence and bioaccumulation of pharmaceuticals in a fish species inhabiting the Suquía River basin (Córdoba, Argentina), *Science of The Total Environment*, 472(20014)389-396.
- [76] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, and al., Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*. 355(2000)1789-1790.
- [77] L. Wolf, I. Held, M. Eiswirth†, and al., Impact of Leaky Sewers on Groundwater Quality, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 32(2004)361-373.
- [78] A. Togola and H. Budzinski, Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples, *Chromatography A*. 1177(2008)150-158.
- [79] Th. Heberer, K. Reddersen, and al., From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas, *Water Science and Technology*. 46(2002)81-88.
- [80] S. Yuan, X. Jiang, X. Xia, H. Zhang, and al., Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China, *Chemosphere*. 90(2013)2520-2525.
- [81] R. Salgado, R. Marques, J. P. Noronha, and al., Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant, *Environ Sci Pollut Res*. 19(2012)1818-1827.
- [82] K. T. Olkkola, J. Ahonen, Midazolam and Other Benzodiazepines, *Modern anesthetics*, (2008)335-360.

- [83] C. Carlsson, A.-K. Johansson, G. Alvan, and al., Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients, *Science of The Total Environment*. 364(2006)67-87.
- [84] G. Chouinard, K. Lefko-Singh, and al., Metabolism of Anxiolytics and Hypnotics: Benzodiazepines, Buspirone, Zopiclone, and Zolpidem, *Cell Mol Neurobiol*, 19(1999)533-552.
- [85] M. Carballa, F. Omil, J. M. Lema, and al., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Research*. 38(2004)2918-2926.
- [86] O. A. Jones, J. N. Lester, and al., Pharmaceuticals: a threat to drinking water?, *Trends in Biotechnology*, 23(2005)163-167.
- [87] M. M. Ariffin, E. I. Miller, P. A. G. Cormack, and al., Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction of Diazepam and Its Metabolites from Hair Samples, *Anal. Chem.* 79(2007)256-262.
- [88] A. Smith-Kielland, B. Skuterud, K. M. Olsen, Urinary excretion of diazepam metabolites in healthy volunteers and drug users, *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, 61(2001)237-246.
- [89] K. Chiba, H. HORII, T. CHIBA, and al., Development and preliminary application of high-performance liquid chromatographic assay of urinary metabolites of diazepam in humans, *Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 668(1995)77-84
- [90] P. K. Jjemba, Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 63(2006)113-130.
- [91] M. Pavlic, K. Libiseller, P. Grubwieser, H. Schubert, and al., Medicolegal aspects of tetrazepam metabolism, *Int J Legal Med*. 121(2007)169-174.
- [92] J. Ghasemi, A. Niazi, and al., Determination of Trace Amounts of Lorazepam by Adsorptive Cathodic Differential Pulse Stripping Method in Pharmaceutical Formulations and Biological Fluids, *Analytical Letters*. 39(2006)1159-1169.
- [93] W. W. Buchberger, Novel analytical procedures for screening of drug residues in water, waste water, sediment and sludge, *Analytica Chimica Acta*. 593(2007)129-139.
- [94] B. Loganathan, M. Phillips, H. Mowery, and al., Contamination profiles and mass loadings of macrolide antibiotics and illicit drugs from a small urban wastewater treatment plant, *Chemosphere*. 75(2009)70-77.
- [95] A. Lajeunesse, S. A. Smyth, K. Barclay, and al., Distribution of antidepressant residues in wastewater and biosolids following different treatment processes by municipal wastewater treatment plants in Canada, *Water Research*. 46(2012)5600-5612.

- [96] C. E. West and S. J. Rowland, Aqueous Phototransformation of Diazepam and Related Human Metabolites under Simulated Sunlight, *Environ. Sci. Technol.* 46(2012)4749-4756.
- [97] S. T. Glassmeyer, D. W. Koplin, E. T. Furlong, and al, Environmental presence and persistence of pharmaceuticals: An overview, (2008)3-51.
- [98] J. E. Drewes, T. Heberer, and al., Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse, *Water Science and Technology.* 46(2002)73-80.
- [99] N. V. Paranychianakis, A. N. Angelakis, H. Leverenz, and al., Treatment of Wastewater With Slow Rate Systems: A Review of Treatment Processes and Plant Functions, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 36(2006)187-259.
- [100] D. R. Lapen, E. Topp, C. D. Metcalfe, and al., Pharmaceutical and personal care products in tile drainage following land application of municipal biosolids, *Science of The Total Environment.* 399(2008)50-65.
- [101] G. J. H. P. Gielen, M. R. van den Heuvel, and al., Factors impacting on pharmaceutical leaching following sewage application to land, *Chemosphere.* 74(2009)537-542.
- [102] K. Stein, M. Ramil, G. Fink, M. Sander, and al., Analysis and Sorption of Psychoactive Drugs onto Sediment, *Environ. Sci. Technol.* 42(2008)6415-6423.
- [103] A. L. Boreen, W. A. Arnold, and al., Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review, *Aquat. Sci.* 65(2003)320-341.
- [104] G. Knopp, C. Prasse, T. A. Ternes, and al., Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters, *Water Research.* 100(2016)580-592.
- [105] T. Kosjek, S. Perko, M. Hren, and al., Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment, *Water Research.* 46(2012)355-368.
- [106] T. Heberer, Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, *Journal of Hydrology.* 266(2002)175-189.
- [107] A. Q. Silva, J. Nilin, and al., Acute and chronic toxicity of the benzodiazepine diazepam to the tropical crustacean *Mysidopsis juniae*, *Anais da Academia Brasileira de Ciências.* 92(2020).
- [108] V. L. Cunningham, D. J. C. Constable, and al., Environmental Risk Assessment of Paroxetine, *Environ. Sci. Technol.*, 38(2003)3351-3359.
- [109] S. M. Praveena and al., Pharmaceuticals residues in selected tropical surface water bodies from Selangor (Malaysia): Occurrence and potential risk assessments, *Science of The Total Environment.* 642(2018)230-240.
- [110] D. Pascoe, W. Karntanut, and al., Do pharmaceuticals affect freshwater invertebrates? A study with the cnidarian *Hydra vulgaris*, *Chemosphere,* 51(2003)521-528,

