**REPUBLIQUE DU BENIN**

- :- :- :- :- :-

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (MESRS)**

- :- :- :- :- :-

**UNIVERSITE D'ABOMEY-CALAVI (UAC)**

- :- :- :- :- :-

**INSTITUT NATIONAL DE L'EAU (INE)**

- :- :- :- :- :-

**Master Professionnel en Hydrologie (MPH2)**

- :- :- :- :- :-

**OPTION : ECOHYDROLOGIE**

**Mémoire de fin de formation**

**Pour l'obtention du diplôme de Master professionnel**

**THEME :**

# *PROCEDURES D'ELIMINATION DES RESIDUS MEDICAMENTEUX DES EAUX USEES HOSPITALIERES PAR ADSORPTION SUR LA SILICE AMORPHE*


**Rédigé par : GBAGUIDI F. C. T. Emmanuela**

**Sous la direction de :**

**Encadreur :**
**Dr. Simplice KOUDJINA Maître-Assistant/CAMES**
**ENSBBA/UNSTIM**

**Superviseur :**
**Prof. Waris Kéwouyèmi CHOUTI**
**Professeur Titulaire /CAMES**
**FAST/UAC**


**Membres du jury :**

- **Président : Professeur Waris Kéwouyèmi CHOUTI**
- **Rapporteur : Docteur Simplice KOUDJINA**
- **Examinateur : Docteur Hyacinthe AGNIMOHAN**
- **Examinateur : Docteur Arouna YESSOUFOU**

Laboratoire d'Hydrologie Appliquée

**Année Académique : 2022-2023**

## CERTIFICATION

Je certifie que ce travail fut réalisé sous ma supervision par Mlle GBAGUIDI Emmanuela Trinité Fifamè Carolla, étudiante en Master 2 en Ecohydrologie à l'Institut National de L'Eau (INE).

**Superviseur :**
**Prof. Waris Kéwouyèmi CHOUTI Professeur Titulaire /CAMES**
**FAST/UAC**

# DEDICACES

Ce travail est dédié à mes chers parents, Magloire et Colette GBAGUIDI qui m'ont dotée d'une éducation digne et ont fait de moi ce que je suis à présent.

Aucun mot ne saurait exprimer ma reconnaissance pour votre soutien inconditionnel.

# REMERCIEMENTS

Il m'est agréable de saisir cette occasion pour exprimer mes profondes gratitudes à tous ceux qui de loin ou de près, ont contribué à la réalisation de ce travail qui est le fruit de beaucoup d'effort et de sacrifice. Avec un profond sentiment de reconnaissance et de considération, je remercie :

- L'Eternel pour sa bonté immense et qui a su me guider tout le long de ce travail.
- Le Professeur Daouda MAMA, Directeur de l'Institut National de l'Eau (INE).
- Le Centre d'Excellence d'Afrique pour l'Eau et l'Assainissement (C2EA) et l'Institut National de l'Eau (INE) pour la formation reçue.
- Le Professeur Waris Kéwouyèmi CHOUTI pour notre encadrement technique et pour la rédaction de ce travail.
- Le Docteur Simplice KOUDJINA pour le sacrifice et l'accompagnement au cours de ce travail.
- Le Professeur Magloire A. N. GBAGUIDI, Maître de Conférences des universités du CAMES, Enseignant-chercheur à l'Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi (EPAC) pour ses conseils, suivis et sa disponibilité.
- Les membres du LACIE, LHA, Laboratoire de la SONEB et du laboratoire de génétique de FSS pour leur précieuse contribution dans la réalisation de mes travaux.
- Le Dr CHITOU, Mr Romaric et Mr Mouhamed BOURE.
- Tous les Honorables membres du Jury qui apprécieront ce travail de fin d'études ; Merci pour le temps que vous sacrifierez au détriment de vos occupations pour l'analyse et l'amélioration de ce travail.
- Les Professeurs Abel AFOUDA, Moussa BOUKARI, Emmanuel LAWIN et tous les autres enseignants de l'INE qui n'ont ménagé aucun effort pour faire de cette formation d'hydrologie une référence dans le domaine de l'eau au Bénin et dans l'Afrique de l'Ouest.

- Mes parents Magloire et Colette GBAGUIDI, mes frères et sœur Israël, Noé et Shany GBAGUIDI pour l'amour, l'éducation, le soutien, les prières et les conseils de tous les jours.
- Mes camarades du département d'hydrologie et gestion des ressources en eau, précisément de la filière écohydrologie qui m'ont permis d'apprendre à leurs côtés dans une ambiance fraternelle.
- Mes ami(e)s qui ont su m'accompagner et m'encourager, leurs amitiés précieuses ont rendus notre parcours d'étude inoubliable et significatif.

## Résumé :

L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés actuellement dans la recherche pour l'élimination des micropolluants organique et inorganique. L'objectif de notre travail fut de voir la possibilité de l'utilisation de la silice amorphe un adsorbant peu coûteux, dans la dépollution des eaux usées contaminées par les résidus pharmaceutiques. Les études expérimentales ont été faites par des tests de batch. L'optimisation des paramètres donne : une masse de 100 mg de silice, un temps de contact de 150 min, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, un pH = 8 et une température de 25°C pour 100 mL prélevé d'une solution de 100 mg/L de paracétamol. Pour 100 mL d'une solution de 100 mg/L d'amoxicilline, nous avons une masse de 50 mg de silice, un temps de contact de 90 min, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, un pH = 6, une température de 25°C. Une masse de 70 mg de silice, un temps de contact de 120 min, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, un pH = 6 et une température de 25°C pour 100 mL prélevé d'une solution de 100 mg/L de diclofénac. Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que l'adsorption des résidus pharmaceutiques identifiés est spontanée et exothermique. La modélisation quanto-chimique des résultats expérimentaux obtenus, révèle que les trois molécules répondent à une adsorption du modèle pseudo-second ordre (Blanchard) avec des coefficients de corrélation proche de 1. L'allure des isothermes d'adsorption du paracétamol et du diclofénac sur la silice sont de type H et sont mieux décris par le modèle d'adsorption de Langmuir ; l'amoxicilline de type S obéit au modèle d'adsorption de Freundlich.

Suite à l'application de l'adsorption aux effluents du centre CHU-MEL, on observe d'après les analyses que dans la fosse septique le paracétamol est éliminé à 86,11 %, l'amoxicilline à 91,48 % et le diclofénac à 97,35%. A l'entrée de la STEP, 85,61% de paracétamol fut éliminé, 93,98 % d'amoxicilline et 89,86 % du diclofénac puis à la sortie de la STEP 94,05% du paracétamol serait abattu, 90,47% d'amoxicilline et 90,66 % du diclofénac pouvait être également éliminé. La mesure de quelques paramètres physico-chimiques tels que le pH, la salinité, la conductivité, les TDS, Eh, oxygène dissous, la température, puis la charge organique et inorganique (avant et après traitement) montre que la silice utilisée dispose d'un bon pouvoir éliminatoire des polluants et vient confirmer que la silice amorphe utilisée est efficace dans le processus d'adsorption des micropolluants pour la dépollution des eaux usées contaminées.

Comme perspectives nous allons voir la capacité de la silice amorphe à adsorber d'autres types de médicaments et rechercher d'autres matériaux moins coûteux et efficace pour l'adsorption des polluants émergents.

**Mots clés :** Paracétamol ; Amoxicilline ; Diclofénac ; Silice amorphe ; Adsorption ; Effluents ; Dépollution.

## Abstract:

Adsorption is one of the most widely used processes in current research for the removal of organic and inorganic micropollutants. The aim of our work was to investigate the possibility of using amorphous silica, an inexpensive adsorbent, in the depollution of wastewater contaminated by pharmaceutical residues. Experimental studies were carried out using batch tests. Optimized parameters were: silica mass 100 mg, contact time 150 min, stirring speed 200 rpm, pH = 8 and temperature 25°C for 100 mL of a 100 mg/L paracetamol solution. For 100 mL of a 100 mg/L solution of amoxicillin, we have a mass of 50 mg of silica, a contact time of 90 min, a stirring speed of 250 rpm, a pH = 6 and a temperature of 25°C. A mass of 70 mg silica, a contact time of 120 min, a stirring speed of 250 rpm, a pH = 6 and a temperature of 25°C for 100 mL taken from a solution of 100 mg/L diclofenac. The thermodynamic parameters calculated show that adsorption of the pharmaceutical residues identified is spontaneous and exothermic. Quanto-chemical modelling of the experimental results obtained reveals that all three molecules respond to a pseudo-second-order adsorption model (Blanchard), with correlation coefficients close to 1. The adsorption isotherms for paracetamol and diclofenac on silica are H-type and are best described by the Langmuir adsorption model; amoxicillin is S-type and obeys the Freundlich adsorption model.

Following the application of adsorption to effluent from the CHU-MEL center, analyses show that paracetamol is 86.11% eliminated from the septic tank, amoxicillin 91.48% and diclofenac 97.35%. On entering the wastewater treatment plant (WWTP), 85.61% of paracetamol was eliminated, 93.98% of amoxicillin and 89.86% of diclofenac. On leaving the wastewater treatment plant (WWTP) 94.05% of paracetamol was eliminated, 90.47% of amoxicillin and 90.66% of diclofenac could also be eliminated. Measurements of physico-chemical parameters such as pH, salinity, conductivity, TDS, Eh, dissolved oxygen, temperature and organic and inorganic load (before and after treatment) show that the silica used has good pollutant removal capacity, confirming that the amorphous silica used is effective in the adsorption of micropollutants for the depollution of contaminated wastewater.

Looking ahead, we'll be investigating the ability of amorphous silica to adsorb other types of drugs; and looking for other less costly and more effective materials for the adsorption of emerging pollutants.

**Key words:** Paracetamol; Amoxicillin; Diclofenac; Amorphous silica; Adsorption; Effluents; Pollution control.

# Table des matières

**CERTIFICATION** ..... 2
**DEDICACES** ..... 3
**REMERCIEMENTS** ..... 4
**Résumé :** ..... 6
**Abstract:** ..... 8
**Liste des figures** ..... 11
**Liste des tableaux** ..... 12
**Liste des planches** ..... 13
**Liste des photos** ..... 13
**Liste des abréviations, sigles et acronyme** ..... 14
**INTRODUCTION** ..... 17
**I. PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE** ..... 19
**II. OBJECTIFS DE L'ETUDE** ..... 20
**III. HYPOTHÈSES** ..... 20
**CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.** ..... 23
**1.1. Quelques définitions** ..... 23
**1.2. Sources de la pollution des eaux par les produits pharmaceutiques** ..... 24
**1.3. Classification des médicaments** ..... 25
**1.4. Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux** ..... 30
**1.5. Effets de quelques résidus médicamenteux** ..... 32
**1.6. Sources de production d'eaux usées en milieu hospitalier** ..... 33
**1.7. Type de rejets hospitaliers** ..... 33
**1.8. Caractérisation des eaux usées hospitalières** ..... 34
**1.9. Règlementation en matière d'assainissement et de protection du milieu naturel** 35
**1.10. Méthodes quanto-chimiques** ..... 36
**CHAPITRE 2 :** ..... 38
**PRESENTATION DU PHENOMENE D'ADSORPTION.** ..... 38
**CHAPITRE 2 : PRESENTATION DU PHENOMENE D'ADSORPTION.** ..... 39
**2.1. Adsorption** ..... 39
**2.2. Types d'adsorption** ..... 39
**2.3. Mécanisme d'adsorption** ..... 42
**2.4. Facteurs influençant l'adsorption** ..... 43
**2.5. Equilibre thermodynamique de l'adsorption** ..... 43
**2.6. Cinétique de l'adsorption** ..... 45

**2.7. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide** ..... 47
**2.8. Modélisation des isothermes d'adsorption** ..... 48
**CHAPITRE 3 :** ..... 51
**DEMARCHE METHODOLOGIQUE** ..... 51
**CHAPITRE 3 : DEMARCHE METHODOLOGIQUE.** ..... 52
**3.1. Cadre d'étude** ..... 52
**3.2. Site d'échantillonnage des eaux usées hospitalières** ..... 52
**3.3. Matériel et méthodes d'analyses** ..... 54
**CHAPITRE 4 :** ..... 66
**RESULTATS et DISCUSSION** ..... 66
**CHAPITRE 4 : RESULTATS et DISCUSSION** ..... 67
**4.1. Energies d'adsorption** ..... 67
**4.2. Paramètres physico-chimiques optimisés** ..... 68
**4.3. Modélisation cinétique du processus d'adsorption** ..... 77
**4.4. Isothermes d'adsorption** ..... 81
**4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption** ..... 83
**4.6. Application sur les eaux usées hospitalières** ..... 88
**CONCLUSION ET PERSPECTIVES** ..... 104
**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES** ..... 106

## Liste des figures

**Figure 1 :** Sources et voies de contamination des médicaments dans l'environnement (Soufan, 2006). ..... 25
**Figure 2 :** Molécule de paracétamol (fait à LCP3M, 2023). ..... 26
**Figure 3 :** Molécule de l'amoxicilline(fait à LCP3M, 2023). ..... 27
**Figure 4 :** Molécule du diclofénac (fait à LCP3M, 2023). ..... 29
**Figure 5 :** Adsorption physique et chimique (Boussaid, 2020). ..... 41
**Figure 6 :** Etapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux (Crini et Badot, 2010). ..... 42
**Figure 7 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Khoualdi et al, 2017). ..... 47
**Figure 8 :** Carte du site d'échantillonnage (réalisée par Emmanuela Gbaguidi). ..... 52
**Figure 9 :** Schéma fonctionnel d'un spectrophotomètre (Brahimi et al, 2017). ..... 58
**Figure 10 :** Courbes d'étalonnages du paracétamol, d'amoxicilline et du diclofénac à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible de marque DR5000. ..... 59
**Figure 11 :** Mécanisme d'adsorption du paracétamol sur la silice. ..... 67
**Figure 12 :** Influence de l'effet de masse dans l'abattement d'AMOX, PARA et DICLO. ..... 68
**Figure 13 :** Effet du temps de contact dans l'élimination du paracétamol, amoxicilline et diclofénac. ..... 70
**Figure 14 :** Effet de la vitesse d'agitation dans l'abattement du PARA, AMOX et DICLO. ..... 71
**Figure 15 :** Influence du pH dans l'élimination du PARA, AMOX et DICLO. ..... 73
**Figure 16 :** Influence de la température sur l'élimination du PARA, AMOX et DICLO. ..... 74
**Figure 17 :** Influence de la température pour évaluer les énergies libres, entropie et enthalpie. ..... 75
**Figure 18 :** Rendement du PARA, AMOX et DICLO en fonction des concentrations. ..... 76
**Figure 19 :** Modèle du pseudo-premier ordre. ..... 78
**Figure 20 :** Modèle du pseudo-second ordre. ..... 78
**Figure 21 :** Simulation des modèles pour le paracétamol. ..... 80
**Figure 22 :** Simulation des modèles pour l'amoxicilline. ..... 81
**Figure 23 :** Simulation des modèles pour le diclofénac. ..... 81
**Figure 24 :** Isothermes d'adsorption. ..... 82
**Figure 25 :** Modèle de Langmuir dans le cas de l'adsorption du PARA. ..... 83
**Figure 26 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'AMOX. ..... 83
**Figure 27 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption du DICLO. ..... 84

**Figure 28 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption du PARA. 85
**Figure 29 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption de l'AMOX. 85
**Figure 30 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption du DICLO. 85
**Figure 31 :** Simulation des modèles d'adsorption du PARA sur la Silice. 87
**Figure 32 :** Simulation des modèles d'adsorption de l'AMOX sur la silice. 88
**Figure 33 :** Simulation des modèles d'adsorption du DICLO sur la silice. 88
**Figure 34 :** Concentration du PARA avant et après traitement. 89
**Figure 35 :** Concentration de l'AMOX avant et après traitement. 90
**Figure 36 :** Concentration du DICLO avant et après traitement. 91
**Figure 37 :** Taux des paramètres physico-chimique avant (AVT) et après (APT) traitement. 94
**Figure 38 :** Taux de DCO et $DBO_5$ avant (AVT) et après (APT) traitement. 96
**Figure 39 :** Rapport DCO/$DBO_5$. 99

## Liste des tableaux

**Tableau 1 :** Propriétés physicochimiques de l'amoxicilline (Sebsi, 2022). 28
**Tableau 2 :** Principales caractéristiques physico-chimiques du diclofénac (Boussaid, 2020). 30
**Tableau 3 :** Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement (Vulliet et al, 2011) ; (Benchaabane, 2019). 31
**Tableau 4 :** Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption (Cherfaoui et al, 2020). 40
**Tableau 5 :** Rôles de matériel, appareils et produits utilisés durant notre étude. 55
**Tableau 6 :** Valeurs des énergies d'adsorption du paracétamol. 67
**Tableau 7 :** Energies expérimentales liées au mécanisme adsorption du PARA, de l'AMOX et DICLO sur la silice amorphe. 75
**Tableau 8 :** Paramètres cinétiques d'adsorption du PARA, de l'AMOX et DICLO sur la silice amorphe (modèles Pseudo-premier ordre et Pseudo-second). 79
**Tableau 9 :** Constantes du modèle de Langmuir. 84
**Tableau 10 :** Constantes du modèle Freundlich. 86
**Tableau 11 :** Taux d'élimination du PARA, AMOX et DICLO grâce à la station d'épuration. 91

**Tableau 12 :** Rendement d'élimination du PARA, AMOX et DICLO après application de la silice. ..... 92
**Tableau 13 :** Rendement d'élimination de la DCO. ..... 97
**Tableau 14 :** Rendement d'élimination de la $DBO_5$. ..... 98

## Liste des planches

**Planche 1:** Fosse septique, entrée et sortie de la station d'épuration (prise par Emmanuela Gbaguidi). ..... 53
**Planche 2 :** Appareils et matériel utilisés (photos prise par Emmanuela Gbagudi, 2023). ..... 54
**Planche 3 :** Produits chimiques utilisés (photos prise par Emmanuela Gbagudi, 2023). ..... 55
**Planche 4 :** Valeurs affichées par le pH-mètre suite au calibrage (photo prise par Emmanuela Gbaguidi, 2023). ..... 57
**Planche 5 :** Eaux prélevée dans la fosse septique et à la station d'épuration (photo prise par Emmanuela Gbaguidi). ..... 92
**Planche 6 :** Eaux des sites après traitement (photo prise par Emmanuela Gbaguidi). ..... 93

## Liste des photos

**Photo 1 :** Mesure des paramètres in situ (prise par Emmanuela Gbaguidi). ..... 53
**Photo 2 :** Solution mère de diclofénac de 100ppm préparée (photo prise par Emmanuela Gbaguidi, 2023). ..... 56

## Liste des abréviations, sigles et acronyme

| | |
|---|---|
| **AFNOR** | **Agence française de normalisation** |
| **AMOX** | **Amoxicilline** |
| **CAP** | **Charbon actif en poudre** |
| **CAG** | **Charbon actif en grain** |
| **°C** | **Degré Celsius** |
| **CHU-MEL** | **Centre Hospitalier Universitaire de la Mère et de l'Enfant de la Lagune** |
| **CNH-HKM** | **Centre National Hospitalier Hubert Koutoukou Maga** |
| **CE** | **Conductivité Electrique** |
| **Co** | **Concentration initiale** |
| **DBO5** | **Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours à l'abri de la lumière** |
| **DCO** | **Demande Chimique en Oxygène** |
| **DFT** | **Density Functional Theory** |
| **DICLO** | **Diclofénac** |
| **Eh** | **Potentiel Rédox** |
| **Ev** | **Electron volt** |
| **ISO** | **Organisation Internationale de Normalisation** |
| **K** | **Degré Kelvin** |
| **LCP3M** | **Laboratoire de Chimie-Physique, Matériaux et Modélisation Moléculaire** |
| **mg/g** | **Milligramme par gramme** |

| | |
|---|---|
| **mL** | **Millilitre** |
| **mol/L** | **Mole par litre** |
| **NF** | **Norme Française** |
| **OD** | **Oxygène dissous** |
| **pH** | **Potentiel d'hydrogène** |
| **PARA** | **Paracétamol** |
| **Ppm** | **Partie par million** |
| **Qe** | **Quantité absorbée à l'équilibre** |
| **Qm** | **Quantité absorbée maximale** |
| **RM** | **Résidus médicamenteux** |
| **R (%)** | **Rendement en pourcentage** |
| **STEP** | **Station d'épuration** |
| **SONEB** | **Société Nationale des Eaux du Bénin** |
| **tr/min** | **Tour par minute** |
| **TAC** | **Titre alcalimétrique complet** |
| **TDS** | **Total Disloved Solids** |
| **UAC** | **Université d'Abomey-Calavi** |
| **µƧ/cm** | **Microsiemens par centimètre** |
| **VASP** | **Vienna Ab initio Simulation Package** |

# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

L'essor des sciences, des techniques et des technologies a permis de progrès considérables y compris dans l'industrie chimique avec la découverte et l'innovation sans cesses croissantes de nouvelles molécules pour satisfaire la demande exponentielle d'un monde en quête de bien-être (Gbaguidi, 2018). Le revêt de ce développement fulgurant est que depuis plusieurs décennies des molécules de la chimie moderne, et leurs produits de dégradation sont détectés dans l'environnement (Dagot, 2018). Ce constat n'épargne pas les produits pharmaceutiques. En effet, l'usage des médicaments est justifié par des effets biologiques significatifs désirés. Mais, la dispersion dans l'environnement de ces molécules seules ou mélangées à d'autres polluants, induit des perturbations et des effets toxiques sur les organismes exposés (Bouvier et al, 2016). L'OMS a reconnu que la surconsommation et le rejet d'antibiotiques dans l'environnement exacerbent la résistance aux antibiotiques et constituent une question urgente de santé mondiale car, elles causeront plus de décès dans le monde que le cancer d'ici 2050 (Moreira, 2016). La présence de composés pharmaceutiques et leurs résidus dans l'environnement s'expliquent par quatre voies. La première, majoritaire, est celle de leurs usages humains et vétérinaires. La deuxième est constituée par les rejets des établissements de soins. La troisième concerne les rejets de médicaments non utilisés. La dernière est celle des industries pharmaceutiques. Un suivi strict de ses effluents est fait après traitement dans les pays développés. Mais ce n'est pas le cas dans les pays émergents qui fabriquent beaucoup de médicaments génériques. Cependant plusieurs des molécules issues de ces produits médicamenteux sont retrouvées dans l'environnement par rejet. Au nombre de ces médicaments se retrouvant dans la matrice environnementale, on peut citer entre autres, l'aspirine, le paracétamol, l'ibuprofène, le diazépam, le diclofénac, la carbamazépine et autres (Hounfondji, 2021). Il est déplorable de voir que la majorité des pays sous-développés ne dispose pas d'assez de stations de traitement et d'épuration des eaux polluées (STEP), non seulement adéquates et efficace pour l'élimination des résidus médicamenteux présents dans les effluents hospitaliers.