- [111] V. Lorenzi, R. Choe, and al., Effects of environmental exposure to diazepam on the reproductive behavior of fathead minnow, *Pimephales promelas* », *Environmental Toxicology*. 31(2016)561-568.
- [112] D. L. Gebauer, N. Pagnussat, Â. L. Piato, and al., Effects of anxiolytics in zebrafish: Similarities and differences between benzodiazepines, buspirone and ethanol, *Pharmacology Biochemistry and Behavior*. 99(2011)480-486.
- [113] F. P. Brandão, S. Rodrigues, B. B. Castro, and al., Short-term effects of neuroactive pharmaceutical drugs on a fish species: Biochemical and behavioural effects, *Aquatic Toxicology*. 144-145(2013)218-229.
- [114] T. Brodin, S. Piovano, J. Fick, and al., Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems-impacts through behavioural alterations, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 369(2014)20130580.
- [115] Z. Bencan, D. Sledge, and al., Buspirone, chlordiazepoxide and diazepam effects in a zebrafish model of anxiety, *Pharmacology Biochemistry and Behavior*. 94(2009)75-80.
- [116] C. Rivetti, B. Campos, and al., Low environmental levels of neuro-active pharmaceuticals alter phototactic behaviour and reproduction in *Daphnia magna*, *Aquatic Toxicology*. 170(2016)289-296.
- [117] A. Benchouala, Écotoxicité, cytotoxicité et potentiel androgène des résidus pharmaceutiques sur les deux modèles biologiques : *Hydra attenuata* et les cellules MDA-Kb2, phdthesis. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, 2016.
- [118] N. A. Kasim, M. Whitehouse, and al., Molecular Properties of WHO Essential Drugs and Provisional Biopharmaceutical Classification, *Mol. Pharmaceutics*. 1(2004)85-96.
- [119] F. Stuer-Lauridsen, M. Birkved, L. P. Hansen, and al., Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use, *Chemosphere*. 40(2000)783-793.
- [120] M. C. Calleja, G. Persoone, and al., Comparative acute toxicity of the first 50 Multicentre Evaluation of In Vitro Cytotoxicity chemicals to aquatic non-vertebrates, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 26(1994)69-78.
- [121] H. Lilius, T. Hästbacka, and al., Short Communication: A comparison of the toxicity of 30 reference chemicals to *Daphnia Magna* and *Daphnia Pulex*, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 14(1995)2085-2088.
- [122] B. Nunes, F. Carvalho, and L. Guilhermino, Acute toxicity of widely used pharmaceuticals in aquatic species: *Gambusia holbrooki*, *Artemia parthenogenetica* and *Tetraselmis chuii*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61(2005)413-419.

- [123] S. S. Caldas, C. M. Bolzan, and al., Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey, *Environ Sci Pollut Res*, 20(2013)5855-5863.
- [124] M. S`liwka-Kaszyńska, A. Kot-Wasik, and al., Preservation and Storage of Water Samples, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 33(2003) 31-44.
- [125] M. Gros, M. Petrović, and al., Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters, *Talanta*. 70(2006)678-690.
- [126] A. Kot-Wasik, J. Dębska, and al., Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 26(2007)557-568.
- [127] I. Ferrer, J. A. Zweigenbaum, and al., Analysis of 70 Environmental Protection Agency priority pharmaceuticals in water by EPA Method 1694, *Chromatography A*. 1217(2010)5674-5686.
- [128] T. Vasskog, U. Berger, and al., Selective serotonin reuptake inhibitors in sewage influents and effluents from Tromsø, Norway, *Chromatography A*. 1115(2006)187-195.
- [129] X. Zhang, Y. Yang, J. Zhang, and al., Determination of emerging chlorinated byproducts of diazepam in drinking water, *Chemosphere*. 218(2019)223-231.
- [130] C. A. A. de Almeida, M. S. Oliveira, C. A. Mallmann, and al., Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites, *Environ Sci Pollut Res*. 22, (2015)17192-17201.
- [131] S. M. R. Wille, K. E. Maudens, and al., Development of a solid phase extraction for 13 ‘new’ generation antidepressants and their active metabolites for gas chromatographic–mass spectrometric analysis, *Chromatography A*. 1098(2005)19-29.
- [132] F. Valentini, D. Compagnone, A. Gentili, and al., An electrochemical ELISA procedure for the screening of 17 β -estradiol in urban waste waters, *Analyst*. 127(2002)1333-1337.
- [133] S.-M. Huo, H. Yang, and al., Development and validation of a highly sensitive ELISA for the determination of pharmaceutical indomethacin in water samples, *Talanta*, 73(2007)380-386.
- [134] W. L. Shelver, N. W. Shappell, M. Franek, and al., ELISA for Sulfonamides and Its Application for Screening in Water Contamination, *Agric. Food Chem*. 56(2008)6609-6615.
- [135] C. N. Nunes, L. E. Pauluk, V. E. dos Anjos, and al., New approach to the determination of contaminants of emerging concern in natural water: study of alprazolam employing adsorptive cathodic stripping voltammetry, *Anal Bioanal Chem*, 407(2015)6171-6179.
- [136] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, 1984.

- [137] H. Métivier-Pignon, C. Faur-Brasquet, and al., Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters, *Separation and Purification Technology*. 31(203)3-11.
- [138] A. C. Lua and Q. Jia, Adsorption of phenol by oil–palm-shell activated carbons in a fixed bed, *Chemical Engineering Journal*. 150(2009)455-461.
- [139] O. Chabbout and S. Hafsi, Etude de l'adsorption d'une amine sur le quartz, 2013.
- [140] S. Gendrault-Derveaux, Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine, These de doctorat, Lyon, INSA, 2004.
- [141] M. Suzuki, Adsorption engineering. Tokyo: Amsterdam; New York: Kodansha, Elsevier, 1990.
- [142] S. O. Obaje, J. I. Omada, and al., Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review, *Science and Technology*. 3(2013)264-270.
- [143] F. Bergaya and G. Lagaly, Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in *Developments in Clay Science*. 5(2013)1-19.
- [144] C. M. Sayers and L. D. den Boer, The elastic anisotropy of clay minerals Elastic anisotropy of clay minerals, *Geophysics*. 81(2016)193-203.
- [145] S. W. Bailey, Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee on clay minerals, *American Mineralogist*. 65(1980)1-7.
- [146] R. Rodríguez, A. Jiménez, and al., Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients, *Trends in Food Science & Technology*. 17(2006)3-15, janv. 2006.
- [147] E. Tsagaraki, H. N. Lazarides, and al., Olive Mill Wastewater Treatment, in *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*, Boston, MA, (2007)133-157
- [148] M. Niaounakis and C. P. Halvadakis, Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey. 2006.
- [149] Z. Anwar, M. Gulfray, and al., Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 7(2014)163-173.
- [150] A. Nefzaoui, Valorisation des sous-produits de l'olivier, *Options Méditerranéennes*. 16(1991)101-108.
- [151] R. Baccar, J. Bouzid, and al., Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. 162(2009)1522-1529.
- [152] F. Sellami, S. Hachicha, and al., Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters, *Bioresource Technology*. 99(2008)6900-6907.

- [153] H. Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Université de Tunis El Manar, 2015.
- [154] H. F. Stoeckli, Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, *Carbon*. 28(1990)1-6.
- [155] A. Perrard, L. Retailleau, R. Berjoan, and al., Liquid phase oxidation kinetics of an ex-cellulose activated carbon cloth by NaOCl, *Carbon*. 50(2012)2226-2234.
- [156] H. Mellouk, Extraction des volatils à partir du bois par détente instantanée contrôlée : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides, Université de La Rochelle, 2007.
- [157] C. E. Byrne and D. C. Nagle, Carbonized wood monoliths—Characterization, *Carbon*. 35(1997)267-273.
- [158] E. Fernandez, T. A. Centeno, and al., Chars and Activated Carbons Prepared from Asturian Apple Pulp, *Adsorption Science & Technology*. 19(2001)645-653.
- [159] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, and al., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*. 37(1999)1379-1389.
- [160] S. Madrau, Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, phdthesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [161] J. B. Castro, P. R. Bonelli, and al., Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39(2000)4166-4172.
- [162] J. K. Böhlke, J. R. De Laeter, P. De Bièvre, and al., Isotopic Compositions of the Elements, 2001, *Physical and Chemical Reference Data*. 34(2005)57-67.
- [163] Y. Zhang, X. Cai, W. Xiong, and al., Molecular Insights into the pH-Dependent Adsorption and Removal of Ionizable Antibiotic Oxytetracycline by Adsorbent Cyclodextrin Polymers, *PLOS ONE*. 9(2014)86228.
- [164] M. J. Avena and L. K. Koopal, Kinetics of Humic Acid Adsorption at Solid-Water Interfaces, *Environ. Sci. Technol.* 33(1999)2739-2744.
- [165] R. Kummert and W. Stumm, The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃, *Journal of Colloid and Interface Science*. 75(1980)373-385.
- [166] S. Netpradit, P. Thiravetyan, and al., Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*. 270(2004)255-261.
- [167] F. Zidane, P. Drougi, B. Lekhlif, and al., Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation, *Hazardous Materials*. 155(2008)153-163.