A cet effet, il devient une priorité de trouver des procédés et moyens d'élimination des éléments xénobiotiques spécifiques contenues dans ses effluents. Les études menées par plusieurs chercheurs tels que Larous et *al* (2016), Limousy et *al* (2017) et bien d'autres également sur la sorption ont montré que le processus

d’absorption est peut-être un moyen économique et efficace d’élimination des polluants des eaux usées et ceci en utilisant l’argile comme catalyseur.

Pour notre étude le choix a été porté sur la silice amorphe, très utilisé comme support pour les catalyseurs et récemment utilisé comme adsorbant dans le processus d'adsorption. Cette deuxième utilisation de la silice est d'un grand intérêt pour la dépollution des effluents contenant de grandes quantités de molécules bioorganiques et autres (Amandjigbeto, 2022).

Tout ceci explique notre thème de travail portant sur « **PROCEDURES D’ELIMINATION DES RESIDUS MEDICAMENTEUX DES EAUX USEES HOSPITALIERES PAR ADSORPTION SUR LA SILICE AMORPHE**. ». Ce travail va dans le sens du traitement des eaux usées à l’aide d’un absorbant aux caractéristiques préalablement connues et surtout la préservation de la ressource eau.

Le document est structuré en quatre chapitres

- **Un premier chapitre**, consacrée à la synthèse bibliographique et les concepts,
- **Un deuxième chapitre** est dédié à la présentation du phénomène d’adsorption et des méthodes quanto-chimique,
- **Le troisième chapitre** présente la démarche méthodologique adoptée pour l’élimination des résidus médicamenteux,
- **Le quatrième chapitre** présente les analyses et l’adsorption du paracétamol, amoxicilline et diclofénac sur la silice amorphe.

# I. PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE

Au Bénin, plusieurs facteurs aggravent la présence des produits pharmaceutiques et leurs résidus dans l'environnement. Il s'agit, dans un premier temps de l'automédication avancée qui concerne la grande majorité de la population, dans un second temps, la prolifération de secteurs informels de vente illicite de produits pharmaceutiques à laquelle font face la plupart des gouvernements sans grand succès (Baxerres, 2011). Plus de 150 produits de différentes classes pharmaceutiques sont vendus à savoir les antibiotiques, les antipaludiques, les œstrogènes, les hormones, les antiinflammatoires, les analgésiques, les antiépileptiques, les antidépresseurs, les tranquillisants et les anticancéreux (Delay, 2018). Plusieurs principes actifs issus de ces produits ont été retrouvés dans l'environnement. De plus, la prolifération des établissements illégaux ou officiels de soins de santé humaine et animale sont dépourvus de prise en charge efficace des déchets d'activités de soins à risques infectieux et assimilés. Même si une structure hospitalière génère une grande quantité d'eaux usées (eaux de toilettes des patients, eaux vannes, eaux domestiques, eaux issues des services de soins, eaux des services généraux) qui peuvent assurer une dilution importante des contaminants des services hospitaliers, ce facteur de dilution ne peut être la réponse dissimulant la réalité des problèmes de contaminants dans l'environnement. De plus, le décret n°2002-484 du 15 novembre 2002 réglementant la gestion au Bénin des déchets biomédicaux stipule que tout effluent hospitalier doit être prétraité avant d'être rejeté dans la nature ou d'être déversé dans le réseau public d'assainissement. Il faut notifier que la problématique du traitement des rejets d'effluents hospitaliers revêt une importance capitale pour le Bénin. Une étude a révélé par exemple que le Centre National Hospitalier et Universitaire Koutoukou Hubert Manga (CNHU-HKM) le plus grand centre du Bénin rejette 621,6 $m^3$/j d'eau usée avec une concentration moyenne en $DBO_5$ de 2212 mg/L, en DCO de 266 mg/L et en NTK de 30 mg/L (Fagnibo, 2012). Ces valeurs sont largement au-dessus des normes de rejet en vigueur au Bénin. Il faut également ajouter que la nappe phréatique est à moins de 3 mètres du sol dans le littoral ce qui expose d'avantage les ressources en eau souterraines (Todedji et *al* ; 2021). Face à cette situation plusieurs solutions ont été envisagées pour un traitement efficace des effluents hospitaliers dont la mise en place en 1992 par les gestionnaires du CNHU-HKM d'une station d'épuration à boue activée à aération prolongée suivie d'une réfection de tout le réseau d'évacuation des

déchets liquides. Malheureusement force a été de constater que beaucoup de difficultés subsistent dans le traitement des déchets par le CNHU-HKM (Fagnibo, 2012). Des auteurs tels que De Oliviera (2019), Chouchane et *al* (2016) et bien d'autres ont montré que le processus d'absorption est un moyen efficient d'élimination des polluants des eaux usées en utilisant l'argile comme catalyseur. Ainsi, pour contribuer à la recherche de solution efficiente, la présente étude se propose d'évaluer l'efficacité de la silice amorphe comme matériau de dépollution à travers la modélisation et la pratique au laboratoire.

## II. OBJECTIFS DE L'ETUDE

### Objectif général

L'objectif général de cette étude est d'évaluer sur le plan théorique et pratique en laboratoire la possibilité de l'utilisation de la silice amorphe dans la dépollution des eaux usées hospitalières.

### Objectifs spécifiques

De façon spécifique, il s'agit de :

- Étudier le modèle et la cinétique d'adsorption théorique de plusieurs classes pharmaceutiques par la silice en utilisant la modélisation.
- Expérimenter au laboratoire en milieu réel l'élimination par la silice amorphe des résidus pharmaceutiques étudiés.
- Élucider le mécanisme d'action de la silice amorphe dans la dépollution des eaux usées hospitalière.

## III. HYPOTHÈSES

- La dépollution des molécules pharmaceutiques des eaux usées hospitalières par la silice amorphe se fait par physisorption et la cinétique de la réaction est d'ordre 2.
- L'efficacité de la dépollution des résidus pharmaceutiques par la silice amorphe est moindre en situation réelle d'utilisation à cause des interférents.

- La dépollution des molécules pharmaceutiques par la silice amorphe est dépendante des paramètres physico-chimiques.

# CHAPITRE 1:

# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- **Revue de littérature sur les résidus médicamenteux et eaux usées hospitalières.**
- **Méthodes quanto-chimiques.**

# CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.

## 1.1. Quelques définitions

Médicament : Il est toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'Homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique (Article L5111-1 du Code de la santé publique (CSP)), (https://cpcms.fr/guide-stage/.knowledge-base/quest-ce-qu'un-medicament/. Consulté le 11/07/23)

Principe actif (PA) : Il est un composant pharmaco logiquement active d'un médicament qui lui confère sa capacité et sa spécificité pour traiter ou prévenir une maladie (Boulanouar,2022).

Résidus de médicaments : Correspondent aux rejets de médicaments dans l'environnement. Ils comprennent la molécule mère mais aussi les métabolites produits à partir de celle-ci soit lors de l'usage humain du médicament, soit lors de la dégradation de celle-ci dans l'environnement (Jousseaume, 2019).

Un effluent pharmaceutique : C'est une eau résiduaire urbaine ou industrielle, et plus généralement tout rejet liquide véhiculant une certaine charge polluante (dissoute, colloïdale ou particulaire). Les activités d'une industrie pharmaceutique génèrent des rejets liquides dont la composition varie selon la nature des matières premières, du produit manufacturé, et du procédé utilisé (Sebsi, 2022).

Eaux usées : C'est une eau chargée de substances minérales, organiques ou biologiques, issues des activités humaines provoquant, sous une concentration anormale, une dégradation de la qualité de l'eau naturelle du milieu récepteur. Cette eau doit être traitée avant son rejet dans le milieu récepteur (Saadi, 2013).

Elles sont considérées comme le premier type d'eau qui reçoit les rejets de médicaments après l'utilisation thérapeutique ou diagnostique de la population, des rejets hospitaliers, ainsi que des rejets issus d'industrie pharmaceutique. Elles renferment des teneurs assez élevées. Les effluents urbains sont une des principales sources de leur déversement dans les milieux aquatiques récepteur (Boulanouar, 2022).

### 1.2. Sources de la pollution des eaux par les produits pharmaceutiques

Les sources essentielles de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être distinguées en deux types : les sources diffuses issues principalement des excrétions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement ; et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique (Djemai et al, 2020).

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu passe ensuite dans les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Il faut noter que les hôpitaux ne représentent qu'environ 20% des rejets de médicaments. Une fois rejetés par l'organisme, les médicaments, comme l'ensemble des polluants, peuvent se transformer en d'autres composés (métabolites), pouvant être plus ou moins toxiques que la molécule parente, ou se combiner avec d'autres composés : on dit alors qu'ils sont conjugués (Besse, 2010).

Quant aux médicaments à usage vétérinaire, les antibiotiques et les antiparasitaires sont essentiellement utilisés puis administrés avec la nourriture (Boxhall et al., 2003 ; Halling-Sørensen et al., 1998). Ces médicaments peuvent être dispersés directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux dans les champs…) ou bien les polluer indirectement via l'épandage de lisiers contaminés (Carlson et al., 2009a).

Enfin, les rejets des usines de fabrication ou de conditionnement qui peuvent entraîner des pics de contamination localisés (Larsson et al., 2007) et affecter les écosystèmes et les organismes exposés (Carlson et al., 2009).

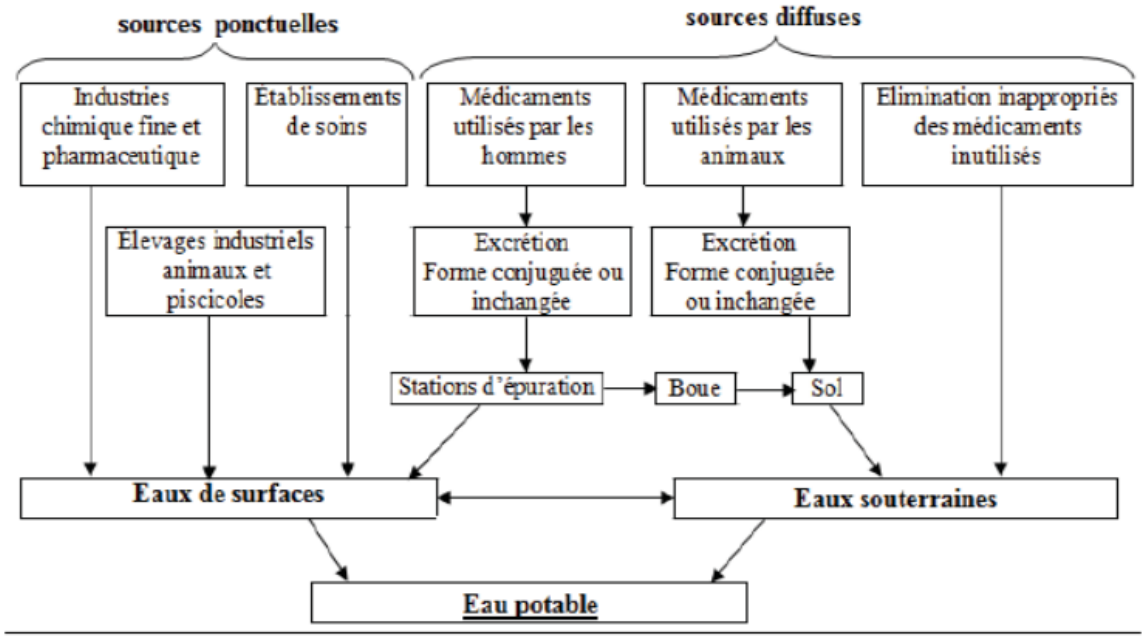



**Figure 1 :** Sources et voies de contamination des médicaments dans l'environnement (Soufan, 2006).

### 1.3. Classification des médicaments

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme et classes thérapeutiques selon les pathologies traitées. En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante pour le médecin l'ensemble des médicaments. On a donc recours à un système hétérogène de classes pharmaco thérapeutiques qui allie les mécanismes d'action et l'effet thérapeutique. La plus répandue est la classification ATC (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite.

- **Les analgésiques : le paracétamol**

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques en vente libre, présent dans toutes les pharmacies familiales, souvent utilisé en automédication, et à large utilisation pédiatrique. C'est l'antalgique - antipyrétique le plus consommé dans le monde. Grâce à son prix, son efficacité et l'absence d'effets indésirables majeurs, le paracétamol est le médicament le plus prescrit dans plusieurs pays dans le monde (Brahimi, 2017).

- Selon la nomenclature de l'IUPAC, le paracétamol ou l'acétaminophène est appelé : *N*-(4-hydroxyphényl) éthanamide.

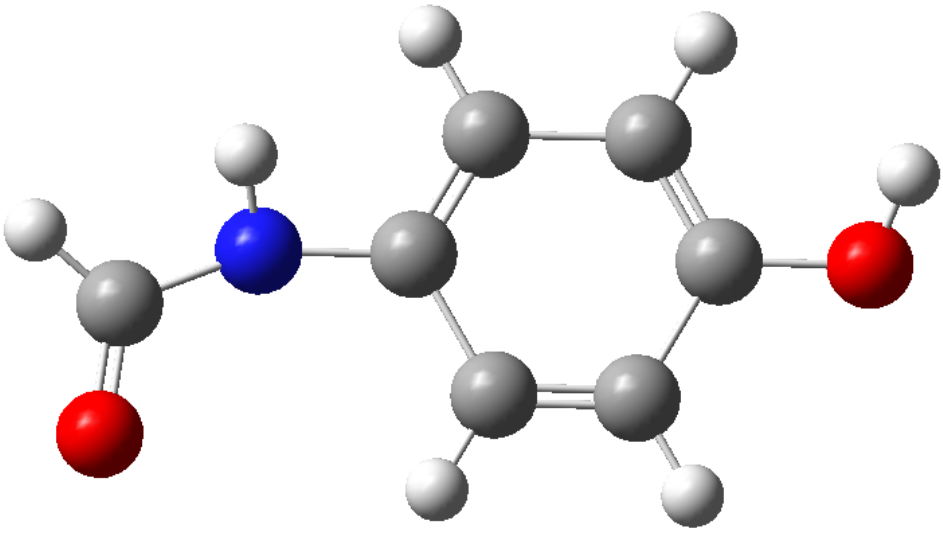


**Figure 2 :** Molécule de paracétamol (fait à LCP3M, 2023).

**Tableau 1 :** Propriétés physicochimiques du paracétamol (Brahimi, 2017).

| **Dénomination selon l'IUPAC** | **Paracétamol ; Acetaminophène; N-(4-hydroxyphenyl)acetamide** |
|---|---|
| Formule chimique | $C_8H_9NO_2$ |
| Fonction chimique | Organique ; Aromatique ; Phénol |
| Masse molaire | 151.163 mg/mol |
| Point de fusion | 168 °C |
| Densité | 1.293 à 21 °C |
| pKa | 9.38 |
| pH | 5.5 - 6.5 à la saturation |
| Solubilité | Dans l'eau, 14 g/L à 25 °C |

- **Les antibiotiques : Amoxicilline**

L'amoxicilline est un antibiotique β-lactamine bactéricide de la famille des aminopénicillines indiqué dans le traitement des infections bactériennes à germes sensibles. La molécule est souvent prescrite pour des cas d'angines, de bronchites, d'infections digestives et urinaires. L'action antibactérienne est essentiellement due à l'inhibition de certaines enzymes hydrolases responsables de l'hydrolyse des molécules et notamment de la synthèse des parois bactériennes. Un blocage de ces processus conduit à la mort cellulaire. L'amoxicilline fait partie des antibiotiques les plus consommés, celle-ci peut atteindre des quantités très élevées, plusieurs centaines de milliers de kg chaque année en France (Besse et al. 2008). Malgré une dégradation notable (temps de demi-vie d'environ 1 heure), l'amoxicilline en raison d'une importante consommation par la population, peut être quantifiée dans les eaux de surfaces à des concentrations dépassant aisément plusieurs centaines de $ng.L^{-1}$ (Kasprzyk-Hordern et al. 2008).

- **La structure chimique de l'amoxicilline**

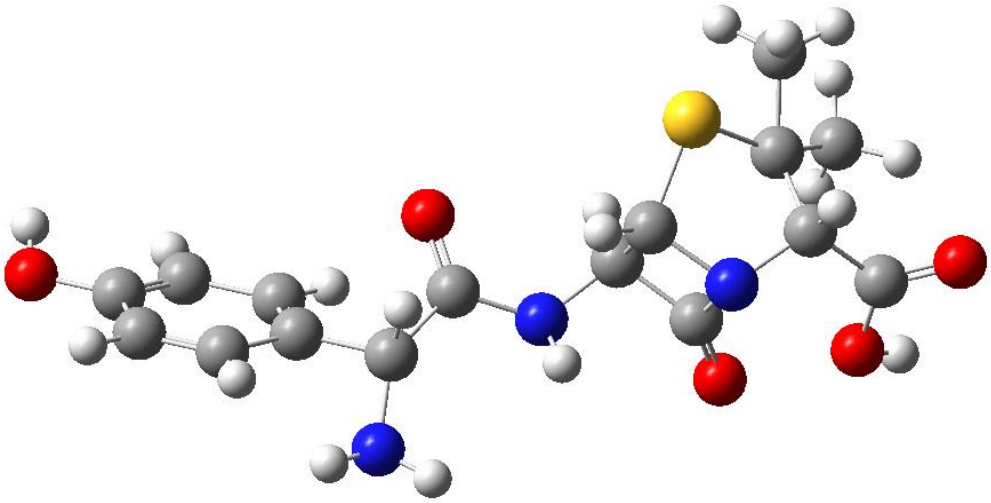


**Figure 3 :** Molécule de l'amoxicilline(fait à LCP3M, 2023).

- Structurellement, la molécule est constituée d'un cycle aromatique et d'un cycle bêta-lactame. Les groupements fonctionnels associés permettent à la molécule d'avoir deux pKa. Le premier est de 3.23 et le second est de 7.43. Ainsi, pour des pH inférieurs au premier pKa, les groupements fonctionnels sont protonés et la molécule est sous forme cationique. Entre les deux pKa, un comportement zwitterionique caractérise l'état de charge électrique de l'amoxicilline. Puis, au-dessus du deuxième pKa, une

déprotonation des groupements fonctionnels intervient, l'amoxicilline est alors sous forme anionique (De oliveira, 2019).

**Tableau 1 :** Propriétés physicochimiques de l'amoxicilline (Sebsi, 2022).

| | |
|---|---|
| **Propriétés chimiques** | |
| Formule | $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ |
| Massemolaire | 365,404 ± 0,021g/mol |
| pKa | 2,8 |
| **Propriétés physiques** | |
| T°fusion | 194 °C |
| Solubilité | 3 430 mg $L^{-1}$ eau à 25 °C |
| Pression devapeursaturante | 4,69 × $10^{-17}$mmHg à 25 °C |

- **Anti-inflammatoire : Diclofénac**

Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) de type arylacétique. Il est largement diffusé dans la pharmacopée mondiale sous diverses appellations telles que biofénac, clofénac, voltarène, votrex, divido, … etc. Il est produit sous forme de comprimé, gélules, gel ou suppositoires. On distingue deux types du diclofénac à savoir le diclofénac sodique et celui potassique. Dans les études pharmacologiques, il a montré une activité anti-inflammatoire (soulage la raideur et le gonflement), analgésique (abaisser la douleur), et antipyrétique (abaisser la fièvre). Le diclofénac sodique est un sel de sodium d'une amine phényle acétique acide1 rapidement absorbé après administration orale, ayant une mi-temps biologique courte entre 1 et 2 h et haute solubilité supérieure à pH = 5.

- **Structure chimique du diclofénac**

La formule chimique du diclofénac est $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, par contre la structure chimique est constituée de deux noyaux sensiblement perpendiculaires. Le noyau (A) est substitué en ortho de l'amine par un groupe acétique. Alors que le noyau (B) porte deux atomes de chlore sur les sommets 2 et 6 respectivement.