- [168] A. Oulebsir, T. Chaabane, H. Tounsi, et al., Treatment of artificial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin by a sequential electrocoagulation with calcium salt followed by nanofiltration, *Environmental Chemical Engineering*. 8(2020)104597.
- [169] T. Chaabane, S. Zaidi, A. Darchen, and al., Treatment of pharmaceutical effluent by electrocoagulation coupled to nanofiltration, *Desalination and Water Treatment*. 51(2013)4987-4997.
- [170] A. K. Golder, A. N. Samanta, and al., Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*. 52(2006)102-109.
- [171] S. Zaidi, T. Chaabane, V. Sivasankar et al., Performance efficiency of electro-coagulation coupled electro-flotation process (EC-EF) versus adsorption process in doxycycline removal from aqueous solutions, *Process Safety and Environmental Protection*. 102(2016)450-461.
- [172] E. Tchongui-Kamga, N. Audebrand, and al., Effect of co-existing ions during the preparation of alumina by electrolysis with aluminum soluble electrodes: Structure and defluoridation activity of electro-synthesized adsorbents, *Hazardous Materials*. 254-255(2013)125-133.
- [173] C. García-Gómez, M. L. Rivera-Huerta, F. Almanzan-Garcia, et al., Electrocoagulated Metal Hydroxide Sludge for Fluoride and Arsenic Removal in Aqueous Solution: Characterization, Kinetic, and Equilibrium Studies, *Water Air Soil Pollut*. 227(2016)96.
- [174] J. Yu and R. Xu, Rich Structure Chemistry in the Aluminophosphate Family, *Acc. Chem. Res*. 36(2003)481-490.
- [175] T. Picard, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, Thèse de doctorat, Limoges, 2000.
- [176] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*. 38(2004)11-41.
- [177] G. Chen and Y.-T. Hung, Electrochemical Wastewater Treatment Processes. In: *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*, Humana Press. (2007)57-106.
- [178] O. Sahu, B. Mazumdar, and al., Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review, *Environ Sci Pollut Res*. 21(2014)2397-2413.
- [179] S. E. Sadek, electrochemical method for removal of phosphates from waste waters, (1970).
- [180] E. A. Vik, D. A. Carlson, and al., Electrocoagulation of potable water, *Water Research*. 18(1984)1355-1360.
- [181] L. Xu, B. Sheldon, and al., Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation, *Poultry Science*. 81(2002)785-792.

- [182] N. Mameri, A. R. Yeddou, and al., Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Research*. 32(1998)1604-1612.
- [183] C. L. Lai and S. H. Lin, Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chemical Engineering*. 95(2003)205-211.
- [184] M. Bayramoglu, M. Kobya, and al., Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Separation and Purification Technology*. 37(2004)117-125.
- [185] M. Aoudjehane, A. Chafou, and al., Treatment of cutting oil emulsion by electrocoagulation with iron electrodes, *Water Quality Research Journal of Canada*. 45(2010)499-508.
- [186] S. Zhang, J. Zhang, and al., Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 117(2013)73-80.
- [187] A. Oulebsir, T. Chaabane, S. Zaidi, et al., Preparation of mesoporous alumina electro-generated by electrocoagulation in NaCl electrolyte and application in fluoride removal with consistent regenerations, *Arabian Journal of Chemistry*. 13(2020)271-289.
- [188] J. P. Chen, S.-Y. Chang, and al., Electrolysis, In: *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press. (2005)359-378.
- [189] S. H. Lin, C. T. Shyu, and al., Saline wastewater treatment by electrochemical method, *Water Research*. 32(1998)1059-1066.
- [190] M. Carmona, M. Khemis, J.-P. Leclerc, and al., A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, *Chemical Engineering Science*. 61(2006)1237-1246.
- [191] C. An, G. Huang, Y. Yao, and al., Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review, *Science of The Total Environment*. 579(2017)537-556.
- [192] P. Cañizares, C. Jiménez, and al., The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters, *Hazardous Materials*. 163(2009)158-164.
- [193] I. Zongo, Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, Institut National Polytechnique de Lorraine (2009).
- [194] A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoğlu, and al., A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution, *Hazardous Materials*. 149(2007)475-481.
- [195] H. Liu, X. Zhao, and al., Electrocoagulation in Water Treatment, in *Electrochemistry for the Environment*. (2010) 245-262.

- [196] M. Aliofkhazraei, *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*. BoD – Books on Demand, (2014).
- [197] M. Tir and N. Moulai-Mostefa, Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method, *Hazardous Materials*. 158(2008)107-115.
- [198] J. L. Trompette and H. Vergnes, On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes, *Hazardous Materials*. 163(2009)1282-1288.
- [199] W.-L. Chou, C.-T. Wang, and al., Electrochemical removal of salicylic acid from aqueous solutions using aluminum electrodes, *Desalination*. 271(2011)55-61.
- [200] A. K. Golder, N. Hridaya, and al., Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes, *Hazardous Materials*. 127(2005)134-140.
- [201] S. Vasudevan, J. Lakshmi, and al, Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode, *Desalination*. 310(2013)122-129.
- [202] A. Alvarez-Gallegos and D. Pletcher, The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents, *Electrochimica Acta*. 44(1999)2483-2492.
- [203] F. Ulu, S. Barışçı, M. Kobya, and al., Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions, *Separation and Purification Technology*. 133(2014)246-253.
- [204] D. Ghosh, C. R. Medhi, and al., Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections, *Chemosphere*. 73(2008)1393-1400.
- [205] J. Lu, Y. Li, M. Yin, and al., Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions, *Chemical Engineering Journal*. 267(2015)86-92
- [206] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, and al., Electrocoagulation (EC) — science and applications, *Journal of Hazardous Materials*. 84(2001)29-41.
- [207] A. Haddam, *Conduite et mise en oeuvre de la norme iso 17025 au laboratoire de mecanique des sols de la faculte de technologie pour trois perimetres d'essais (tamisage, sedimentometrie et essai au bleu de methylene)*, Université de Tlemcen (2013).
- [208] N. Rouge, *Etude, validation, et intégration d'un processus de qualification du personnel pharmaceutique, au sein de l'unité centralisée de préparation des médicaments anticancéreux du centre hospitalier d'Agen, exercice*, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2015).