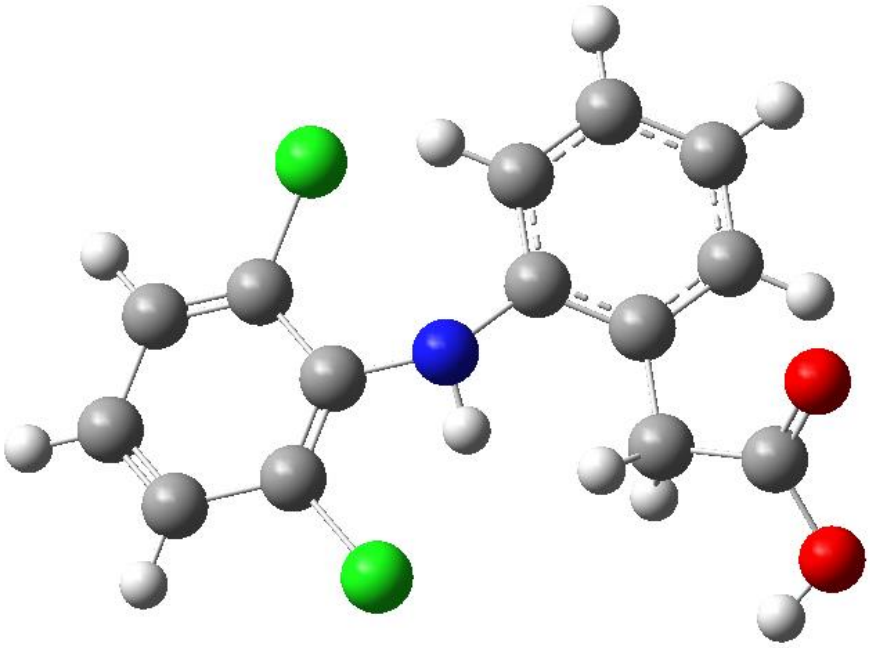


**Figure 4 :** Molécule du diclofénac (fait à LCP3M, 2023).

- **Propriétés du diclofénac**

Le devenir des médicaments dans le métabolisme ou dans l'environnement est étroitement lié à leurs propriétés physico-chimiques qui vont conditionner leur comportement et leur mobilité dans les différents milieux aquatiques. Les principales propriétés physico-chimiques qui peuvent jouer un rôle déterminant sont la solubilité, le pKa, et le coefficient de partage (logKow) (Fent et al. 2006 ; Rivera ,2012) :

- La solubilité : Elle est définie comme la capacité d'un composé à se dissoudre dans l'eau à une température déterminée (Jjemba, 2006). La solubilité du diclofénac est estimée à 2,37 mg/L en eau à 25°C. Généralement, la biodisponibilité d'un composé est proportionnelle à sa solubilité ce qui veut dire que si la solubilité est faible (mg/L), la biodisponibilité sera faible et en conséquence la toxicité sera également faible, en revanche le potentiel de bioaccumulation sera élevé et vice –versa.

- Le pKa : ce paramètre donne le degré d'ionisation d'un acide en solution. Le pKa du diclofénac est égale à 4,15, ce qui indique qu'il existe sous sa forme dissociée dans l'eau (en forme d'anion) (HSDB, 2012). Le pKa a un effet sur la biodisponibilité des molécules, leur réactivité chimique et en conséquence, leur devenir dans l'environnement. Le diclofénac est un acide faible ce qui lui confère une faible tendance à l'adsorption par les boues à pH neutre (Fent et al. 2006). Mais, cette dernière augmente avec la diminution du pH.
- Le coefficient de partage octanol-eau (logKow, aussi appelé logP) : C'est un paramètre qui indique si la molécule est hydrophile ou hydrophobe (Casellas et al, 2010). Il mesure la tendance d'une molécule à partir avec les lipides (ou graisses), et peut donner une idée de l'adsorption dans la biomasse et de la distribution entre les différents compartiments de l'environnement (Cunningham, 2008). A titre indicatif, les composés de haut poids moléculaire et haut logKow (supérieur à 5) sont facilement adsorbés par les sédiments et peuvent être retirés par coagulation (Vieno et al. 2007 ; cités par Pal et al. 2010).

**Tableau 2 :** Principales caractéristiques physico-chimiques du diclofénac (Boussaid, 2020).

| **Classe thérapeutique** | **Anti-inflammatoires non stéroïdiens** |
|---|---|
| Famille | D'acide benzène-acétique |
| Formule chimique | $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ |
| Masse molaire (g/mole) | 296,149 g/mol |
| PKa | 4.15 |
| Solubilité | 2,37 $mg \cdot l^{-1}$ (eau, 25 °C) |
| Point de fusion | 284.0°C |
| $LogK_{ow}$(ou logP) | 4.51 |

### 1.4. Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux

De nombreuses classes pharmaceutiques telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des normolipemiants, des antihypertenseurs, des β-bloquants, des agents de contraste ou des antiépileptiques sont retrouvées dans les eaux (Heberer, 2002). D'une manière générale, les concentrations en produits pharmaceutiques retrouvées dans

l'environnement varient d'un composé à l'autre, mais également d'un site à l'autre. Les concentrations rapportées dans les effluents de stations d'épuration ou dans l'eau de surface vont de quelques nano-grammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre. Les différences régionales d'utilisation des médicaments ainsi que la biodégradabilité des produits pharmaceutiques et de leurs métabolites pourraient expliquer ces différences de concentrations retrouvées dans l'environnement (Halling-sorensen, et al, 1998).

**Tableau 3 :** Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement (Vulliet et al, 2011) ; (Benchaabane, 2019).

| Groupe | Produits pharmaceutiques | Concentration (mg/L) |
|---|---|---|
| Antibiotique | Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, exythromycin, N4-AcetySulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin | 1.7 |
| Antidépressifs | Mianserin | 0.004 |
| Tranquillisants | Diazépam | |
| Antiépileptiques | Carbamazépine | 1.21 |
| Antiinflammatoires/ Analgésiques | Acide asétylsalicylique(Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol | 10 |
| Beta-Bloquants | Métoprolol, Propanolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol | 1.07 |
| Anticancéreux | Cyclophosphamide, Ifosfamide | 1.46 |

| | | |
|---|---|---|
| Diurétiques | Furosémide | 0.067 |
| Régulateurs lipidiques | Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil | 2,53 |

### 1.5. Effets de quelques résidus médicamenteux

De nombreux travaux de recherche effectués ont montré que les résidus médicamenteux même à faibles quantités peuvent avoir des conséquences sur l'Homme, la faune et la flore aquatiques. Ils auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec notamment des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques (Boussaid, 2020). Les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aigüe. Cette dernière est étudiée *in vivo*, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou *in vitro*, avec des tests sur des cultures cellulaires (Besnault et al, 2014).

#### 1.5.1. Effets potentiels sur l'homme

Les effets des contaminants sur les hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimer en fonction des tests sur les animaux et les cellules. Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrine qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains (Besnault et al, 2014). Les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17β-oestradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, du cancer des testicules et de la prostate (Damgaard et al., 2015).

#### 1.5.2. Effets potentiels sur la faune et la flore

La présence des contaminants dans l'environnement entraine des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aigüe. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires (Mboula, 2012). Comme exemple on a la diminution très importante d'une population de vautours, comparable à une toxicité aigüe, à la suite d'une exposition au diclofénac utilisé dans la « pharmacopée » vétérinaire en Asie du

Sud-Est, pour favoriser l'engraissement des bovins (Oaks JL, et al., 2004). Ce principe actif engendre des insuffisances rénales chez les vautours responsables de la quasi-disparition de ces derniers de la sous-région (Thiebault, 2015).

### 1.6. Sources de production d'eaux usées en milieu hospitalier

Les usages de l'eau à l'hôpital sont très variés (usage alimentaire, sanitaire, thérapeutique, etc.) et génèrent donc plusieurs types de rejets :

- rejets de nature domestique ;

- rejets spécifiques communs aux différents services de soins ;

- rejets spécifiques à l'hôpital.

Ces différents types de rejets sont liés aux différents services et prestations de l'hôpital (Fagnibo, 2012).

### 1.7. Type de rejets hospitaliers

#### 1.7.1. Rejets de nature domestique

Les rejets domestiques, proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Ils sont essentiellement porteurs de pollution organique. Ces rejets se répartissent en « eaux vannes » et eaux ménagères, les polluants majoritairement présents dans les eaux usées sont les détergents et les produits d'entretien. Par ailleurs, les eaux usées proviennent essentiellement des toilettes, des WC, des cuisines et des travaux d'entretien des salles (Fagnibo, 2012). Dans nos hôpitaux, la consommation de détergents et de produits d'entretien est considérable compte-tenu de l'usage intensif pratiqué : blanchisserie, nettoyage des surfaces, nettoyage du matériel médico-chirurgical, toilette des patients et du personnel (Hounfodji, 2021).

#### 1.7.2. Rejets spécifiques communs aux différents hôpitaux

Les rejets spécifiques aux hôpitaux se caractérisent par :

- les produits désinfectants et antiseptiques ;

- les germes pathogènes ;

- les rejets médicamenteux.

Pour maintenir et améliorer l'hygiène en milieu hospitalier, il est recommandé l'utilisation des antiseptiques et des désinfectants tels que la bétadine, les solutés dakin qui sont utilisés

pour le nettoyage des plaies et le traitement des infections. Également, les germes pathogènes, viraux et/ou parasitaires sont évacués dans les eaux vannes et les eaux des analyses de laboratoire. De plus, les analgésiques, les immunodépresseurs, les anticancéreux sont de grands polluants de par les substances actives qu'elles contiennent. Ces substances sont dangereuses pour l'homme et pour l'environnement s'ils ne subissent pas un traitement adéquat avant leur rejet (Fagnibo, 2012). Notons qu'il y a un risque infectieux lié aux germes et un risque toxique lié aux produits chimiques pathogènes (Gaïd, 1993).

### 1.8. Caractérisation des eaux usées hospitalières

Pour avoir une idée des polluants que regorgent les eaux usées, une caractérisation de ces dernières s'avère nécessaire.

Quelques paramètres physico-chimiques permettant de caractériser les eaux usées :

- **Le pH (potentiel hydrogène)**

Le pH joue un rôle capital dans le traitement de l'eau, il exprime le degré d'acidité ou d'alcalinité des eaux usées (Sarra, 2016). Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH (Amani, 2022).

- **La température**

La température est un paramètre important pour le bon fonctionnement des systèmes d'épuration dans la mesure où elle peut influer de différentes manières sur la solubilité des sels et des gaz. Il est établi que la solubilité d'un gaz diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de l'oxygène dissous.

Aussi, plus l'eau est chaude, plus la concentration de saturation de l'oxygène devra diminuer, ce qui conduit à la diminution de la réserve d'oxygène mis à la disposition des microorganismes intervenants dans les processus d'autoépurations, la multiplication des microorganismes (Metahri, 2012).

- **La demande biologique en oxygène (DBO5)**

C'est un paramètre global qui exprime la quantité d'oxygène qu'une biomasse épuratrice va consommer pour décomposer les matières organiques contenues dans l'effluent. Elle est donc représentative de la somme des matières organiques biodégradables (Fagnibo, 2012). Elle est généralement mesurée en 5 jours (DBO5) (Gaïd, 1993).

- **La demande chimique en oxygène (DCO)**

C'est la quantité de matières organiques oxydables par voie chimique. Le rapport entre DBO et la DCO peut donner une idée de la biodégradabilité de l'effluent. La DBO et la DCO sont deux moyens d'apprécier la teneur en matières organiques oxydables (Fagnibo, 2012). La dégradation de celles-ci dans le milieu naturel s'accompagne d'une consommation d'oxygène et peut entraîner un abaissement excessif de la concentration d'oxygène dissout (Gaïd, 1993).
Vu la simplicité de mesure de DCO et sa précision, il s'est avéré nécessaire de développer des corrélations entre la DBO5 et la DCO. Le rapport DCO/DBO5 des eaux usées urbaines est proche de 2 (Gomella et al, 1978).

## 1.9. Règlementation en matière d'assainissement et de protection du milieu naturel

- La loi n° 87-015 du 21 septembre 1987 portant Code d'Hygiène Publique a été pendant longtemps la principale base juridique de la gestion des déchets au Bénin. Elle interdit notamment les dépôts anarchiques de déchets de toute sorte : immondices, détritus, eaux usées, graisses, huiles de vidange, véhicules usagers sur la voie publique ainsi que leur enfouissement ou incinération anarchique. Elle fixe l'implantation des décharges contrôlées à cinq kilomètres au moins des dernières habitations. Le code d'hygiène publique interdit en outre le mélange des déchets solides ménagers avec les déchets issus des abattoirs et les ‘‘produits toxiques ou pharmaceutiques’’ (article 97). Le code d'hygiène a établi des sanctions en cas de non-respect des différentes règles édictées.
- La constitution béninoise du 11 décembre 1990 dispose en son article 27 que ‘‘Toute personne a droit à un environnement sain, satisfaisant et durable et a le devoir de le défendre. L'Etat veille à la protection de l'environnement.’’
- La loi n°98-030 portant loi-cadre sur l'Environnement promulguée le 12 février 1999 dans notre pays, définit les bases de la politique nationale en matière d'environnement et organise sa mise en œuvre conformément à la constitution. Elle traite des déchets

dans ses articles 65 à 73 et prévoit que les déchets doivent faire l'objet d'un traitement adéquat, afin d'éliminer ou de réduire à un niveau requis leurs effets sur la santé humaine, les ressources naturelles, et la qualité de l'environnement en général.

- Le décret n°2002-484 du 15 novembre 2002 réglemente la gestion au Bénin des Déchets Biomédicaux. Il classe les déchets biomédicaux en trois (03) catégories que sont les déchets anatomiques humains, les déchets non anatomiques infectieux et le matériel infectieux, pointu ou tranchant. En dehors de ces déchets, le décret étend son champ d'application à d'autres types de déchets à risque produits par les formations sanitaires notamment les déchets chimiques, pharmaceutiques et radioactifs. Selon ce décret « Tout effluent hospitalier doit être prétraité avant d'être rejeté dans la nature ou d'être déversé dans le réseau public d'assainissement ».

### 1.10. Méthodes quanto-chimiques

Le développement des ressources informatiques a permis à la chimie de s'enrichir d'outils informatiques dédiés à la représentation des molécules et aux calculs de leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi un nouvel outil est apparu permettant au chimiste de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire "la Modélisation Moléculaire".

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calculs théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique, ...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, elle est donc complémentaire à l'expérience (Belkada, 2015).

Dans notre étude, nous avons utilisé les fonctionnelles d'échange-corrélation de DFT (Density Functional Theory) suivant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et avec le code VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package), pour observer les interactions entre la silice amorphe et les molécules d'amoxicilline, le diclofénac et le paracétamol choisis pour leur présence effective dans les effluents afin de décrire de manière prédictive si la surface est capable de les adsorber.

### 1.10.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur le théorème d'Hohenberg-Kohn décrit en 1964 (Hohenberg, 1964). Ce théorème stipule que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Un an plus tard, en introduisant des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie, Kohn et Sham ont développé l'algorithme auto-cohérent (SCF) de la résolution de l'équation de Schrödinger (Kohn, 1965).

Cette autre méthode, plus récente, repose justement sur une approximation plus abrupte : remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Le théorème de Hohenberg-Kohn donne une légitimité théorique à cette méthode en démontrant l'existence d'un lien entre la densité électronique et l'énergie totale, dans l'état fondamental du système.

De même, il convient en DFT comme dans les méthodes de type Hartree-Fock de faire préalablement un choix judicieux de base d'états. L'allégement calculatoire apporté par la DFT fut la cause de son succès depuis les années 1970 en physique du solide ou les systèmes étudiés comportent souvent un nombre d'atomes interdisant le recours aux méthodes *ab initio* précédemment citées. Par contre, en chimie quantique, il a fallu attendre les années 1990 pour que des approximations plus raffinées rendent la DFT suffisamment précise face aux méthodes ab initio (Becke, 2015), (Lee, 1998).

- **Les fonctionnelles d'échange-corrélation de la DFT**

Ces fonctionnelles corrigent les défauts des fonctionnelles locales. Elles permettent de représenter les régions de grande fluctuation et, de ce fait, elles prennent en compte, en plus, le gradient de la densité électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont : Becke88, PW91, P86 et LYP (Saoud, 1993).

### 1.10.2. Code VASP de Modélisation Moléculaire

Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) est développé depuis 1991 à l'Institut de Physique Théorique de l'Université Technique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner. C'est un code périodique en onde planes, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il permet une résolution extrêmement rapide et précise de l'équation de Schrödinger pour des systèmes présentant un grand nombre d'atomes, grâce à l'utilisation des pseudo-potentiels spécifiques tels que PAW. Sa performance remarquable repose principalement sur l'efficacité des algorithmes utilisés pour résoudre les équations de Kohn-Sham même pour des systèmes de grandes tailles (plus de cent atomes).

# CHAPITRE 2 :

# PRESENTATION DU PHENOMENE D'ADSORPTION.

- **Généralités sur l'adsorption**
- **Silice amorphe**

# CHAPITRE 2 : PRESENTATION DU PHENOMENE D'ADSORPTION.

## 2.1. Adsorption

### 2. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, d'oxydo-réduction ou de complexation, ou à leur combinaison selon Khalfaoui, (2012).

Du document de Sebsi, (2022) on retient que l'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Elle peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

## 2.2. Types d'adsorption

### 2.2.1. Adsorption physique (physisorption)

Cherfaoui et al, (2020) ressortent de leur document que l'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant. Il s'agit d'un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals, …). Ainsi, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par le biais de liaisons relativement faibles. La physisorption se produit rapidement sans besoin d'une énergie d'activation et sans aucune modification de la structure moléculaire.

Cette adsorption se caractérise par :

- Une rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide,
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé,
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

### 2.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption s'effectue par les forces d'interaction (molécules-surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200 kcal).

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange. Généralement, l'adsorption réalisée à basse température est réversible, cependant certaine adsorption lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles (Boussaid, 2020).

Dans le tableau 5 nous avons les caractéristiques de la physisorption et la chimisorption.

**Tableau 4 : C**aractéristiques de la physisorption et de la chimisorption (Cherfaoui et al, 2020).

| Caractéristiques | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|---|---|---|
| Taux d'adsorption | Proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température. | Proportionnel à la température et n'est pas influencé par la pression. |
| Température | Se produit uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat. | N'est pas influencée par la température (se produit à toutes températures). |
| Chaleur d'adsorption | Inférieure à 40 kJ/mole. | Supérieure à 80 kJ/mole |
| Quantité d'adsorbée | Dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. | Dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. |
| Energie d'activation | N'est pas nécessaire. | Nécessaire pour le processus. |
| Surface spécifique | L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant. | L'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant. |
| Types de liaisons | Force de Van der Waals (faible). | Force de liaisons chimiques |

| | | |
|---|---|---|
| | | (Ioniques et covalentes). |
| Couches | Plusieurs couches ou monocouche d'adsorption. | Monocouche d'adsorption. |
| Nature du processus | Processus réversible. | Processus irréversible. |
| Désorption | Peut-être totale et augmente avec la température ou en baissant la pression. | Impossible. |

Il existe deux types d'adsorption chimique :

- **Adsorption dissociative**

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, l'adsorption de façon dissociative c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des liaisons avec la surface métallique, cas de l'hydrogène (H2) adsorbé sur le platine réduit (Boussaid, 2020).

- **Adsorption associative**

Les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur le métal par ouverture de la liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes avec la surface métallique cas de l'éthylène adsorbé. L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure ci-dessous représente un matériau (adsorbat) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganique qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Boussaid, 2020).

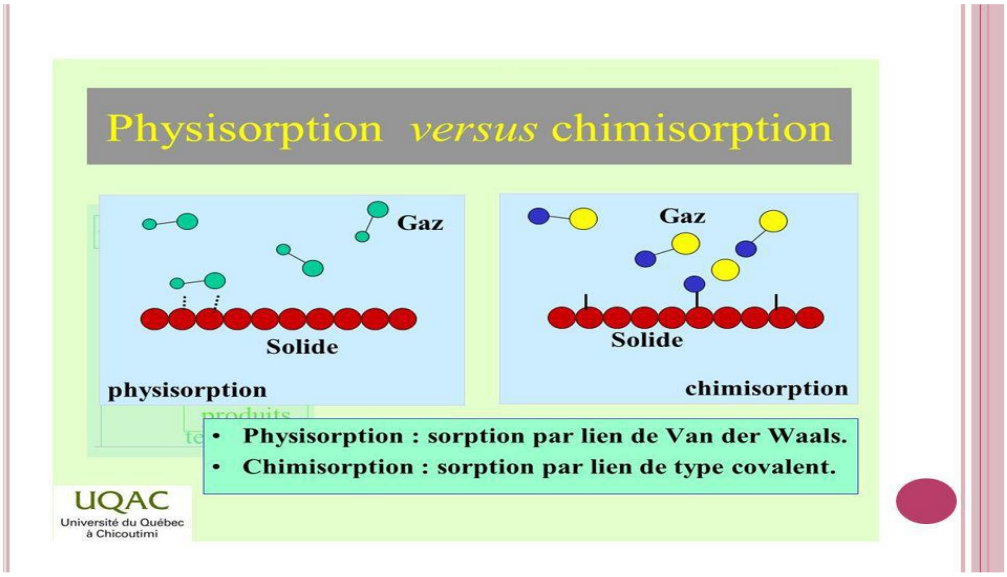



**Figure 5 :** Adsorption physique et chimique (Boussaid, 2020).

### 2.3. Mécanisme d'adsorption

D'une façon générale, le processus d'adsorption sur un matériau adsorbant poreux se déroule essentiellement en quatre étapes (Cherfaoui et al, 2020).

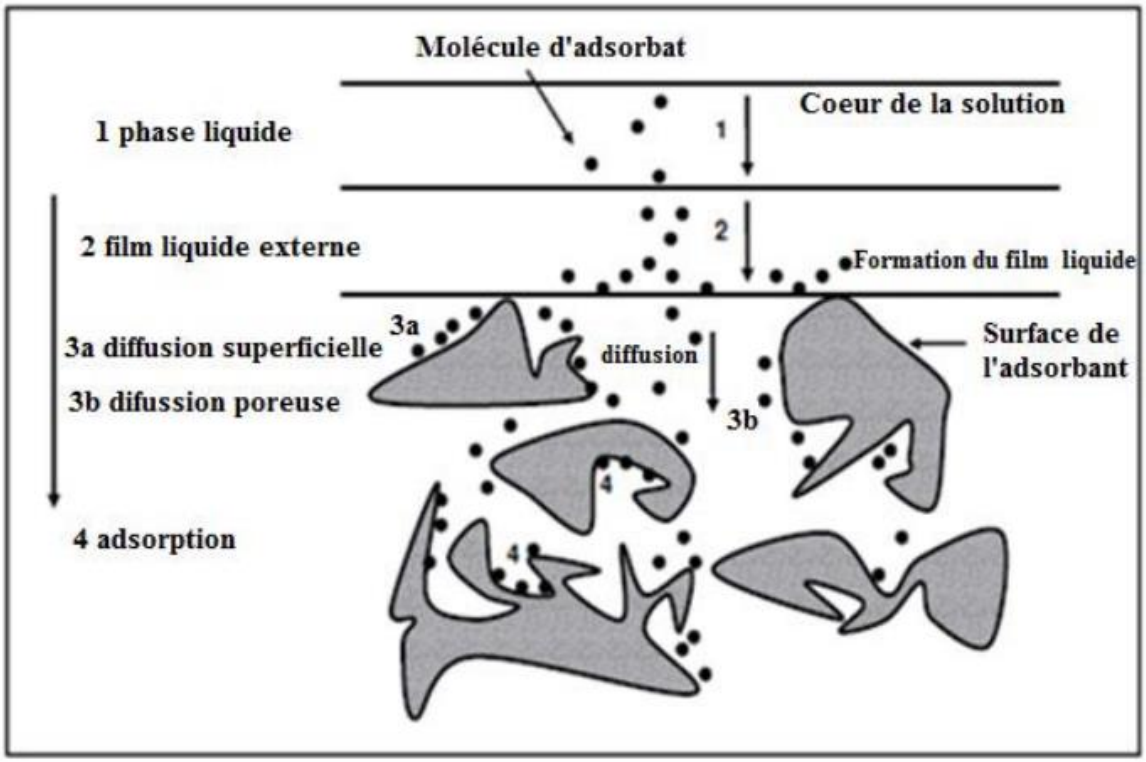



**Figure 6 :** Etapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux (Crini et Badot, 2010).

**1.** Transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant.

**2.** Diffusion externe (la diffusion de film) est le transfert de la solution, à travers la couche limite, vers la surface extérieure de l'adsorbant. Cette étape est relativement rapide.

**3.** Diffusion interne (intra-particule) est le transfert des molécules du contaminant de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant. Cette étape dépend essentiellement de la taille et de la forme des pores. Ce transfert de l'adsorbat peut avoir lieu par diffusion poreuse, qui est la diffusion moléculaire du soluté dans des pores remplis de fluide, ou par diffusion superficielle qui est le déplacement de la molécule de l'adsorbat tout le long de la surface interne des pores. La diffusion à travers le pore est observée dans les macropores tandis que la diffusion surfacique se fait dans les micropores.

**4.** Adsorption qui correspond à la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface interne de l'adsorbant. Cette étape est l'adsorption proprement dite (réaction de surface). C'est lors de cette étape que s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant. La cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par l'étape la plus lente et d'après de nombreux auteurs (Weber et Smith, 1987 ; Tien, 1994 ; Mc Kay, 1998 ; Crini et Badot, 2010), cette cinétique est souvent gouvernée par la diffusion dans le film ou la diffusion intra-particulaire.

### 2.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs qui dépendent soit de l'adsorbant, de l'adsorbat ou des conditions opératoires (Bouchelkia, 2015).

a) Facteurs liés à l'adsorbant :
   - La nature des groupements fonctionnels ;
   - La surface spécifique ;
   - La distribution des diamètres des pores ;
   - La masse de l'adsorbant.

b) Facteurs liés à l'adsorbat :
   - La solubilité de l'adsorbat ;
   - La polarité ;
   - La masse molaire ;
   - La taille des particules.

c) Facteurs liés aux conditions opératoires :

- Le pH ;
- La température du milieu ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel ;
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- La force ionique.

### 2.5. Equilibre thermodynamique de l'adsorption

L'approche thermodynamique de l'analyse d'adsorption fournit des informations sur la capacité du processus à avoir lieu et la stabilité de la phase adsorbée (Brahimi et al 2017). En général, tout changement dans un système est accompagné d'une variation de son énergie libre de Gibbs (Everette, 1972 ; Soubeyrand, 2012). L'énergie libre de Gibbs est généralement

composée de deux grandeurs thermodynamiques (Everette, 1972 ; Sandler, 2006 ; Yan et Hino, 2011), l'enthalpie et l'entropie comme le montre l'équation ci-dessus (Cherfaoui et al, 2020).

$$\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S° \qquad (1)$$

L'énergie libre peut également être déterminée à partir de l'équation de Gibbs (Tanger et Helgeson, 1988 ; Jou et al, 1996 ; Crini et Badot, 2008) selon l'équation :

$$\Delta G° = -RT\,Ln(Kd) \qquad (2)$$

En combinant les équations ci-dessus, l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption peuvent alors être déterminées à partir de la relation ci- après établie par Van't Hoff (1884) :

$$Ln(Kd) = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \text{ et } Kd = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{Co-Ce}{Ce} * \frac{V}{m} \qquad (3)$$

Avec

ΔG° : la variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mole),

ΔH° : la variation de l'enthalpie (kJ/mole),

ΔS° : la variation de l'entropie (kJ/mole/K),

R : la constante des gaz parfaits (8,31447 J/mole/K),

Kd : le coefficient de partage de l'adsorbat entre la solution et l'adsorbant (mL/g),

T : la température (K).

La détermination de chacun des paramètres thermodynamiques procure plusieurs informations sur le processus d'adsorption étudié (mécanisme, type, faisabilité, effet de température sur l'adsorption, …). L'énergie libre de Gibbs permet d'évaluer la spontanéité du processus d'adsorption. Celle-ci, se traduit par une valeur négative de ΔG°. Une énergie libre qui diminue avec l'augmentation de la température du système implique une amélioration des forces motrices à hautes températures (Crini et Badot, 2008 ; Arief et al, 2008 ; Li et al, 2011 ; Aliabadi et al, 2013 ; Aliabadi et al, 2014).

L'enthalpie, ou la chaleur d'adsorption, décrit l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est le critère principal pour déterminer la nature du processus thermique accompagnant l'adsorption (endothermique ou exothermique) (Michaelis, 1952). De plus, elle

permet d'identifier la nature de l'adsorption (physisorption ou chimisorption), (Sanjay et al, 2017 ; Kang et al, 2019 ; Huang et al, 2020).

L'entropie procure une information sur le degré de désordre total à l'interface liquide/solide au cours du processus d'adsorption, ainsi que la direction de la sorption (Crini et Badot, 2008), (Cherfaoui et al 2020).

### 2.6. Cinétique de l'adsorption

Du document de Djemai et al, (2020) ressort que la cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre qe. Par définition, la capacité d'adsorption est la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\mathbf{q = (Co - Ce) * V/m} \qquad \mathbf{(4)}$$

q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

Co : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

Ce : Concentration résiduelle du substrat à l'équilibre (mg/l).

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme de processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles nous avons : modèle du pseudo-premier ordre, modèle du pseudo deuxième ordre, modèle de diffusion intra-particulaire, modèle de diffusion externe, modèle de diffusion dans le film liquide, modèle d'Elovich.

Notre étude s'intéressera aux modèles ci-dessous :

#### a) Modèle du pseudo-premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre qe et la quantité qt adsorbée à cet instant et

que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dqt}{dt} = k1(qe - qt) \qquad (5)$$

Avec :

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

qt : quantité d'adsorbat à l'instant t.

t : temps de contact (min).

k1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo- premier ordre (min-1).

L'intégration de l'équation (5) donne :

$$Log(qe - qt) = logqe - \left(\frac{k1}{2.303}\right) * t \qquad (6)$$

**b) Modèle du pseudo deuxième ordre (Modèle de Ho et Mckay)**

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. L'application du modèle de Blanchard, nous permet de définir le pseudo seconde ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo second ordre est présentée sous la forme suivante :

$$\frac{dqt}{dt} = k2(qe - qt)^2 \qquad (7)$$

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

qt : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t : temps du processus d'adsorption.

k2 : constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre (g/mg.min).

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat.

L'Intégration de l'équation (7) donne :

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k2qeq^2} + \frac{t}{qeq} \qquad (8)$$

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/qt en fonction du temps devrait donner une droite, k2 et $q_{eq}$ théorique peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

### 2.7. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Boussaid, (2020) montre qu'expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La figure 7 présente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Giles et al, 1960).

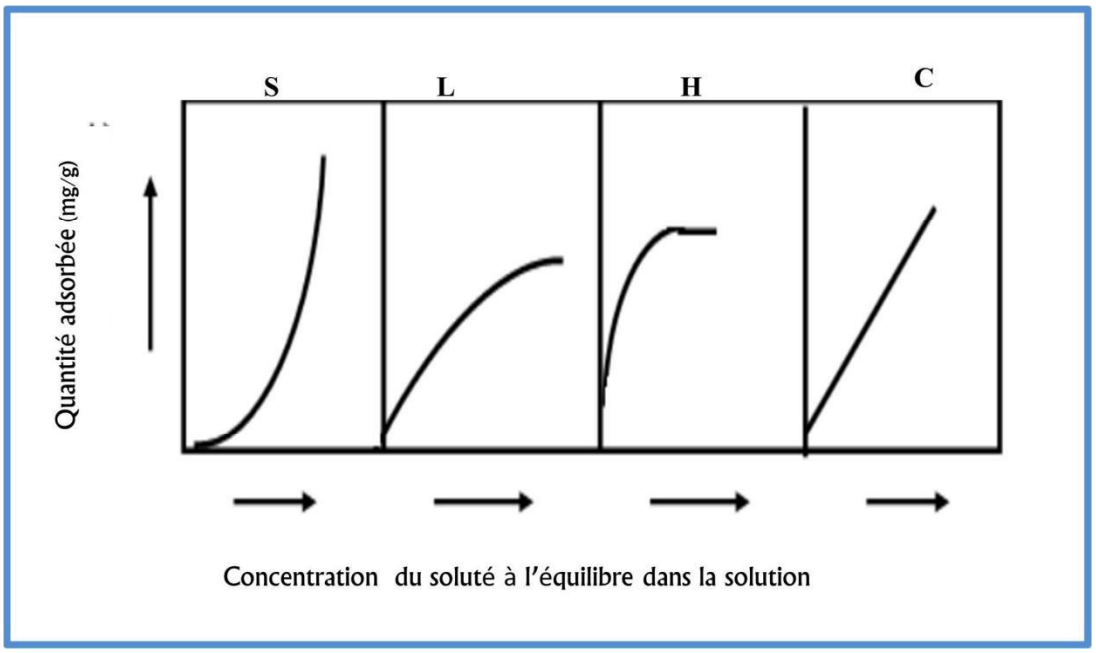



**Figure 7 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Khoualdi et al, 2017).

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules, isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (Boussaid, 2020).

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (Boussaid, 2020).

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Les molécules de soluté sont donc capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Cherfaoui et al, 2020).

3. **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieurement d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent les uns contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (Boussaid, 2020).

### 2.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich (Sebsi, 2022).

a) **Isotherme de Langmuir**

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini d'adsorbant (adsorption localisée).

- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.

- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre. La forme non linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par :

$$\mathbf{q_e = \frac{b * q_{max} * C_e}{1 + b * C_e}} \qquad (9)$$

Avec :

qe : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Ce : la concentration à l'équilibre (mg/L).

qmax : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : la constante d'équilibre de Langmuir, liée à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme (b.Ce) peut être très inférieur à 1et il est alors négligé. La relation de Langmuir devient :

$$\mathbf{q_e = b * q_{max} * C_e} \qquad \mathbf{(10)}$$

Des développements de l'équation de Langmuir ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées :

$$\mathbf{\frac{1}{qe} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{qm * b} * \frac{1}{Ce}} \qquad \mathbf{(11)}$$

$$\mathbf{\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm} * b + \frac{Ce}{qm}} \qquad \mathbf{(12)}$$

b) Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est la suivante :

$$\mathbf{q_e = k_f Ce^{1/n}} \qquad \mathbf{(13)}$$

Où :

qe : la quantité d'adsorbat adsorbé (mg/g) à l'équilibre.

Ce : la concentration à l'équilibre mg/l).

kf et n : les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire :

$$\mathbf{lnqe = lnk_f + \frac{1}{n} lnCe} \qquad \mathbf{(14)}$$

- **Silice amorphe**

La silice utilisée au cours de nos essais est obtenue au Bénin, précisément à Houeyogbé, et a été synthétisé puis caractérisé à partir du sable de Houeyogbé.

# CHAPITRE 3 :

# DEMARCHE METHODOLOGIQUE

- **Cadre d'étude et site d'échantillonnage.**
- **Matériel et méthodes d'analyses.**
- **Protocol expérimental.**

# CHAPITRE 3 : DEMARCHE METHODOLOGIQUE.

## 3.1. Cadre d'étude

Nos essaies d'absorption ont été réalisés dans le Laboratoire de Chimie-Physique, Matériaux et Modélisation Moléculaire (LCP3M) de l'Ecole Doctorale des Sciences Exactes et Appliquées de l'Université d'Abomey-Calavi (UAC) et la lecture de nos analyses au Laboratoire d'Hydrologie Appliquée (LHA) ; les analyses de la DCO et $DBO_5$ quant à eux ont été effectués à la DGeau.

## 3.2. Site d'échantillonnage des eaux usées hospitalières

### 4. Echantillonnage des eaux usées hospitalières

Nous avons effectué notre échantillonnage le 07/08/23 à 15h au Centre Hospitalier Universitaire de la Mère et de l'Enfant de la Lagune (CHU-MEL) dans la ville de Cotonou (Bénin) ; un centre qui offre de multiples soins et services et il fait partie des hôpitaux de référence du pays.

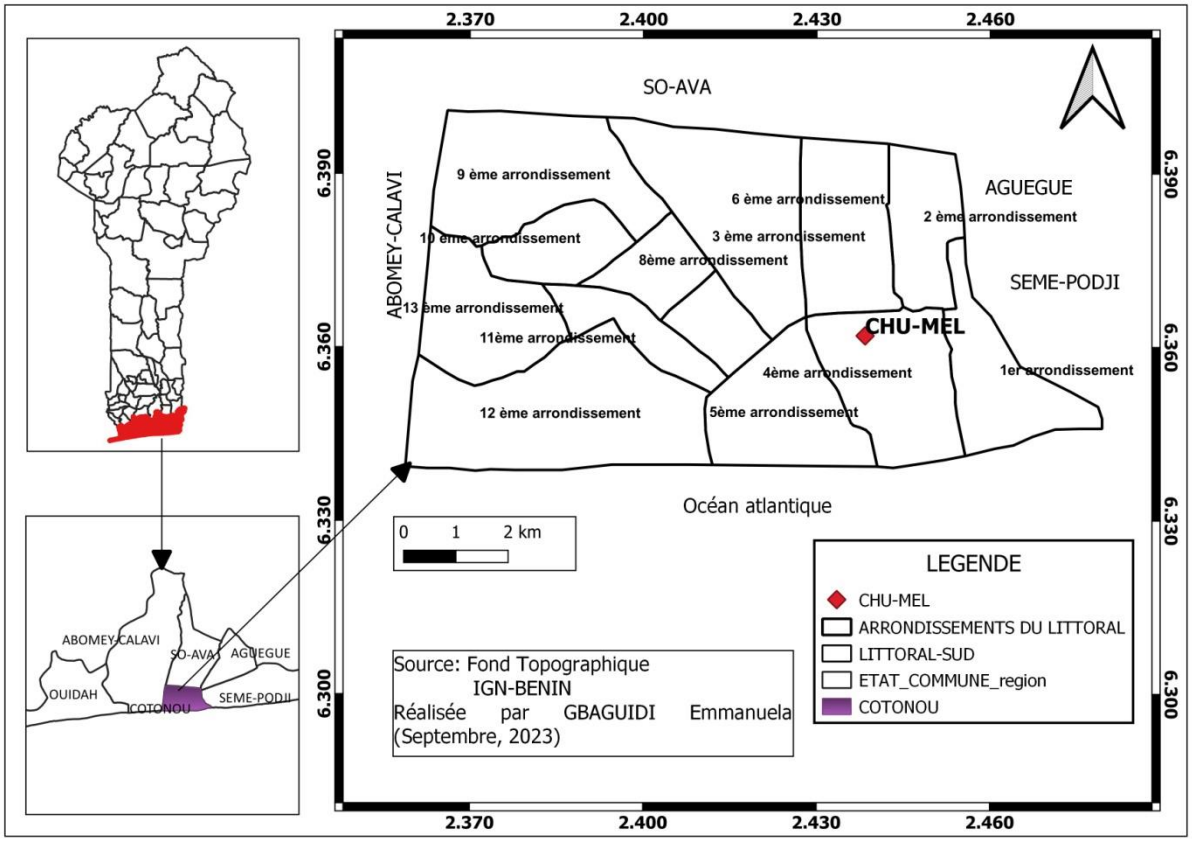



**Figure 8 :** Carte du site d'échantillonnage (réalisée par Emmanuela Gbaguidi).

Nos échantillons ont été prélevés au niveau de la fosse septique, de l'entrée et de la sortie de la station d'épuration à boue activée à aération prolongée mise en place dans l'hôpital. Cette station, construite en 1992, a une capacité de 450 $m^3$ avec un débit de dimensionnement au départ de 250 $m^3$ /jour. Elle est basée sur un système de lagunage. Les effluents traités sont déversés dans le Chenal de Cotonou (un milieu à grande potentialité halieutique grâce à son contact avec la mer) (Todedji et al, 2021). Pour notre étude, une fois le prélèvement fait de façon adéquate, les eaux usées prélevées ont été conservées dans des bouteilles en polyéthylène qui ont été lavées à l'eau de robinet puis l'eau distillée et ensuite rincées avec l'eau de l'échantillon à contenir. A l'aide d'une glacière, les échantillons ont été conservés à 4°C et fut transporté jusqu'au laboratoire. Comme paramètres *in-situ* on a eu à mesurer : pH, température, conductivité électrique, oxygène dissous, TDS, salinité, potentiel redox et turbidité.



**Planche 1:** Fosse septique, entrée et sortie de la station d'épuration (prise par Emmanuela Gbaguidi).



**Photo 1 :** Mesure des paramètres in situ (prise par Emmanuela Gbaguidi).

### 3.3. Matériel et méthodes d'analyses

#### 3.3.1. Matériel et appareils utilisés

Pour nos analyses, le matériel et les appareils utilisés pour faciliter et mener à bien notre étude sont énumérés ci-dessous :



**a) Spectrophotomètre UV-Visible DR 5000**



**b) Mortier et Pilon**








**c) Mini-floculateur** **d) Centrifugeuse** **e) Thermogitateurmagnétique**



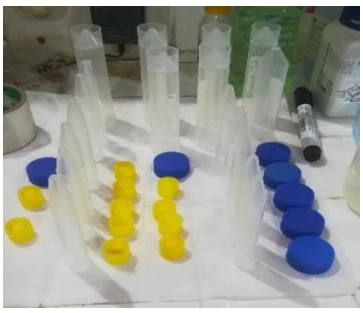




**f) Pompe filtrante** **g) Balance analytique** **h) Verrerie en pyrex**





**i) pH-mètre/Thermomètre** **j) Papier indicateur pH TRITEST** **k) Tubes à essai**

**Planche 2 :** Appareils et matériel utilisés (photos prise par Emmanuela Gbagudi, 2023).

### 3.3.2. Produits utilisés (photos prise par Emmanuela GBAGUDI, 2023)




**1) pH Buffer Powder 2) Eau distillée 3) Molécules de PARA, AMOX et DICLO**



**4) Acide chlorhydrique37% 5) Hydroxyde de Sodium 6) Silice amorphe**

**Planche 3 :** Produits chimiques utilisés (photos prise par Emmanuela Gbagudi, 2023).

- **Rôles de matériel, appareils et produits utilisés**

**Tableau 5 :** Rôles de matériel, appareils et produits utilisés durant notre étude.

| | |
|---|---|
| a) | Permettre la mesure de l'absorbance |
| b) | Ecraser nos comprimés de paracétamol, amoxicilline et diclofénac |
| c) | Permets de soumettre les solutions à des vitesses d'agitations et temps donnés |
| d) | Utile pour la centrifugation et la décantation des solutions |
| e) | Permet le chauffage et l'agitation des solutions |
| f) | Permets de filtrer les échantillons plus rapidement |
| g) | Utile pour la peser de masse |
| h) | Utile pour la conservation la préparation des solutions |
| i) | Mesure du pH et de la température des échantillons |
| j) | Donne des valeurs approximatives du Ph |
| k) | De 10 mL à50 mL, ils sont utiles dans la conservation des solutions pour la |

| | |
|---|---|
| | centrifugation |
| 1) | Utile pour la préparation des solutions tampons de calibrage du pH-mètre |
| 2) | Utile pour le nettoyage des verreries et préparation des solutions |
| 3) | Favorise la préparation les solutions mères de paracétamol, amoxicilline et diclofénac |
| 4) | Ajuster le pH en milieu acide lors des essais |
| 5) | Ajuster le pH en milieu basique lors des essais |
| 6) | Adsorbant utilisé pour l'élimination des résidus médicamenteux |

### 3.3.3. Méthodes d'analyses

- **Préparation des solutions mères**

Dans le cadre de notre travail, nous avons eu à utiliser le paracétamol 500 mg, l'amoxicilline 500 mg et le diclofénac 50 mg. Pour la préparation des solutions mères, une dissolution de 100 mg de chaque molécule médicamenteuse considérées comme polluant a été faite dans un litre d'eau distillée. Suite à une agitation, pour favoriser la dissolution des produits pharmaceutiques, des solutions filles ont été obtenues. Celles-ci s'avèrent indispensables pour le tracé de la courbe d'étalonnage et les essais d'adsorption.

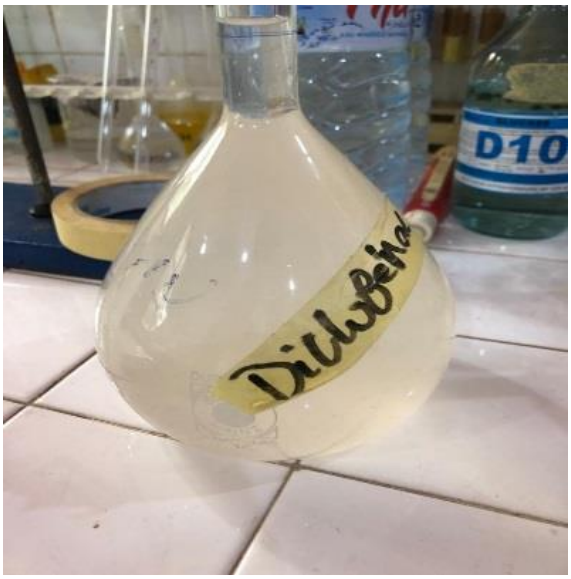



**Photo 2 :** Solution mère de diclofénac de 100ppm préparée (photo prise par Emmanuela Gbaguidi, 2023).

Les solutions tampons pour l'étalonnage du pH-mètre ont été préparées suite à la dissolution d'un sachet de sel tampon auparavant dans l'appareil dans 250 mL. Les solutions ont été faites suivant le mode opératoire de notre appareil ; ceci a permis d'obtenir des tampons de pH 9, 18 et pH 4,00

- **Calibrage du pH**

Avant de confirmer le calibrage du pH-mètre nous avons eu à prélever 50 mL des solutions. Après avoir allumé notre pH-mètre, nous y plongeons son électrode dans l'une des solutions tampons et ceci en appuyant pendant environ six secondes sur la touche TEMP/CALL. Si la valeur affichée une fois stable correspond à celle de la solution tampon où se trouve l'électrode, on peut donc confirmer le calibrage.