- [209] C. Tietje and A. Brouder, Éd., International Conference On Harmonisation Of Technical Requirements For Registration Of Pharmaceuticals For Human Use, in Handbook of Transnational Economic Governance Regimes, Brill | Nijhoff. (2010)1041-1053.
- [210] P. Hubert, J. J. Nguyen-Huu, B. Boulanger, and al., Harmonization of strategies for the validation of quantitative analytical procedures: A SFSTP proposal–Part III, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 45(2007)82-96.
- [211] M. Mayor and G. Bourrié, Validation d'une méthode de chimie analytique. Application au dosage des anions fluorure, chlorure, nitrite, bromure, nitrate, phosphate et sulfate par chromatographie ionique. (2010)18.
- [212] A. Gustavo González and M. Ángeles Herrador, A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles, Trends in Analytical Chemistry, vol. 26(2007)227-238.
- [213] A. Bouklouze and Y. Cherrah, Validation des procédures analytiques selon la nouvelle approche basée sur l'erreur totale (profil d'exactitude), Les technologies de laboratoire. 4(2009).
- [214] P. HUBERT, J. J. Nguyen-Huu, G. Muzard, and al., Validation des procédures analytiques quantitatives : Harmonisation des démarches Partie II - Statistiques, STP pharma prat. 16(2006)30-60.
- [215] L. S. Logoyda, Development of methodology for of simultaneous determination of amlodipine, captopril and bisoprolol identification in dosage forms, Ukr. biopharm. j., 51(2017)52-55.
- [216] J. Peris-Vicente, J. Esteve-Romero, and al., Validation of Analytical Methods Based on Chromatographic Techniques: An Overview, in Analytical Separation Science, American Cancer Society. (2015)1757-1808.
- [217] S. Chandran and R. S. P. Singh, Comparison of various international guidelines for analytical method validation, Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences. 62(2007)4-14.
- [218] J.-F. Hocquette, Validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude, Cahier des Techniques de l'INRA. (2010)9.
- [219] R. Boqué, A. Maroto, J. Riu, and al., Validation of analytical methods, grasasaceites. 53(2002).
- [220] J. Breaux, K. Jones, and al., Analytical Methods Development and Validation, harm. Technol. 1(2003)6-13.
- [221] J. J. Berzas, G. Castañeda, and al., Determination of Clobazam, Clorazepate, Flurazepam and Flunitrazepam in pharmaceutical preparations, Talanta. 57(2002)333-341.

- [222] B. Stamper, W. Gul, M. Godfrey, and al., LC-MS-MS Method for Analysis of Benzodiazepines in Wastewater During Football Games IV, *J Anal Toxicol*. 41(2017)205-213.
- [223] R. J. Irvine, C. Kostakis, P. D. Felgate, and al., Population drug use in Australia: A wastewater analysis, *Forensic Science International*. 210(2011)69-73.
- [224] R. Bade, J. M. White, L. Nguyen, et al., Determining changes in new psychoactive substance use in Australia by wastewater analysis, *Science of The Total Environment*. 731(2020)39209.
- [225] L. M. De Carvalho, D. CORREIA, and al., A new method for the simultaneous determination of 1,4-benzodiazepines and amfepramone as adulterants in phytotherapeutic formulations by voltammetry, *Forensic Science International*. 202(2010)75-81.
- [226] C. N. Nunes, L. E. Pauluk, and al., New approach to the determination of contaminants of emerging concern in natural water: study of alprazolam employing adsorptive cathodic stripping voltammetry, *Anal Bioanal Che*. 407(2015)6171-6179.
- [227] K. C. Honeychurch, A. Crew, H. Northall, and al., The redox behaviour of diazepam (Valium®) using a disposable screen-printed sensor and its determination in drinks using a novel adsorptive stripping voltammetric assay, *Talanta*. 116(2013)300-307.
- [228] J. A. Raihle and V. E. Papendick, Clorazepate Dipotassium, in *Analytical Profiles of Drug Substances*, vol. 4, K. Florey, Éd. Academic Press. (1975)91-112.
- [229] A. Fililissa, S. Venkataraman, K. Laouameur, and al., Surface modification of aluminum phosphate by sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS): A new nano-structured adsorbent for an improved removal of Ponceau S", *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8(2020)103625.
- [230] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, and al., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*. 38(2000)1995-2001.
- [231] B. K. Pradhan and N. K. Sandle, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*. 37(1999)1323-1332.
- [232] M. Santiago, F. Stüber, A. Fortuny, and al., Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. 43(2005)2134-2145.
- [233] A.-N. A. El-Hendawy, Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon, *Carbon*. 41(2003)713-722.
- [234] A. Macías-García, M. A. Díaz-Díez, and al., Study of the pore size distribution and fractal dimension of HNO₃-treated activated carbons, *Applied Surface Science*. 252(2006)5972-5975.
- [235] N. Rambabu, R. Azargohar, A. K. Dalai, and al., Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from

fluid petroleum coke for environmental applications, *Fuel Processing Technology*. 106(2013)501-510.

- [236] D. Mohan, A., Sarswat, V. K. Singh, and al. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, *Chemical Engineering Journal*. 172(2011)1111-1125.
- [237] F. Gaboriaud, J. J Ehrhardt, Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: an experimental and modeling study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(2003)967-983.
- [238] G. Newcombe, R. Hayes, and al., Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 78(1993)65-71.
- [239] A. Boukerroui and M.-S. Ouali, Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium: Évolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique, *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 25(2000)583-590.
- [240] J. C. Santamarina, K. A. Klein, and al., Specific surface: determination and relevance, *Canadian Geotechnical Journal*. 39(2011)233-241.
- [241] K. G. Madsen, J. Olsen, C. Skonberg, and al., Development and Evaluation of an Electrochemical Method for Studying Reactive Phase-I Metabolites: Correlation to in Vitro Drug Metabolism, *Chem. Res. Toxicol*. 20(2007)821-831.
- [242] P. F. Pereira, W. P. da Silva, and al., A simple and fast batch injection analysis method for simultaneous determination of phenazopyridine, sulfamethoxazole, and trimethoprim on boron-doped diamond electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 766(2016)87-93.
- [243] L. Rajith, A. K. Jissy, K. G. Kumar, and al., Mechanistic Study for the Facile Oxidation of Trimethoprim on a Manganese Porphyrin Incorporated Glassy Carbon Electrode, *J. Phys. Chem*. 115(2011)21858-21864.
- [244] W. F. Smyth and A. Ivaska, A study of the electrochemical oxidation of some 1,4-benzodiazepines, *Analyst*. 110(1985)1377-1379.
- [245] L. Youcef, A. Ouakouak, D. Boulanouar, and al., Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680 / E-ISSN 2521-9782*(2014).
- [246] S. Avramidis, Enthalpy-entropy compensation and thermodynamic considerations in sorption phenomena, *Wood Sci. Technol*. 26(1992)329-333.
- [247] V. K. Gupta, I. Ali, and al, Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry, *Water Research*. 41(2007)3307-3316.

- [248] S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, 24(1898)1-39.
- [249] Y. S. Ho and G. Mckay, Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, Process Safety and Environmental Protection. 76(1998)183-191.
- [250] W. J. Weber and J. C. Morris, Equilibria and Capacities for Adsorption on Carbon, Journal of the Sanitary Engineering Division. 90(1964)79-108.
- [251] C. Aharoni and F. C. Tompkins, Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation, in Advances in Catalysis. 21(1970) 1-49
- [252] V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, and al., Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment-a Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 39(2009)783-842.
- [253] X. Chen, Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data, Information. 6(2015)14-22.
- [254] K. Y. Foo and B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems », Chemical Engineering Journal. 156(2009)2-10.
- [255] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, Journal of Hazardous Materials. 393(2020)122383.
- [256] Clorazepate, in LiverTox: Clinical and Research Information on Drug-Induced Liver Injury, Bethesda (MD): National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases, (2012).
- [257] Clorazepate, in Drugs and Lactation Database (LactMed), Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), (2006).
- [258] J. Riss, J. Cloyd, J. Gates, and al., Benzodiazepines in epilepsy: pharmacology and pharmacokinetics, Acta Neurologica Scandinavica. 118(2008)69-86.
- [259] M. Lader, Anxiolytic drugs: dependence, addiction and abuse, European Neuropsychopharmacology. 4(1994)85-91.
- [260] T. Quentin, Etude des effets d'un traitement associé de benzodiazépine (clorazébate) à un traitement de substitution aux opiacés (buprénorphine) sur les récepteurs centraux opioïdes de types mu, delta et kappa chez le rat, Université de Caen. (2006).
- [261] C. Daughton, Illicit drugs in municipal sewage: Proposed new non-intrusive tool to heighten public awareness of societal use of illicit/abused drugs and their potential for ecological consequences, in Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues. 791(2001)348-364.
- [262] W. Gul, S. W. Gul, B. Stamper, and al., LC-MS-MS Method Development and Analysis of Stimulants, Opiates, Synthetic Opiates, PCP, and Benzodiazepines in Wastewater. Preponderance of these Drugs During Football Games, Analysis of Drugs of Abuse. (2018)149-182.