**Planche 4 :** Valeurs affichées par le pH-mètre suite au calibrage (photo prise par Emmanuela Gbaguidi, 2023).

- **La spectrométrie en absorption UV-Visible**

La littérature selon Brahimi et al, (2017) ressort que la spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements sur la nature des liaisons présentes au sein d'un échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, elle est largement répandue.

- **Principe de la spectrophotométrie UV-Visible**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution grâce à l'interaction matière et rayonnement électromagnétique, l'énergie du rayonnement va faire passer des électrons de valence de la molécule à d'autres niveaux énergétiques. Cette

énergie sera absorbée et le rayonnement sera en partie stoppé, on parle d'absorbance (Djemai et al, 2020).

L'absorbance A se calcule grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$\mathbf{A = \varepsilon * l * c = \log\left(\frac{Io}{I}\right)} \qquad \mathbf{(15)}$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité).

Io : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergeant de la solution.

Ɛ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : concentration de la solution à analyser.

Pour avoir de bonne mesure de l'absorbance, les trois solutions de 100 ppm de concentration ont été soumis à des longueurs d'onde allant de 100 à 400 nm ; afin d'obtenir les longueurs d'onde maximale pour chaque médicament.

- **Appareillage**

Le spectromètre utilisé dans les domaines UV/Visible comporte une source de rayonnement, un monochromateur, un récepteur ainsi qu'un appareil de mesure, l'échantillon à mesurer est placé entre le monochromateur et le récepteur dans une cuve en quartz. La figure 9 ci-dessous représente un schéma fonctionnel d'un spectromètre UV-Visible (Brahimi et al, 2017).

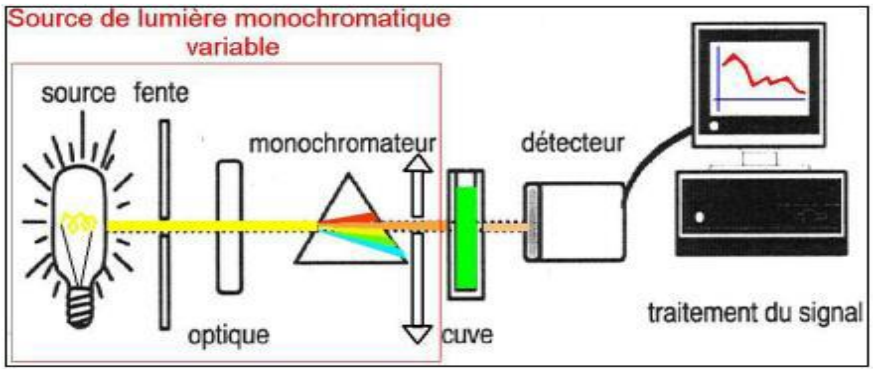



**Figure 9 :** Schéma fonctionnel d'un spectrophotomètre (Brahimi et al, 2017).

### Détermination de la longueur d'onde maximale des polluants

Pour débuter les essais de traitement, nous avons déterminé les propriétés spectrophotométriques UV-visible des molécules (paracétamol amoxicilline et diclofénac) ; c'est-à-dire connaitre la longueur d'onde maximale à laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert**.** Pour les molécules de paracétamol, d'amoxicilline et de diclofénac les longueurs d'onde maximales obtenues sont respectivement **280 nm, 283 nm et 320 nm.** Les courbes d'étalonnage de chaque médicament ont été obtenues en utilisant des solutions de concentrations comprises entre **1** et **100 ppm** à pH libre.

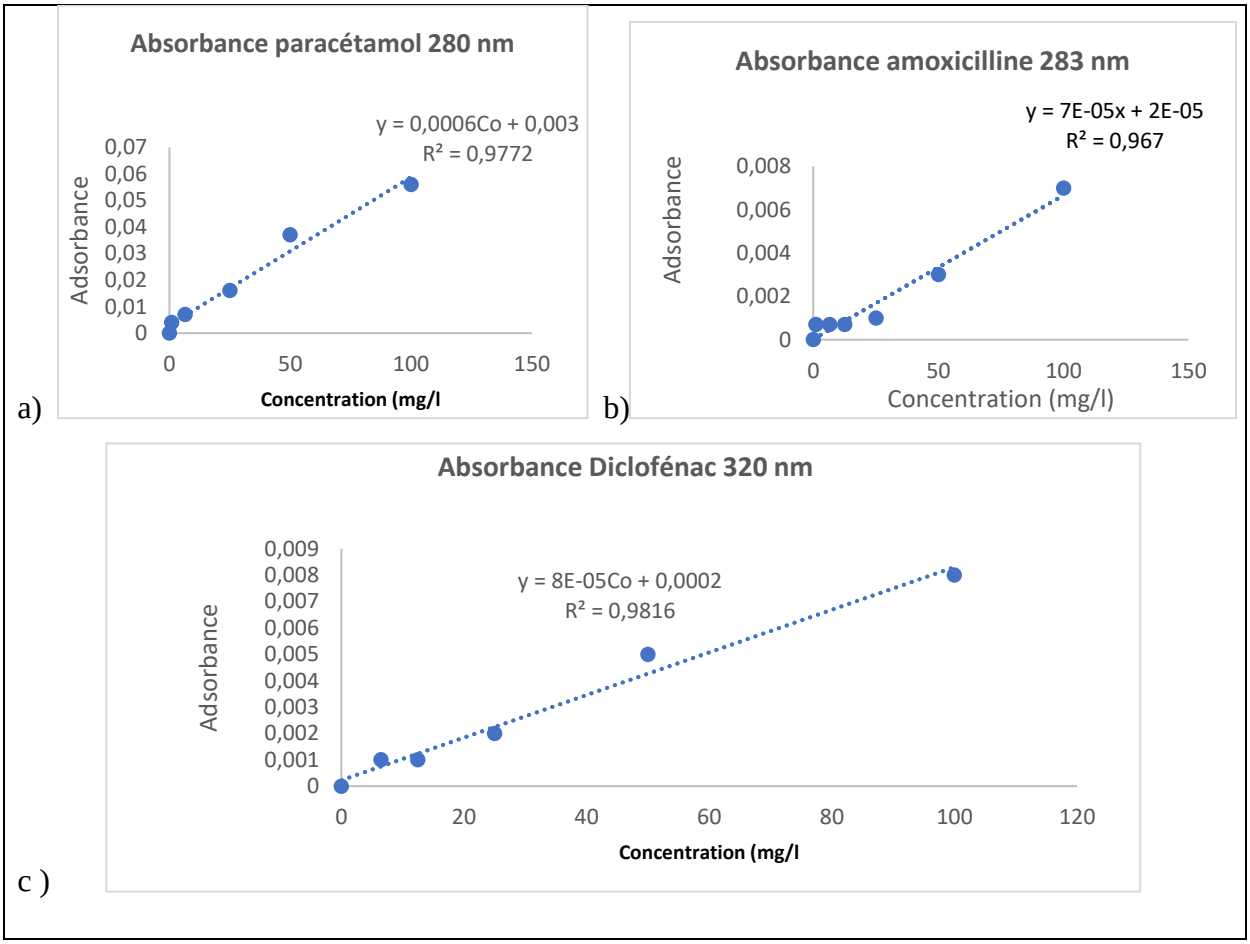



**Figure 10 :** Courbes d'étalonnages du paracétamol, d'amoxicilline et du diclofénac à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible de marque DR5000.

Les données expérimentales issues des trois graphes indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration. Les droites montrent qu'ils sont linéaires avec un coefficient de régression $R^2$ proche de l'unité, la loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

### 3.3.4. Méthode de calcul quanto-chimique

Les études effectuées précédemment sur la modélisation de la chimie quantique nous ont permis d'avoir une idée sur la méthodologie de calcul à adopter pour notre travail. Les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)ont été effectués en utilisant l'approche ab initio du pseudo potentiel des ondes planes implémentées dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) avec une fonction d'échange-corrélation de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) proposée par (Perdew et al) sur un modèle de dalle périodique de la surface de la silice amorphe. Les électrons de valence, quant à eux ont été traités explicitement, et leurs interactions avec les noyaux ioniques sont décrites par la méthode PAW (ProjectorAugmented-Wave) avec une énergie de coupure égale à 400 eV pour les ondes planes. L'intégration sur la zone de Brillouin a été effectuée sur le point Γ 1 1 1, pour tous les calculs. L'optimisation des géométries a été faite à 0 K, et les positions de tous les atomes dans la super cellule sont relaxées.

- Les énergies d'adsorption et de dispersion ont été calculées respectivement par :

- $\Delta E(ads, DFT) = E_(Sil - X) - E_(Sil) - E_(X)$ et $\Delta E(disp, DFT) = E_(disp\ Sil - X) - E_(disp\ Sil) - E_(disp\ X)$

avec ES il l'énergie d'optimisation de la silice, EX l'énergie d'optimisation des molécules adsorbées, ESil-X l'énergie d'optimisation des systèmes silice-molécule et ΔE(ads,DFT) l'énergie d'adsorption du système.

- Les pourcentages des forces de dispersion sont calculés en utilisant la formule :

- $\% = (\Delta E\ (disp, DFT)\ / \Delta E\ (ads, DFT)) * 100$

- Les énergies de dimérisation des molécules bioorganiques sont calculées par :

  - $\Delta E(DFT) = E_D - E_X1 - E_X2$ , avec ED L'énergie d'optimisation des dimères, EX l'énergie d'optimisation des molécules bioorganiques et ΔE(DFT) l'énergie de dimérisation.

- L'allongement(a) en (Å) des liaisons des molécules adsorbées après l'adsorption est définit par :$a = lap - lav$ ; avec lav la liaison avant l'adsorption et lap la liaison après l'adsorption.

### 3.3.5. Protocole expérimental

Pour la réalisation de nos essais d'adsorption nous avions eu a effectué nos travaux au laboratoire de Chimie-Physique, Matériaux et Modélisation Moléculaire (LCP3M) de l'Ecole Doctorale Sciences Exactes et Appliquées ; où nous avons préparé et traité les échantillons, ensuite faire une centrifugation pour avoir des échantillons décantés. Le surnageant issu des échantillons décantés est lu au spectrophotomètre UV-Visible au Laboratoire d'Hydrologie Appliquée (LHA) de l'Institut National de l'Eau de l'UAC. Afin de parvenir à une bonne élimination des polluants, nous avons procédé à l'optimisation de quelques paramètres dans l'ordre suivant : effet de masse, effet du temps de contact, effet de la vitesse d'agitation, effet du pH, effet de température, effet de la concentration initiale puis l'effet de la cinétique d'adsorption.

- **Effet de masses**

Pour avoir la masse optimale nous avons mis en contact des solutions de 100 mL de paracétamol, d'amoxicilline et du diclofénac, diverses masses de silice à savoir : **10 mg, 20 mg, 30 mg, 50 mg, 70 mg et 100 mg**, que nous avons agitées à une vitesse de 175 tr/min grâce au mini-floculateur à un pH libre et tout ceci à une température d'environ 27 -28°C pendant 24h. Ensuite, 50 ml de la solution est prélevé pour la centrifugation à 4000 tr/min pendant 10 min, le surnageant est recueilli puis lu au spectrophotomètre enfin d'obtenir la concentration à l'équilibre. Le rendement d'adsorption est calculé pour connaître l'effet de chaque masse. On a utilisé la formule ci-après pour les calculs de rendement :

$$\mathbf{R = 100 * \frac{Co - Ce}{Co}} \qquad \mathbf{(16)}$$

Avec

R : Rendement en %,

Co : Concentration initiale en mg/L,

Ce : Concentration à l'équilibre en mg/L. On trace la courbe R=f (masse de la silice) pour déterminer la masse optimale.

- **Effet du temps de contact**

L'effet du temps de contact consistait à voir en combien de temps la silice amorphe peut adsorber le polluant à la masse optimale détectée. Nous avons prélevé 100 mL de chaque solution mère (solution de paracétamol, d'amoxicilline et du diclofénac) préparée à partir de

la dissolution de 100 mg de chaque composé médicamenteux dans 1L d'eau distillée ; qu'on a agitée à une vitesse de 175 tr/min à un pH libre, et une température environnante 27-28 °C. Tout ça pendant 180 min et l'on prélevait chaque 30 min, c'est-à-dire on prélevait 10 mL chaque : **30, 60, 90, 120, 150 et 180 min** ; les échantillons prélevés sont centrifuger pendant 10min à 4000tr/min. Après lecture au spectrophotomètre et la concentration à l'équilibre connue, le rendement est calculé par la formule de l'équation. La courbe R=f (temps de contact) permettra de connaitre le temps optimal.

- **Effet de la vitesse d'agitation**

Pour cet effet, on voulait connaitre la vitesse d'agitation optimale pour une adsorption rapide et efficace ; lorsque la masse optimale, le temps de contact optimal pour chaque molécule de médicaments sont connus. Les solutions de 100 mL (solutions de paracétamol, amoxicilline et diclofénac) à un pH libre, une température environnante 27-28 °C, sont soumises à la masse optimale et au temps optimal trouvés pour chaque molécule. Ensuite, on fait varier les vitesses d'agitation de **150, 175, 200, 250** jusqu'à **300 tr/min**. Suite à la lecture, on calcule également le rendement à partir de l'équation et on trace la courbe R=f (vitesse d'agitation) qui aidera connaître la vitesse d'agitation optimale pour chaque molécule.

- **Effet du pH**

Une fois l'effet de masse optimale, le temps optimal et la vitesse d'agitation optimale connu ; on cherche le pH idéal pour favoriser l'adsorption. Alors on prélève les solutions de 100mlà un pH libre, une température environnante 27-28 °C ; on y soumet la masse optimale, le temps optimal et la vitesse d'agitation optimale détecter pour chaque molécule. Par le biais de l'acide chlorhydrique HCl et de l'hydroxyde de sodium NaOH toutes deux de concentration 0,1M on a pu ajuster le pH de **4, 6,8** et **10** en y ajoutant des gouttelettes. Le pH-mètre et le papier Tritest indicateur pH ont été utiles pour avoir une idée du pH de nos solutions lors de l'étude.

- **Effet de la température**

Ici notre objectif est de connaitre la température optimale pour une meilleure adsorption ; le processus est presque le même que pour les autres effets, la différence est juste qu'on soumet les solutions 100 mL à l'optimal des paramètres précédents. Nous avons varié la température de **25, 45** à **60 °C** ; à la fin de la centrifugation pendant 10 min à 4000 tr/min les surnageants recueillis sont lus. Le rendement fut calculé et la courbe R=f (température) tracer afin d'avoir les températures optimales de nos composés.

- **Cinétique d'adsorption**

Le processus de la cinétique d'adsorption est similaire à celui de l'effet du temps de contact. Les solutions de 100 mL ont été soumises à nouveau aux conditions optimales pour les paramètres précédents. On a prélevé **10 mL** des solutions d'amoxicilline, diclofénac et paracétamol chaque **15 min** respectivement pendant **90, 120** et **150 min**, les échantillons ont été centrifugés pendant 10 min à 4000 tr/min puis la lecture au spectrophotomètre a permis de connaitre la concentration à l'équilibre et calculés la capacité d'adsorption qe.

$$\mathbf{qe} = \boldsymbol{V} * \frac{\boldsymbol{Co-Ce}}{\boldsymbol{m}} \qquad \textbf{(17)}$$

Avec

qe : capacité d'adsorption (mg/g),

V : volume de la solution en mg/L,

Co et Ce : concentration de l'adsorbat respectivement à l'état initial et à l'état d'équilibre,

m : masse de l'adsorbant en g.

- **Isotherme d'adsorption**

On a eu à faire les isothermes d'adsorptions dans les mêmes conditions opératoires que celles de la cinétique d'adsorption ; et ceci en variant les concentrations des solutions des adsorbats de **10, 20, 40, 80 et 100 ppm**. Et 20 mL ont été prélevés à la fin de l'expérience et centrifugés pendant 10 min à 4000 tr/min puis lus au spectrophotomètre. Notre objectif était de connaître l'effet de la concentration initiale et la quantité maximale qe adsorbée.

- **Adsorption par la silice amorphe des résidus pharmaceutiques contenus dans eaux usées**

Pour éliminer les résidus médicamenteux dans les eaux usées hospitalières ; on a prélevé 100 mL des eaux usées puis on les a soumis aux conditions des paramètres optimisés pour chaque molécule (paracétamol, amoxicilline et diclofénac) lors de nos essais. Nous avons prélevé 50 mL des échantillons pour centrifuger pendant 10 min à 4000 tr/min, le surnageant a été lu au spectrophotomètre et on a déduit le rendement d'élimination à partir de l'équation. Avant et après traitement on a analysé la DBO5 et DCO afin de voir le taux d'abattement de la charge polluante.

- **Demande chimique en oxygène**

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans les conditions opératoires définies. Pour sa détermination, la méthode d'indice DCO a été utilisée pour notre cas :

- **Mode opératoire**

❖ Préparer les différentes solutions :

➢ Une solution de dichromate de potassium à 0,1 mol/L (introduit une masse M=29,4185 g de dichromate de potassium dans un volume V=1000 ml d'eau distillée)

➢ Une solution de sulfate de mercure (II) à une concentration de 1,35 mol/L (introduit une masse M=400,4775 g dans un volume V=1000 mL d'eau distillée)

➢ Une solution de sulfate d'argent à 12 g/L dans de l'acide sulfurique concentré (d = 1,83) (12g de sulfate d'argent dans un volume V=1000 mL d'acide sulfurique) ;

❖ Prélever 2,00 mL d'échantillon et l'introduire dans le tube contenant les réactifs (0,50 mL de solution de dichromate de potassium, 0,20 mL de solution de sulfate de mercure et 2,5 mL de solution de sulfate d'argent ;

❖ Refermer le bouchon fermement et agiter avec précaution ;

❖ Essuyer soigneusement l'extérieur du tube ;

❖ Placer le tube dans le bloc chauffant préchauffé à 150 °C pendant 2 heures (± 10 minutes) ;

❖ Enlever les tubes du bloc chauffant et les mettre à refroidir jusqu'à température ambiante ;

❖ Effectuer la mesure d'absorbance au spectromètre à 600 nm ;

❖ En se référant à la courbe d'étalonnage précédemment construite, exprimer la DCO de l'échantillon en mg/L d'oxygène (ISO 15705 (novembre 2002).

### Demande biochimique en oxygène

La demande biochimique en oxygène est la concentration en masse d'oxygène dissous, consommée pour l'oxydation par voie biochimique des matières organiques contenues dans l'échantillon dans les conditions de l'essai. Pour notre étude, la méthode utilisée est celle respirométrique.

- **Mode opératoire**

Pour le dosage de la $DBO_5$, il faut d'abord doser la DCO

➢ Evaluer la valeur de la DBO escomptée de l'échantillon d'eau usée (80 % de la DCO),

➢ Chercher la plage de mesure correspondante dans le tableau suivant et relever les valeurs correspondantes pour le volume d'échantillon et le facteur.

➢ Installer la plate-forme d'agitation pour les flacons d'échantillon dans un environnement thermostatisé,

- Procéder au pré-rinçage du flacon d'échantillon avec l'échantillon d'eau et bien égoutter,
- Contrôler et régler les têtes de mesure (Volume prélever, nombre de jours et l'unité de mesure)
- Mesurer avec précision le volume d'échantillon saturé en oxygène requis conformément aux prescriptions ;
- Verser le volume d'échantillon mesuré dans le flacon à échantillon,
- Mettre la tige d'agitation magnétique dans le flacon d'échantillon,
- Insérer un carquois en caoutchouc dans le goulot du flacon,
- Avec une pincette, mettre 2 pastilles d'hydroxyde de sodium dans le carquois en caoutchouc,
- Visser la tête de mesure oxiTop directement sur le flacon d'échantillon (fermer hermétiquement),
- Poser tous les flacons d'échantillon de manière centrée sur les emplacements d'agitation prévus sur la plate-forme d'agitation,
- Observer le fonctionnement de l'agitation, corriger la position des flacons si nécessaire,
- Incuber le flacon d'échantillon avec la tête de mesure OxiTop vissée dessus pendant le nombre de jours réglé à une température de 20 °C. Après que la température de mesure est atteinte (fonction Auto Temp : au plus tôt 1h après, au plus tard 3 h après), la tête de mesure commence automatiquement à mesurer la consommation d'oxygène ;
- La tête de mesure OxiTop mémorise automatiquement une valeur de mesure toutes les 24 heures ;
- Après écoulement de la durée de mesure réglée, lire les valeurs de mesures mémorisées. Si la LED de signal est active, la LED clignote en vert ;
- Il est possible de consulter les données de mesure en cours de mesure (LED clignote en bleu) et après une mesure (LED clignote en vert) ;
- Si l'écran est désactivé ; activer l'écran en appuyant sur une touche quelconque. La valeur actuelle (pendant une mesure), ou la valeur déterminée en dernier lieu (après la fin de la mesure), s'affiche ;
- Avec les touches <>, faire défiler les valeurs mémorisées en dernier lieu. Il est possible d'établir une correspondance entre la valeur de mesure et le jour de la mesure grâce à l'indice (DBO, 1, 2,3 …7),

# CHAPITRE 4 :

# RESULTATS et DISCUSSION

- **Calculs des énergies d'adsorption.**
- **Paramètres optimisés.**
- **Modélisation cinétique.**
- **Applications aux eaux usées hospitalières.**

# CHAPITRE 4 : RESULTATS et DISCUSSION

## 4.1. Energies d'adsorption

Les énergies d'adsorption du paracétamol, d'amoxicilline et du diclofénac ont été calculées en kJ/mol à partir du code VASP, ceci a permis de prédire les surfaces de dépositions des molécules.

Les résultats pour la molécule du paracétamol ont montré que la déposition pouvait se faire selon les configurations horizontales et verticales.

**Tableau 6 :** Valeurs des énergies d'adsorption du paracétamol.

| Molécules | Mode horizontale (en kJ/mol) | Mode verticale (en kJ/mol) |
|---|---|---|
| Paracétamol | -97,26 | -50,79 |

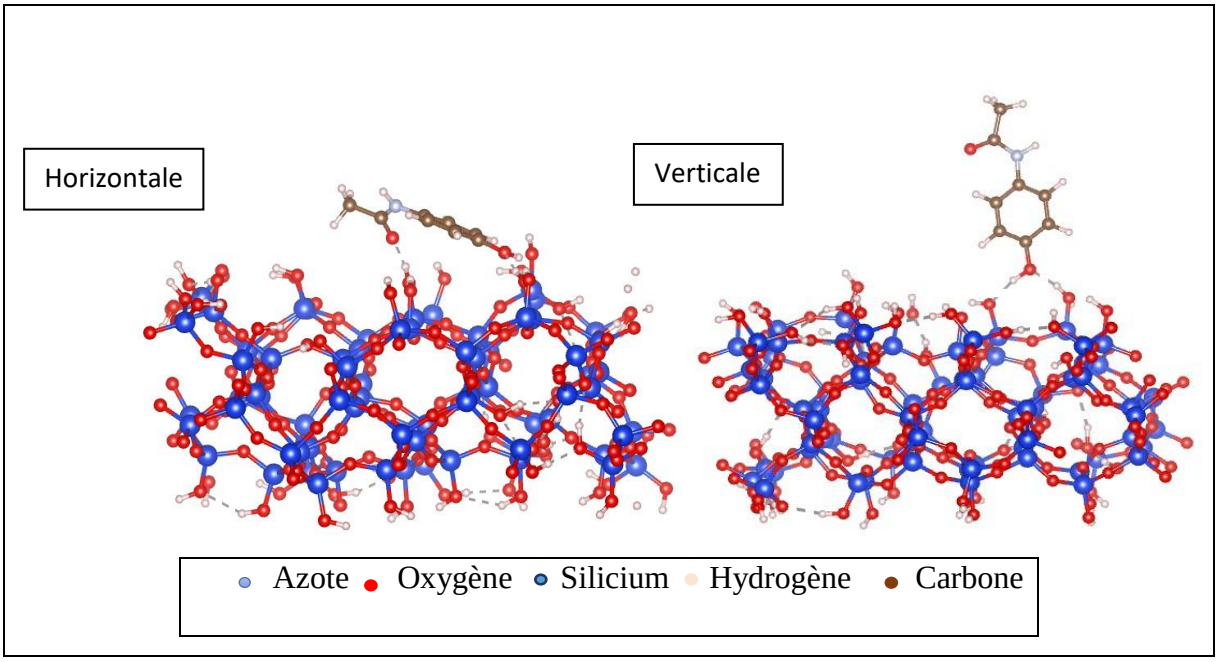



**Figure 11 :** Mécanisme d'adsorption du paracétamol sur la silice.

L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène et serait idéal pour effectuer une déposition spontanée, ce qui traduit mieux les valeurs négatives obtenues pour les énergies d'adsorption. La sorption du paracétamol est donc exothermique et spontanée.

Les valeurs des énergies d'absorption se trouvant dans le tableau 7 ont montré que l'énergie d'adsorption verticale (-50,79) est faible par à rapport celle de l'adsorption horizontale (-97,26) ; ceci traduirait donc que sous la forme horizontale, il y aurait plus de possibilité d'obtenir plus de liaisons entre la molécule de paracétamol et la surface de la silice.

Nous n'avions pas pu avoir les valeurs des énergies d'adsorption de l'amoxicilline et du diclofénac, les calculs sont toujours en cours.

## 4.2. Paramètres physico-chimiques optimisés

### 4.2.1. Effet de masse

La figure 12 ci-dessous montre l'influence de la masse de l'adsorbant dans l'élimination des résidus pharmaceutique.

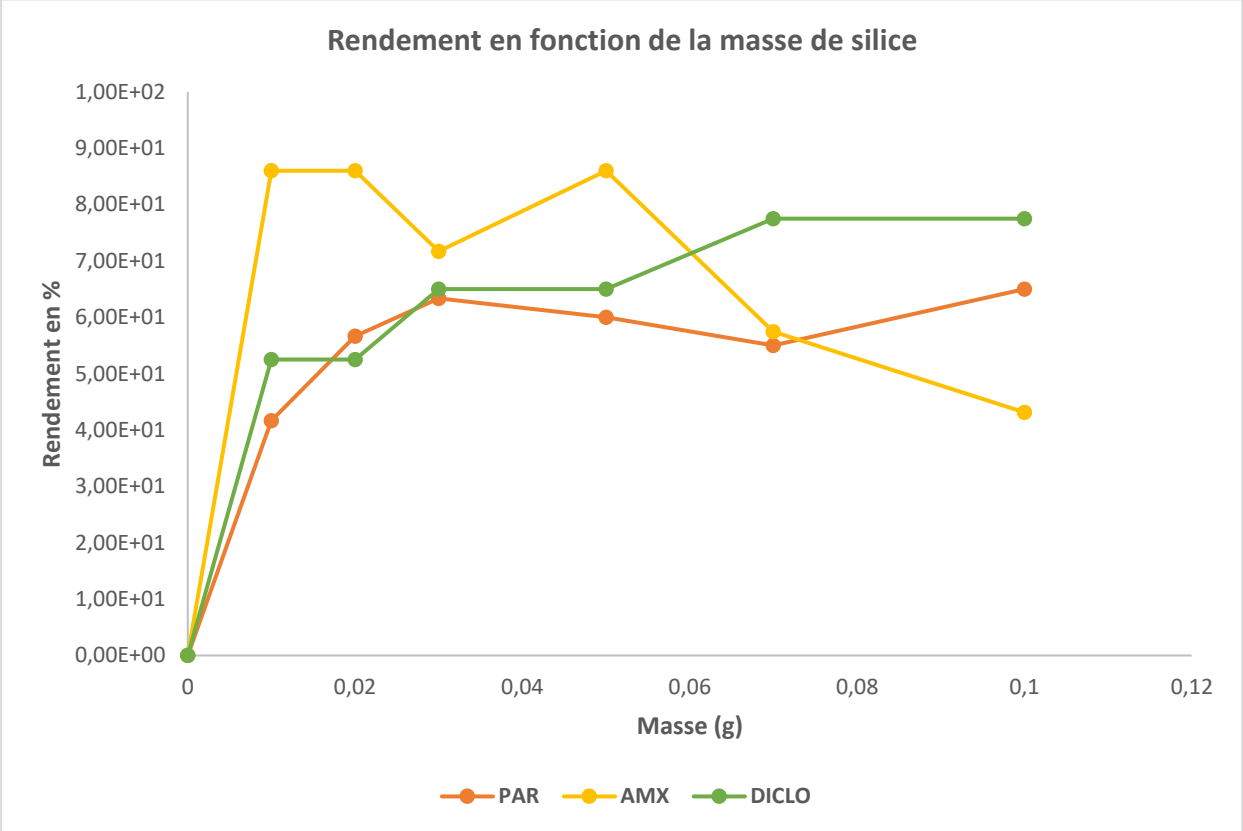



**Figure 12 :** Influence de l'effet de masse dans l'abattement d'AMOX, PARA et DICLO.

Les graphiques de cette figure ont relevé que la masse optimale d'adsorption de l'amoxicilline est de 0,05 g de silice ; l'augmentation de la masse de la silice dans ce cas entraîne un taux d'élimination allant d'environ 71 à 86 % avant qu'on observe une descente progressive du

rendement. Cela s'explique par le fait que la concentration à l'équilibre ait augmenté, c'est-à-dire que les conditions pouvant favoriser une adsorption n'étant plus réunies après un seuil donné, le mécanisme de désorption débuta ce qui entraîna une chute du rendement malgré l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Quant à l'abattement du paracétamol, elle croit puis se fait au fur et à mesure que la masse de la silice augmente. Ceci peut s'expliquer par l'abondance de sites d'adsorption comme résultats de l'augmentation de la dose d'adsorbant. On obtient un rendement d'élimination allant de 99 à 100 %, La figure 12 nous amène à prendre comme masse optimale du paracétamol 0,1 g de silice et ceci fut utiliser tout le long de nos essais. De la même figure nous notons une ascendance et une descente du rendement jusqu'à atteindre une stabilisation à partir d'une masse de silice allant à 0,07g, avec un rendement de 77 %. La constante s'explique par le fait qu'à une masse donnée le seuil est atteint puis la concentration du diclofénac dans le milieu est presque nul or la quantité de silice ne cesse d'augmenter ; alors le rendement reste stable et varie plus. Dans le cas du diclofénac on retient donc pour le reste de nos essais une masse optimale de 0,07g de silice.
Les résultats issus de notre étude sont en accord avec bons nombres d'auteurs (Bahia, 2018 ; Cherfaoui et al, 2022 ; Sebsi, 2022) qui ont montré que plus la masse de l'adsorbant augmente plus on observe une efficacité de l'adsorption suivi de bon rendement. Et ceci parce-que l'augmentation de la masse d'adsorbant entraîne la disponibilité de plus sites actifs où les molécules d'adsorbat vont pouvoir se lier à l'adsorbant (Hameed, 2009).

#### 4.2.2. Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature et puisque la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle de facteur limitant (Meftah et al, 2019).

La figure 13 présente l'effet du temps de contact dans le processus d'élimination du paracétamol, d'amoxicilline et du diclofénac.

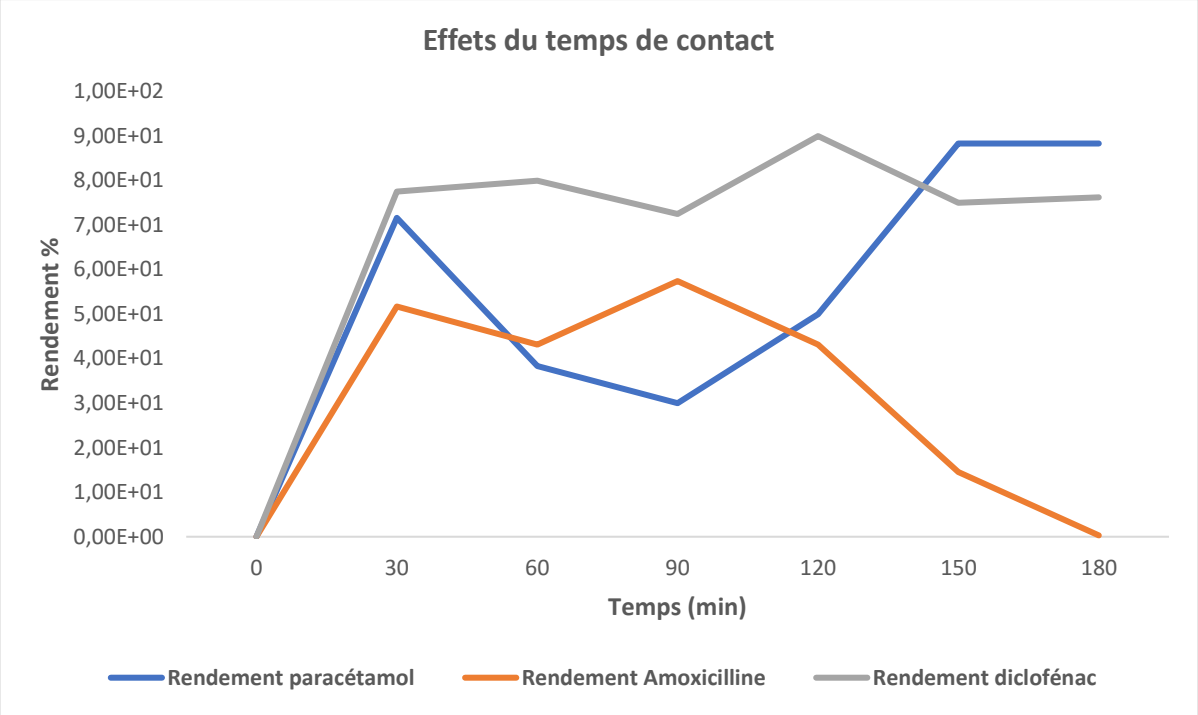



**Figure 13 :** Effet du temps de contact dans l'élimination du paracétamol, amoxicilline et diclofénac.

Pour voir le temps optimal qu'il faut pour adsorber les polluants mis en contact avec l'adsorbant, nous avons varié les pas de temps de 30 min jusqu'à 180 min. Les résultats issus de cette expérience ont montré pour le rendement des pics dans les premiers 30 min pour les composés avant d'évoluer progressivement. Ce qui a été le cas au cours de l'étude d'adsorption du diclofénac sur charbon actif de Larous et al, (2016). Brahimi et al, (2017) ont également observé le même phénomène au cours de leur étude d'adsorption du paracétamol sur les géomatériaux. Cette augmentation brusque au début est due à la disponibilité des sites adsorption qui progressivement se saturent et l'adsorption des polluants ralentissent au même moment. Une fois les sites à l'équilibre et les conditions n'étant plus réunies pour adsorber on assiste à une désorption. Des trois courbes, nous retenons que les temps optimaux pour le paracétamol, l'amoxicilline et le diclofénac sont respectivement 150 min, 90 min puis 120 min. Les travaux de Brahimi et al, (2017) ont révélé que pour le géomatériel GM1 le temps de contact optimal du paracétamol est de 180 min ; pareil pour Meriem et al, (2017) dont l'étude porte sur l'adsorption du paracétamol sur le géomatériau fabriqué à base de la bentonite, du ciment et du charbon. Ce qui est supérieur au temps de contact avec la silice pour le même composé. Pouretedal et al, (2014) montre l'applicabilité des nanoparticules de carbone fabriquées à partir de bois de vigne comme adsorbant peu coûteux pour l'élimination de

l'amoxicilline et d'autres antibiotiques ; l'étude dévoile que pour l'élimination des antibiotiques, il a fallu un temps de contact allant à 8 h or dans notre cas avec la silice le temps maximal est de 90 min. Boussaid et al, (2020) ressort de leur étude que l'abattement du diclofénac en contact avec les surfaces de charbon actif en poudre et de charbon actif en grain se stabilise après un temps de contact de 2 ; quant à Meftah et al, (2019) l'équilibre est atteint après environ 120 minutes pour le diclofénac sodique sur le CHIT/ALG –PEIMPA et ce temps correspond à notre de temps de contact idéal pour l'adsorption du diclofénac sur la silice. Les temps optimaux obtenus ont été utilisés pour nos essais.

### 4.2.3. Effet de la vitesse d'agitation

Ce paramètre nous permettra de voir l'influence de l'énergie mécanique dans l'adsorption des molécules grâce aux nombres de tours.

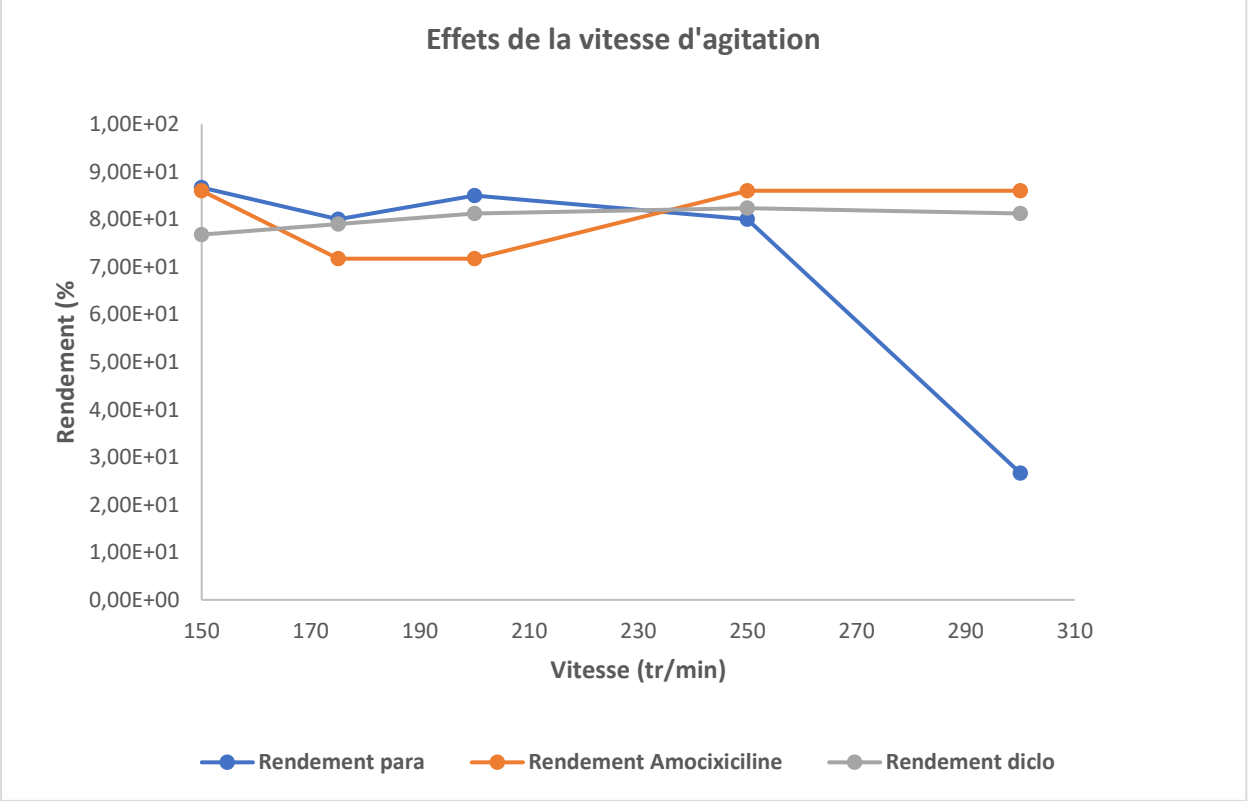



**Figure 14 :** Effet de la vitesse d'agitation dans l'abattement du PARA, AMOX et DICLO.

Pour connaître la vitesse d'agitation idéale pour avoir de bon rendement d'adsorption des composés étudiés nous avons eu à la varier. L'agitation des solutions à des vitesses données favorise l'homogénéisation de l'adsorbant dans les milieux ce qui permet d'avoir plus de sites

qui seront en contact des adsorbats et là nous obtenons de meilleur de rendement. Une fois les sites d'adsorption saturés et la concentration des adsorbats dans les milieux est faible on note une constance du rendement comme dans le cas du diclofénac et de l'amoxicilline après 250 tr/min. Mais il faut notifier également que l'adsorption peut laisser placer à autre mécanisme qui est la désorption lorsque l'énergie fournie au cours de la vitesse d'agitation est supérieure à celle fournie par l'adsorption ; ce qui s'observe avec le paracétamol après sa stabilisation. Cette expérience nous permet de déduire que la vitesse d'agitation optimale pour le paracétamol est de 200 tr/min, pour l'amoxicilline et diclofénac 250 tr/min. Pour l'obtention de meilleur rendement pour ses essais d'adsorption du diclofénac sodique sur le CHIT/ALG – PEIMPA, Meftah et al, (2019) ont fixé la vitesse d'agitation à 200 rpm une valeur proche de notre vitesse maximale obtenue pour l'adsorption du diclofénac sur silice. Boussaid et al, (2020) dans leur étude sont allés à 1500 tr/min ce qui est supérieure aux vitesses d'agitation obtenues pour les trois composés ; et explique la diminution des rendements d'abattement par le détachement du composé adsorbé sur le CAG au cours de l'augmentation de la vitesse d'agitation.

#### 4.2.4. Effet du pH

Le pH est l'un des principaux paramètres avec la température à gouverner les processus d'adsorption, il intervient directement sur l'état de protonation des groupements fonctionnels des molécules ionisées ou ionisables entraînant une évolution des espèces en solution mais également sur l'état de charge en surface des matériaux et leur structure (De Oliveira, 2019). Les mécanismes interactionnels initiant l'adsorption des produits pharmaceutiques sont essentiellement basés sur les affinités de charges entre adsorbant et adsorbat, une modification de leur état de protonation engendre inévitablement des répercussions sur les quantités adsorbées (De Oliveira et al. 2015). Pour cet essai, on voulait voir si les meilleures adsorptions de nos composés seraient à un pH acide ou basique.

La figure 15 ci-dessous montre l'influence que le pH peut avoir dans le mécanisme d'adsorption des médicaments étudiés.