- [263] E. Zuccato, C. Chiabrando, S. Castiglioni, and al., Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse, *Environ Health*. 4(2005)14.
- [264] J.-D. Berset, R. Brenneisen, and al., Analysis of illicit and illicit drugs in waste, surface and lake water samples using large volume direct injection high performance liquid chromatography-Electrospray tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS), *Chemosphere*. 81(2010)859-866.
- [265] M. Huerta-Fontela, M. T. Galceran, and al., Ultrapformance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Analysis of Stimulatory Drugs of Abuse in Wastewater and Surface Waters, *Anal. Chem*. 79(2007)3821-3829.
- [266] A. L. van Nuijs, I. Tarcomnicu, L. Bervoets, and al., Analysis of drugs of abuse in wastewater by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem*. 395(2009)819-828.
- [267] S. Castiglioni, E. Zuccato, and al., *Illicit Drugs in the Environment: Occurrence, Analysis, and Fate using Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, 2011.
- [268] C. Postigo, M. L. de Alda, and al., Evaluation of drugs of abuse use and trends in a prison through wastewater analysis, *Environment International*. 37(2011)49-55.
- [269] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and al., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research*. 38(2004)2043-2052.
- [270] V. Dulman and S. M. Cucu-Man, Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, *Hazardous Materials*. 162(2009)1457-1464.
- [271] T. Thiebault, R. Guégan, and al., Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products, *Colloid and Interface Science*. 453(2015)1-8.
- [272] L. M. Madikizela and L. Chimuka, Synthesis, adsorption and selectivity studies of a polymer imprinted with naproxen, ibuprofen and diclofenac, *Environmental Chemical Engineering*. 4(2016)4029-4037.
- [273] K. Besnard, *Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire*, Thèse de doctorat. Université Rennes 1, (2003).
- [274] C. Binet, A. Jadi, and al., Évaluation de l'importance relative des faces cristallographiques du palladium supporté sur alumine : étude infrarouge à l'aide de la molécule sonde CO, *J. Chim. Phys*. 86(1989)451-470.
- [275] L. Elrod, D. M. Shada, and al., High-performance liquid chromatographic analysis of clorazepate dipotassium and monopotassium in solid dosage forms, *Pharmaceutical Sciences*. 70(1981)793-7950

- [276] G. Newcombe and M. Drikas, Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon*. 35(1997)1239-1250.
- [277] A. K. Ouakouak and L. Youcef, Adsorption of Cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite, *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680 / E-ISSN 2521-9782, n° 27, 39-61(2016).
- [278] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques, Université Ferhat Abbas, (2018).
- [279] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, and al., Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), *Chemical Engineering Journal*. 187(2012)142-149.
- [280] H. Yuh-Shan, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*. 59(2004)171-177.
- [281] S. Wang, H. Li, S. Xie, S. Liu, et L. Xu, Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment, *Chemosphere*. 65(2006)82-87.
- [282] D. Nadia, Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, Université Abdelhamid Ibn Badis (2015).

Résumé

La présence et l'accumulation de benzodiazépines dans les matrices environnementales peut perturber la stabilité de l'écosystème et provoque des effets toxiques pour les organismes non ciblés, notamment sur la vie aquatique. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à tester l'efficacité de quelques procédés d'élimination et de traitement, à savoir : un procédé électrochimique (électrocoagulation et la dégradation électrochimique) et un procédé physico-chimique par adsorption. Ainsi d'évalue la capacité d'adsorption de plusieurs adsorbants synthétisés chimiquement, électro-chimiquement et naturels.

La méthode UV-VIS a été validée pour le dosage du clorazépaté à travers l'étude de la linéarité, l'exactitude et la fidélité.

Le traitement par EC du CLZ a été réalisé dans des cellules électrochimiques en se basant sur l'effet de quelques paramètres opératoires tels que le temps d'électrolyse et le pH. L'évaluation des résultats expérimentaux obtenus par cette méthode n'a montré aucun effet d'élimination du CLZ. L'électrolyse à des potentiels d'oxydoréduction du CLZ déterminés par la voltampérométrie cyclique a donné naissance à un sous-produit identifié par HPLC-MS/MS.

La synthèse chimique et électrochimique des phosphates d'aluminium et de l'alumine a été réalisée en modifiant quelques paramètres de synthèse tels que l'intensité de courant et le pH. Le point de charge nulle (PCN) et la surface spécifique déterminée par la méthode de BM de ces matériaux ont été déterminés. L'intensité de courant de 0.2 A a été choisie pour le reste de l'étude. Des essais d'adsorption avec ces matériaux préparés n'ont présenté aucune affinité vis-à-vis le CLZ.

L'élimination du CLZ sur la maghnite semble très importante à des pH acides et l'isotherme d'adsorption de ce système est de type I selon IUPAC et de type L selon Giles. Le modèle de pseudo first ordre de la cinétique d'adsorption décrit mieux l'adsorption du CLZ. L'utilisation des grignons d'olive et les grignons d'olive traité par le KOH (GO et GO-KOH) était inefficace pour l'élimination du CLZ. La valorisation de ces déchets naturels en charbon actif a conduit à une élimination du CLZ avec un taux d'élimination dépassant 75%. Le modèle d'Elovich ajuste mieux les résultats expérimentaux de la cinétique de l'adsorption de CLZ sur le CA et le modèle de Sips apparait le plus adapté pour ce système.