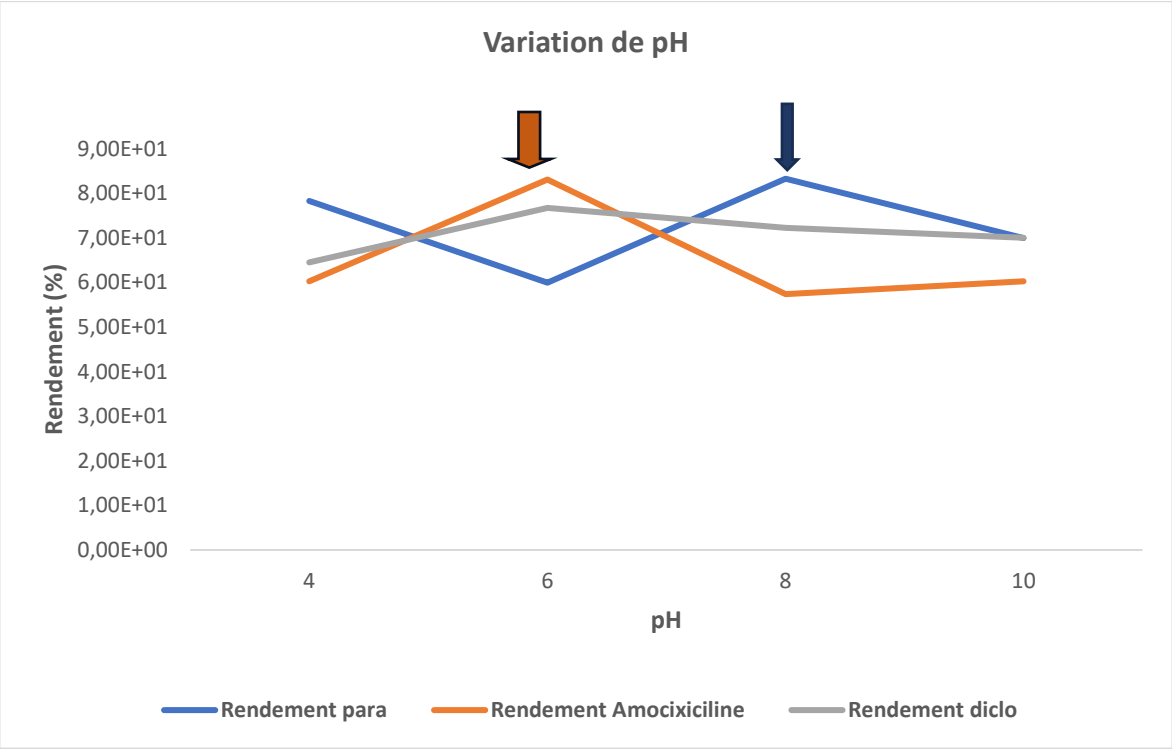



**Figure 15 :** Influence du pH dans l'élimination du PARA, AMOX et DICLO.

Dans le but d'obtenir les meilleurs rendements d'adsorption, nous avons varié le pH entre 4, 6, 8 et 10 ; l'ajustement a été fait avec le HCl et le NaOH selon le pH voulu. Les solutions ont été soumises aux paramètres optimisés.

Le paracétamol est un composé neutre avec un pKa de 9,3; son adsorption ne peut avoir lieu lorsque le pH du milieu est proche de son pKa. Nous notons du graphique de la figure 15 que le pH optimal du paracétamol est de 8, une valeur proche de son pKa ; ce qui serait favorable à l'obtention de bon rendement d'adsorption. Ce pH optimal a été utilisé le long des essais. Les graphiques de la figure 15 révèlent que l'amoxicilline et le diclofénac présentent suite à l'expérience un pH optimal autour de 6, l'adsorption augmente avec le pH en milieu acide. Selon la littérature le diclofénac est un composé capable de libérer des anions dès que son pH est supérieur à 6 ; ceci en est de même pour l'amoxicilline à un pH situé entre 5,5 et 6 (Anses, 2019), (Cherfaoui et al 2020). Nous observons sur les graphiques qu'il y a une diminution de l'efficacité d'adsorption dès que le pH dépasse 6, nous pouvons dire qu'il y a des répulsions électrostatiques qui éloignent les anions d'amoxicilline et de diclofénac de la surface de la silice utilisée pour notre étude.

### 4.2.5. Effet de la température

L'effet de la température a été étudié pour les températures de 25 °C, 45° C et 60°C.

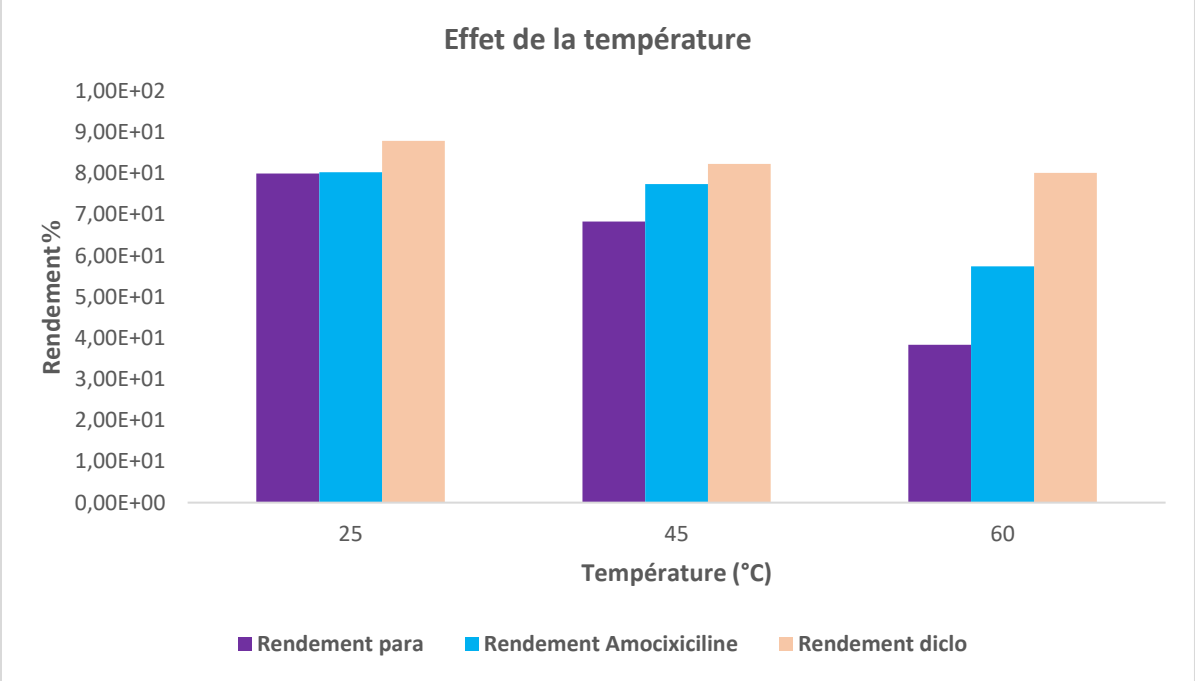



**Figure 16 :** Influence de la température sur l'élimination du PARA, AMOX et DICLO.

De la figure 16, il ressort que pour toute température supérieure à 25°C, le rendement d'adsorption diminue et ceci au fur à mesure que la température monte. Cette étude montre que la température idéale pour avoir un bon taux d'abattement est de 25°C pour les trois molécules étudiées. Dans l'étude de Sebsi (2022), les résultats ont également montré que les meilleurs d'adsorption sont obtenus à 25°C pour l'amoxicilline ce qui est conforme à nos résultats ; Benosmane (2022) a eu de meilleur rendement d'élimination du paracétamol sur un matériau composite de cellulose traitée au KOH à 20°C. Donc le processus d'adsorption est meilleur à des températures comprises ou proche de 25°C et est basé sur des interactions de faibles énergies, une température trop élevée allant dans les 60°C ne fera que détruire les plus faibles liaisons, réduisant les quantités adsorbées. Plusieurs auteurs tels que Turku et al. (2007) ; Akçay et al. (2009) ; Thiebault et al. (2015) ont montré qu'une température plus faible semble favoriser l'adsorption et une augmentation graduelle de la température n'engendre que la diminution des quantités adsorbées.

### Etude thermodynamique de l'adsorption

La variation de la quantité adsorbée en fonction de la température a permis de connaitre les propriétés thermodynamiques caractéristiques de l'adsorption. Les propriétés ΔG°, ΔH° et ΔS° ont été déterminées à partir du tracé de Ln(kd) en fonction de 1/T et des équations (1), (2) et (3).

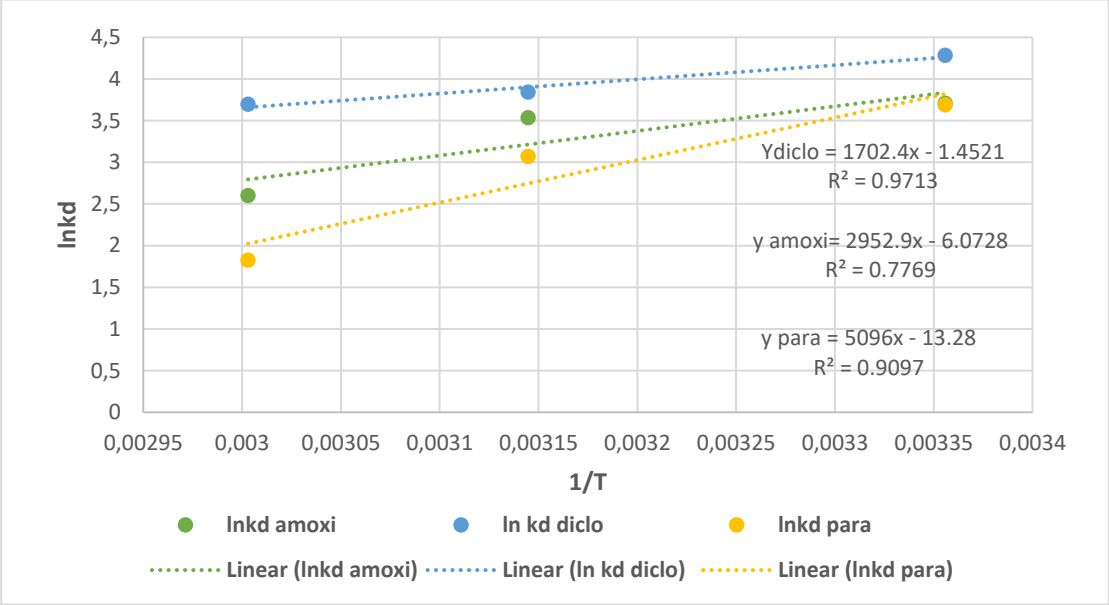



**Figure 17 :** Influence de la température pour évaluer les énergies libres, entropie et enthalpie.

**Tableau 7 :** Energies expérimentales liées au mécanisme adsorption du PARA, de l'AMOX et DICLO sur la silice amorphe.

| Composés pharmaceutiques | Paracétamol | | | Amoxicilline | | | Diclofénac | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -ΔH° (kJ/mol) | 42,370 | | | 24,551 | | | 14,154 | | |
| -ΔS° (kJ/mol) | 0,110 | | | 0,051 | | | 0,012 | | |
| -ΔG° (kJ/mol) | 9,59 | 7,39 | 5,74 | 9,35 | 8,33 | 7,56 | 10,58 | 10,33 | 10,15 |
| T(K) | 298 | 318 | 333 | 298 | 318 | 333 | 298 | 318 | 333 |

Des graphiques de la figure 17 et du tableau 8, les valeurs des variations d'énergie libre ΔG° sont négatives pour les trois molécules ; ceci indique la facilité du mécanisme et la spontanéité de l'adsorption (Kushwaha et al. 2014 ; Yu et al, 2014). Les valeurs négatives de l'entropie ΔS° obtenues pour les trois molécules révèlent que l'adsorption du paracétamol amoxiclline et diclofénac conduire à la diminution du désordre dans le milieu par la formation

de complexes plus stables dans la phase solide (Meftah et al, 2019). L'enthalpie libre ΔH° est négative ce qui implique que le processus d'adsorption est exothermique, alors l'adsorption n'est pas favorisée à des températures extrêmement fortes ; et donc le mécanisme mise en jeu dans notre étude est la physisorption. Des conclusions similaires ont été tirées par Meftah et al, (2019) dans son étude d'adsorption du diclofénac sodique sur le CHIT/ALG –PEIMPA.

### 4.2.6. Effet de la concentration initiale

Les solutions ont été soumises aux paramètres précédents optimisés pour évaluer l'influence de la concentration dans le rendement d'élimination. Nous avons varié la concentration de 10 à100 ppm.

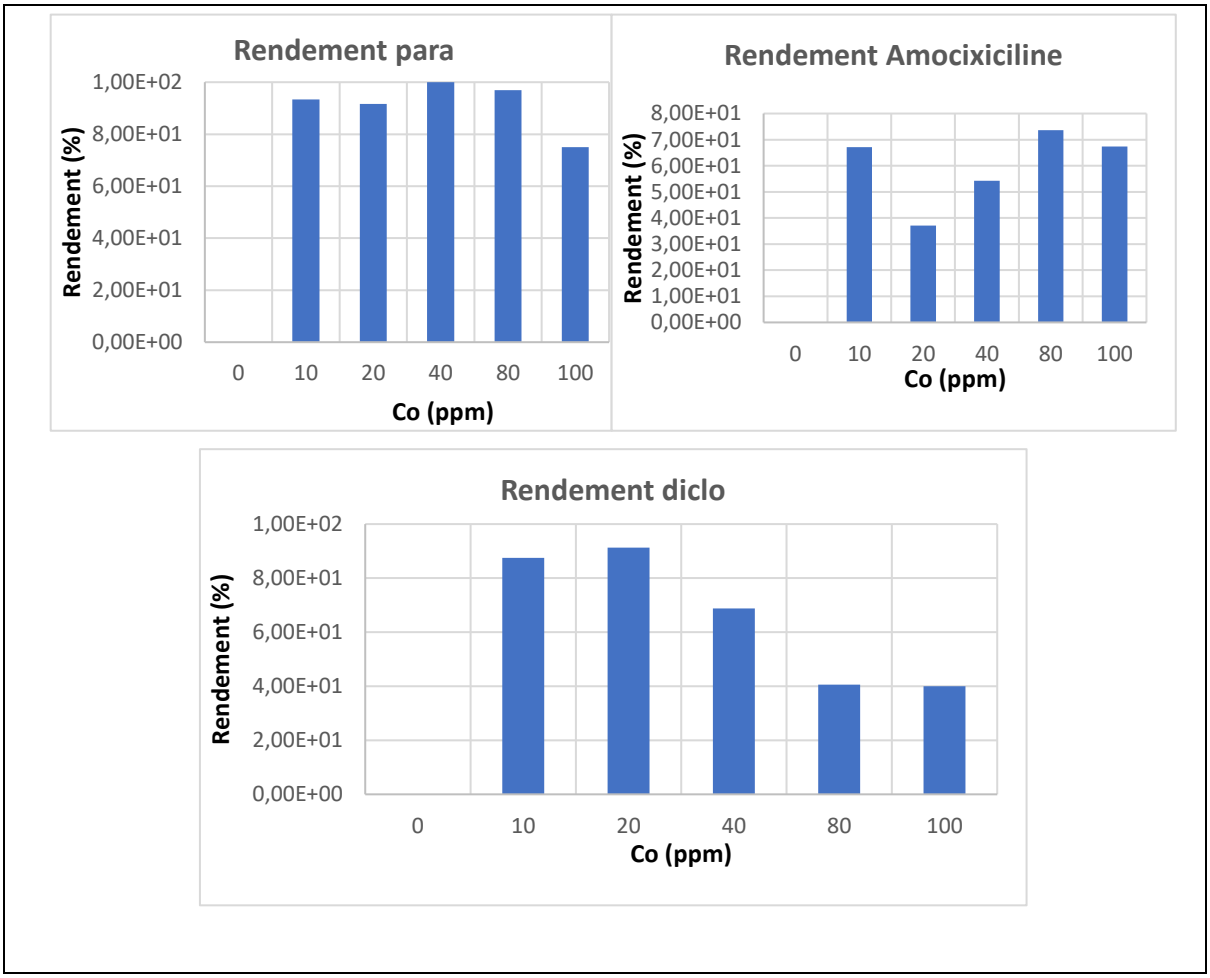



**Figure 18 :** Rendement du PARA, AMOX et DICLO en fonction des concentrations.

De la figure 18, nous relevons que les meilleurs rendements sont obtenus à des concentrations 40, 80 et 20 mg/L respectivement pour le paracétamol, l'amoxicilline et le diclofénac. Dans le cas du paracétamol le rendement optimal va jusqu'à 100 % avant de décroitre. Quant à l'amoxicilline, le rendement a atteint 77 % environ à la concentration de 80 mg/L avant de descendre et dans le diclofénac le rendement le plus élevé est d'environ 90 % à 20 mg/L puis décroit jusqu'à 40 mg/L. Les décroissances observées sont dues certainement à l'absence de sites libres pouvant adsorber la quantité d'adsorbat dans le milieu, c'est pour cela nous remarquons sur les graphiques que plus les concentrations de l'adsorbat augmentent plus les quantités adsorbées diminuent. Sebsi (2022), dans son étude a observé une diminution du rendement lorsqu'il augmentait la concentration de l'adsorbat. Boussaid (2020) semble observer que le diclofénac est rapidement retenu pour des teneurs initiales entre 1 et 10 mg/L et lentement retenu pour des teneurs supérieures. On a observé le même phénomène pour le diclofénac dans notre étude où les meilleurs rendements ont été eue à 10 et 20 mg/L. Boussaid (2020) affirme que la forte rétention du médicament par le CAP pour les faibles doses en anti-inflammatoire est expliquée par la disponibilité des sites d'adsorption à la surface du CAP qui reflète la rétention à la surface. L'accroissement des teneurs en diclofénac conduit au remplissage des sites d'adsorption.

### 4.3. Modélisation cinétique du processus d'adsorption

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, deux modèles ont été étudiés : le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo second-ordre.

#### 4.3.1. Cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

La figure ci-dessous présente Ln (Qe - Qt) en fonction du temps pour le PARA, AMOX et DICLO

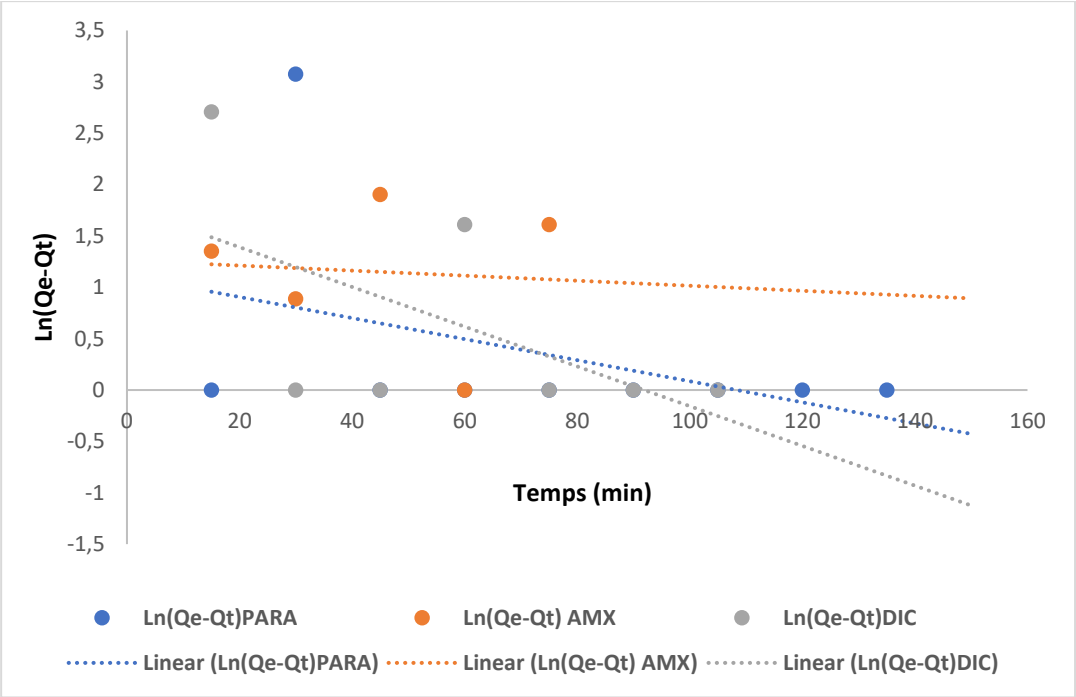



**Figure 19 :** Modèle du pseudo-premier ordre.

### 4.3.2. Cinétique du pseudo-second ordre (modèle de Blanchard)

La figure 20 ci-dessous présente t/Qe en fonction du temps pour le PARA, AMOX et DICLO

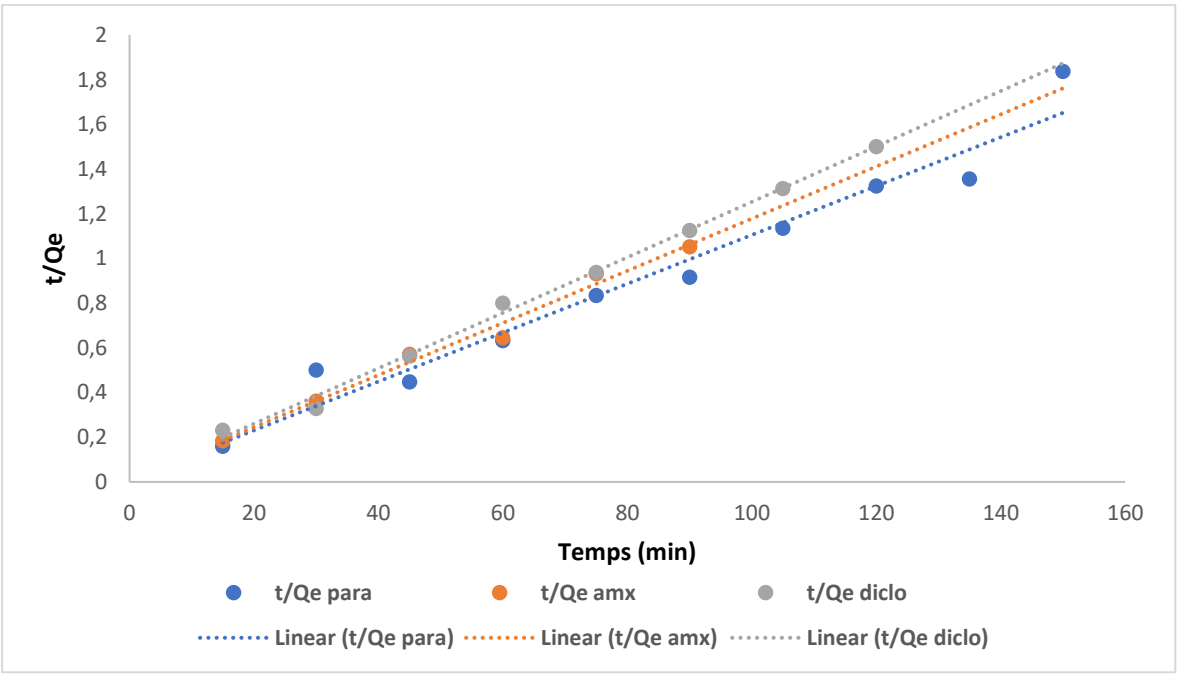



**Figure 20 :** Modèle du pseudo-second ordre.

**Tableau 8 :** Paramètres cinétiques d'adsorption du PARA, de l'AMOX et DICLO sur la silice amorphe (modèles Pseudo-premier ordre et Pseudo-second).

| | Pseudo-premier ordre | | | | Pseudo-second ordre | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_1(min^{-1})$ | $R^2$ | Qe exp | Qe cal (mg/g) | $k_2$(g.mg-1 .min-1 ) | $R^2$ | Qe exp | Qe cal (mg/g) |
| PARA | 0,024 | 0,17 | 81,7 | 12,90 | 0,90 | 0,96 | 81,7 | 90,9 |
| AMOX | 0,037 | 0,33 | 85,6 | 181,38 | 1,04 | 0,99 | 85,6 | 85,47 |
| DICLO | 0,044 | 0,032 | 80 | 59,89 | 0,99 | 0,995 | 80 | 80,64 |

Les résultats issus de notre étude révèlent que le modèle de pseudo-premier ordre ne présente pas une bonne cinétique d'adsorption du paracétamol, de l'amoxicilline et du diclofénac sur la silice et ceci avec des coefficients de corrélation $R^2$ respectivement de 0,17, 0,33 et 0,032 pour les trois molécules, et le tableau ci-dessus montre que les capacités de rétention calculées sont très éloignées de celle obtenue expérimentalement. Aloui et Zertal (2016) ont utilisé un charbon actif commercial non-modifié en forme de bâtonnet pour l'adsorption du paracétamol en milieu aqueux et l'étude de la cinétique réalisée en solution aqueuse révèle que la molécule n'obéit pas également au modèle pseudo-premier ordre ; et ceci fut pareil pour Bernardo et al (2016), Limousy et al (2017) dans leur étude respective d'adsorption du diclofénac et de l'amoxicilline. Par contre, dans le cas du modèle pseudo-second ordre le paracétamol, l'amoxicilline et le diclofénac donnent de très bons coefficients de corrélation avec des $R^2>0,9$.