Mots clés : Benzodiazépines, Clorazépaté, Validation analytique, Electrocoagulation, Synthèse électrochimique, alumine, phosphate d'aluminium, Bleu de méthylène, Adsorption, Maghnite, Grignons d'olive, Charbon actif.

Abstract

The presence and accumulation of benzodiazepines in environmental matrices can disrupt ecosystems and harm non-target species, especially aquatic life. In this regard, we wanted to see how effective electrochemical (electrocoagulation and electrochemical degradation) and physico-chemical elimination and treatment processes by adsorption. As a result of this, we were able to assess the adsorption capacity of a variety of chemically, electrochemically, and naturally produced adsorbents.

The UV-VIS method has been validated for the determination of clorazepate through the study of linearity, accuracy and precision. EC treatment of CLZ was performed in electrochemical cells based on the effect of some operating parameters such as electrolysis time and pH. Electrolysis at redox potentials of CLZ determined by cyclic voltammetry gave rise to a by-product identified by HPLC-MS / MS. The chemical and electrochemical synthesis of aluminum phosphates and alumina has been achieved by modifying a few synthesis parameters such as current intensity and pH. The PCN and the specific surface area determined by the BM method of these materials were determined. The current intensity of 0.2 A was chosen for the remainder of the study. Adsorption tests with these prepared materials showed no affinity for CLZ.

CLZ removal from maghnite appears to be important at acidic pHs. The adsorption isotherm of CLZ on raw maghnite is type I according to IUPAC and type L according to Giles. It is demonstrated that the pseudo first order adsorption kinetics model is more suited to describe CLZ adsorption. The use of olive pomace and olive pomace treated by KOH (GO and GO-KOH) was ineffective in the removal of CLZ. The recovery of this natural waste into activated carbon has led to the elimination of CLZ with an elimination rate exceeding 75%. Elovich's model better fits the experimental results of the kinetics of the adsorption of CLZ on CA and the Sips model appears to be the most suitable for this system.

Keywords: Benzodiazepines, Clorazepate, Validation of an analytical method, Electrocoagulation, Electrochemical synthesis, alumina, aluminum phosphate, Methylene blue, Adsorption, Maghnite, Olive pomace, Activated carbon.

المخلص

يمكن أن يؤدي وجود البنزوديازيبينات وتراكمها في المصفوفات البيئية إلى تعطيل استقرار النظام البيئي والتسبب في آثار سامة للكائنات غير المستهدفة، وخاصة الحياة المائية. في هذا السياق، اهتمنا باختبار كفاءة بعض عمليات الإزالة والمعالجة، وهي: العملية الكهروكيميائية (التخثير الكهربائي والتحلل الكهروكيميائي) والعملية الفيزيائية الكيميائية عن طريق الامتصاص. وبهذا يتم تقييم قدرة الامتزاز للعديد من الممتزات المركبة كيميائياً وكيميائياً وطبيعية.

تم التحقق من صحة طريقة UV-VIS لتحديد كلورازيبينات من خلال دراسة الخطية والدقة والدقة.

تم إجراء معالجة EC لـ CLZ في الخلايا الكهروكيميائية بناءً على تأثير بعض معاملات التشغيل مثل وقت التحليل الكهربائي ودرجة الحموضة. لم يظهر تقييم النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة أي تأثير القضاء على CLZ. أدى التحليل الكهربائي عند إمكانات الأكسدة والاختزال لـ CLZ المحددة بواسطة مقياس الجهد الدوري إلى ظهور منتج ثانوي تم تحديده بواسطة HPLC-MS / MS.

تم تحقيق التركيب الكيميائي والكهروكيميائي لفوسفات الألومنيوم والألومينا من خلال تعديل بعض معايير التوليف مثل شدة التيار ودرجة الحموضة. تم تحديد نقطة التحميل الصفريّة (PCN) ومساحة السطح المحددة بواسطة طريقة BM لهذه المواد. تم اختيار التصنيف الحالي البالغ 0.2 أ لقبية الدراسة. أظهرت اختبارات الامتزاز مع هذه المواد المحضرة عدم وجود تقارب مع CLZ.

يبدو أن إزالة CLZ على maghnite مهمة جداً عند الأس الهيدروجيني الحمضي، كما أن درجة حرارة الامتزاز لهذا النظام من النوع الأول وفقاً لـ IUPAC والنوع L وفقاً لـ Giles. يصف النموذج الزائف من الدرجة الأولى لحركية الامتزاز بشكل أفضل امتزاز CLZ. كان استخدام ثقل الزيتون وثقل الزيتون المعالج بـ KOH (GO و GO-KOH) غير فعال في إزالة CLZ. أدى استرجاع هذه النفايات الطبيعية إلى كربون نشط إلى القضاء على CLZ بمعدل إزالة يتجاوز 75٪. يناسب نموذج Elovich النتائج التجريبية للحركية لامتصاص CLZ على نموذج CA ويبدو أن نموذج Sips هو الأنسب لهذا النظام.

الكلمات المفتاح: البنزوديازيبينات، كلورازيبينات، التحقق من صحة الطريقة التحليلية، التخثير الكهربائي، التركيب الكهروكيميائي، الألومينا، فوسفات الألومنيوم، الميثيلين الأزرق، الإدمصاص، المغنيت، ثقل الزيتون، الكربون المنشط.