Le tableau 9 montre que les capacités de rétention calculées pour le modèle pseudo-second ordre est de 90,9 mg/g pour le paracétamol, 85,47 mg/g pour l'amoxicilline et le diclofénac 80,64 mg/g des valeurs proches de ceux obtenues de façon expérimentale qui est de 81,7 mg/g pour le paracétamol, 85,6 mg/g pour l'amoxicilline et 80 mg/g pour le diclofénac. Nous pouvons affirmer que les molécules de paracétamol, amoxicilline et diclofénac suivent une cinétique d'adsorption compatible avec le modèle de pseudo pseudo-second ordre.

Ceci est conforme aux études effectués par Larous et al (2016), Djemai et al (2020), Brahimi et al (2017) qui ont montré que le paracétamol et le diclofénac décrivent plus une cinétique d'adsorption suivant le modèle de pseudo-second ordre. Chayid et Ahmed (2015) ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur un charbon à base de canne de Provence et ont montré que

le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit au mieux la cinétique, pareil pour Balarak et al. (2017) qui ont étudié l'adsorption de l'amoxicilline sur des nanotubes en carbone à parois multiple. Il faut noter que le tableau 9 a montré que la constante de vitesse pour les trois molécules $K_2 > K_1$ cela signifie que l'adsorption des adsorbats suivant le modèle de pseudo-second ordre a lieu à grande vitesse.

Notre étude révèle que pour les trois molécules le modèle pseudo-second ordre traduit mieux l'abattement des adsorbats sur la silice et montre qu'il y a existence d'une chimisorption qui engendre un échange d'électron entre les molécules étudiées et la silice N. Gherbi (2008).

### Simulation des modèles

Les figures 21, 22 et 23 montrent la simulation des modèles pseudo premier ordre et pseudo-second ordre avec le modèle expérimental. Les figures ressortent que le modèle pseudo-second ordre s'ajuste parfaitement avec le modèle expérimental pour les trois molécules étudiées ; ceci explique mieux les valeurs obtenues pour le coefficient de corrélation $R^2$ et les autres paramètres cinétiques.

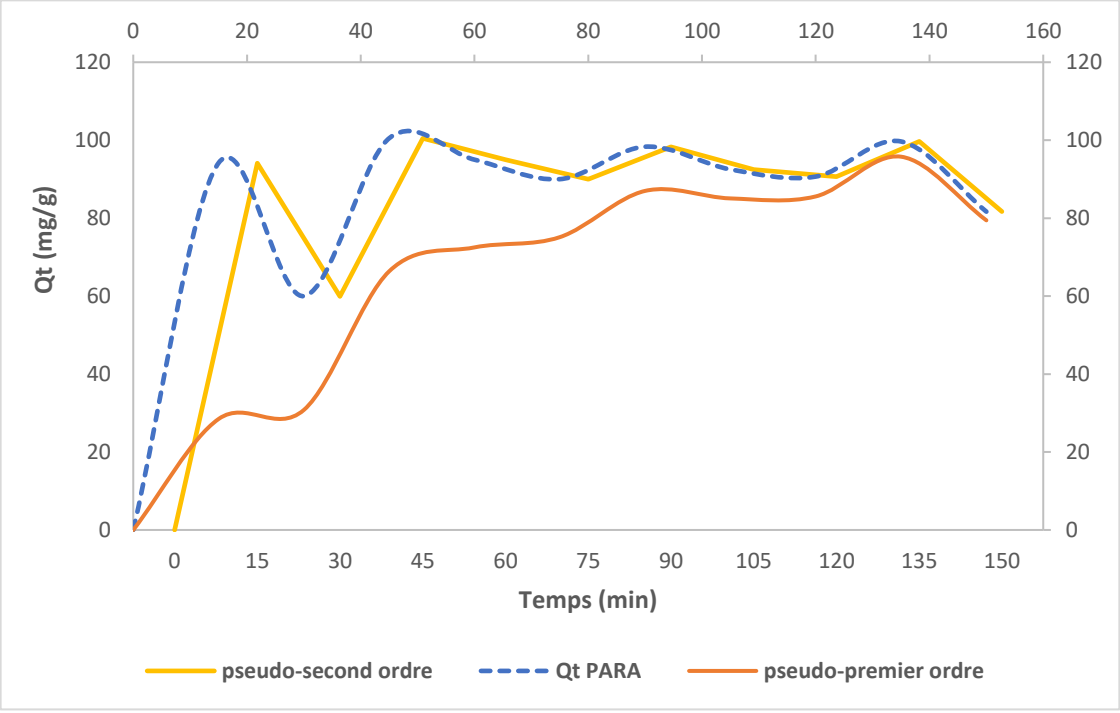



**Figure 21 :** Simulation des modèles pour le paracétamol.

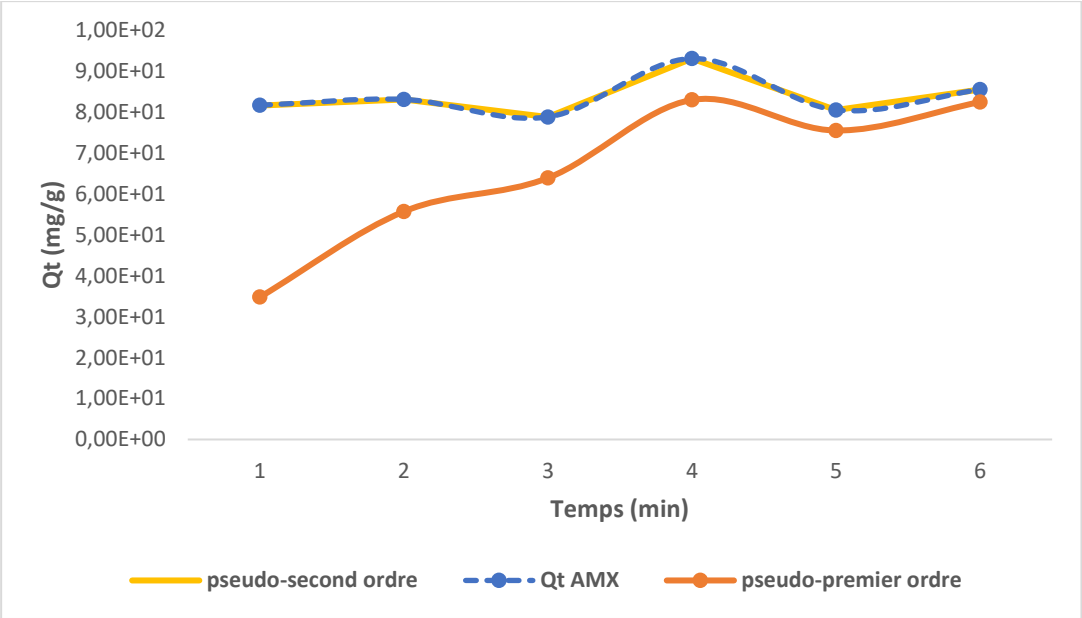



**Figure 22 :** Simulation des modèles pour l'amoxicilline.

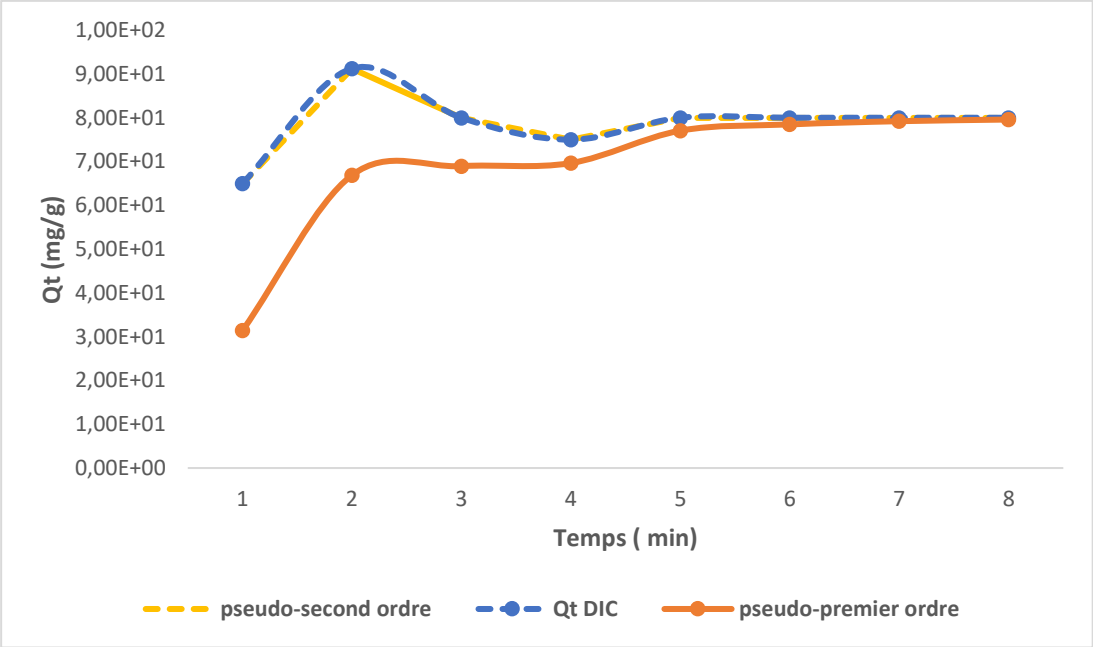



**Figure 23 :** Simulation des modèles pour le diclofénac.

### 4.4. Isothermes d'adsorption

Les courbes des graphiques ci-dessous nous permettront de déterminer la capacité d'adsorption maximale de notre adsorbant.

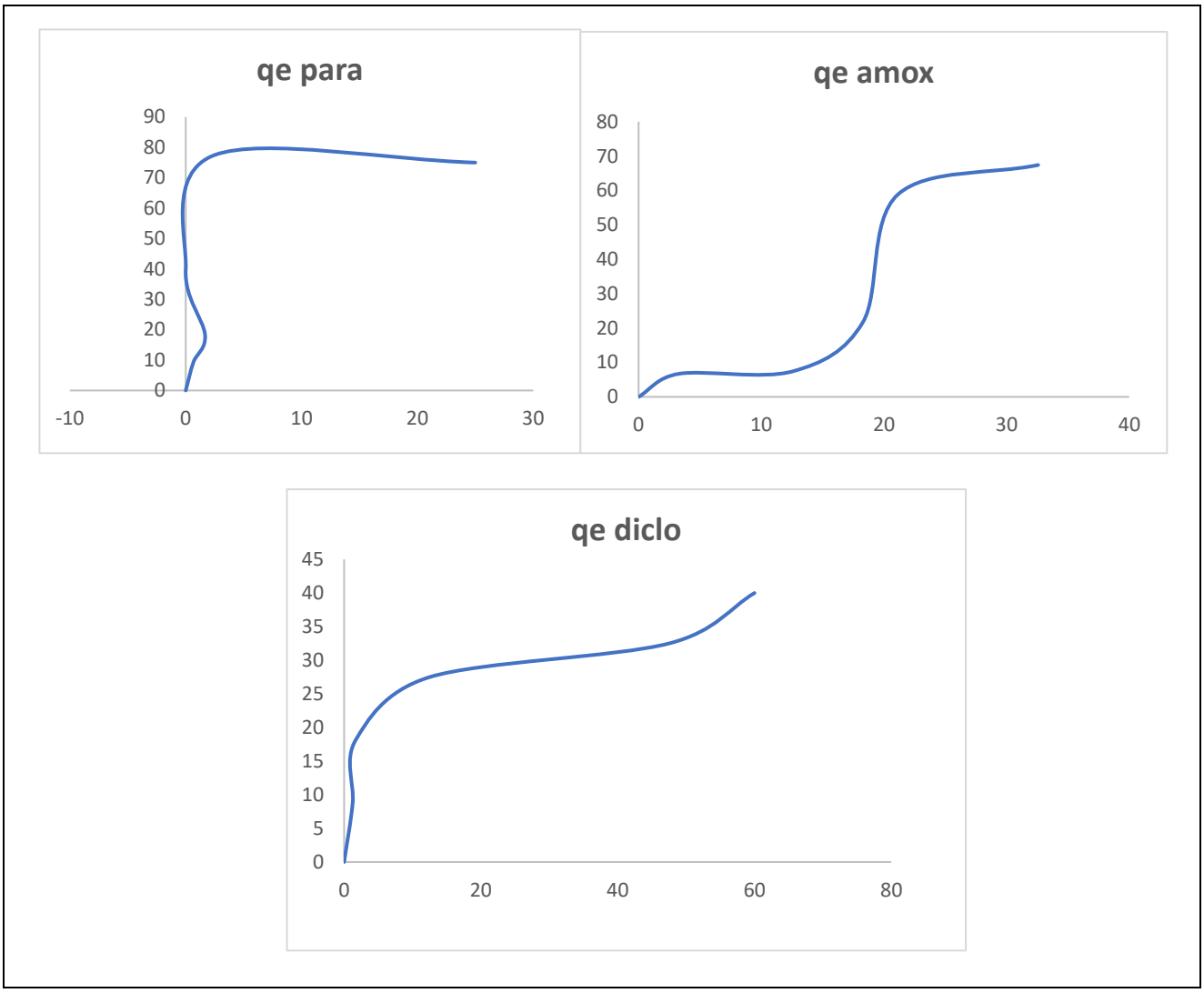



**Figure 24 :** Isothermes d'adsorption.

En suivant la classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Ming Sun et al, 1918), on peut dire grâce à la figure 24 que le paracétamol et le diclofénac sont de classes H, ce qui montre que l'interaction entre ses adsorbats et notre adsorbant est très forte et également qu'à de faibles concentrations l'adsorption est totale ; l'amoxicilline ; quant à elle, est de classe S ce qui traduit que l'adsorption est multicouche et ce qui est déjà adsorbé favorise l'adsorption du suivant.

### 4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles de Langmuir et de Freundlich furent utilisés dans la modélisation de nos isothermes ainsi que l'analyse de nos données expérimentales pour obtenir les constantes et quantifier la capacité d'adsorption maximale de la silice utilisée.

- **Modèle de Langmuir**

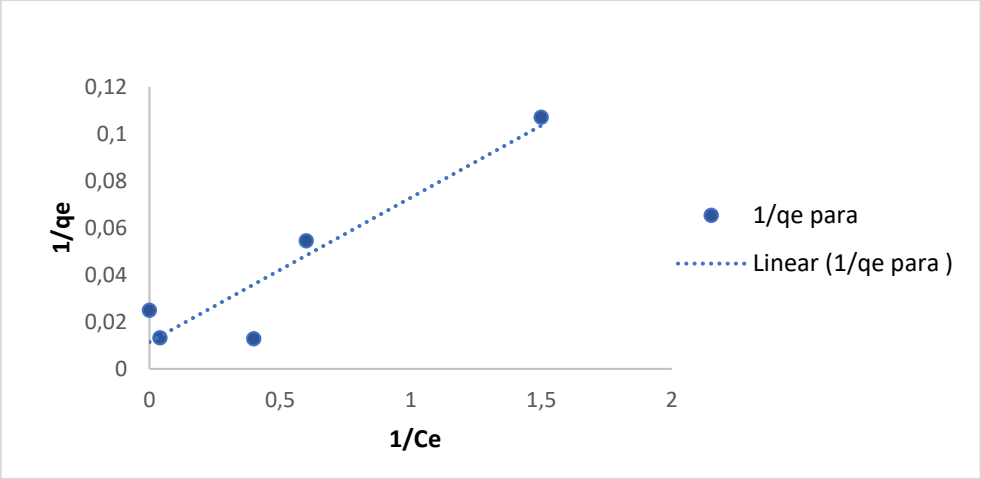



**Figure 25 :** Modèle de Langmuir dans le cas de l'adsorption du PARA.

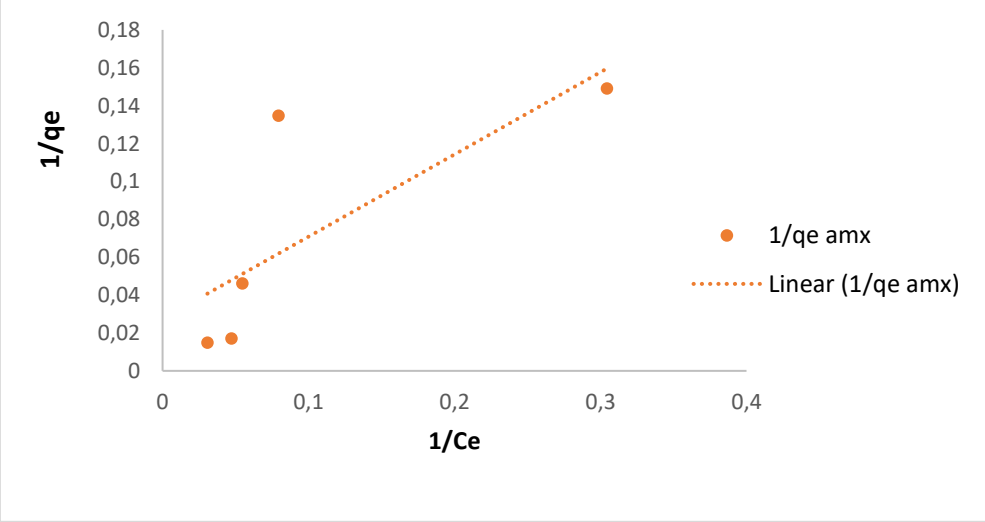



**Figure 26 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'AMOX.

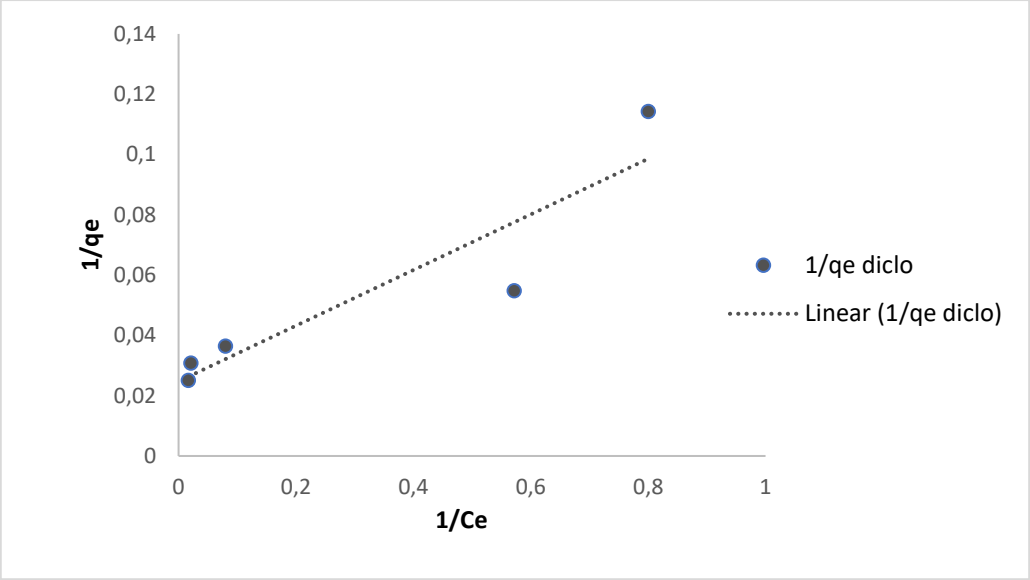



**Figure 27 :** Modèle de Langmuir pour l'adsorption du DICLO.

**Tableau 9 :** Constantes du modèle de Langmuir.

| | Modèle de Langmuir | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $R^2$ | Qmax (mg/g) | $R_L$ | $K_L$ |
| Paracétamol | 0,88 | 90,90 | 0,35 – 0,05 | 0,18 |
| Amoxicilline | 0,58 | 37,03 | 0,63 – 0,02 | 0,06 |
| Diclofénac | 0,85 | 41,66 | 0,28 – 0,04 | 0,26 |

Le modèle de Langmuir présente un coefficient de corrélation $R^2 > 0,8$ pour les molécules de paracétamol et diclofénac ceci implique que pour ses molécules le modèle de Langmuir traduit bien le processus de l'adsorption comparativement à la molécule d'amoxiclline avec une faible corrélation $R^2=0,58$. Quant au facteur de séparation ($R_L$), elle présente des valeurs se trouvant dans l'intervalle suivant $0 < R_L < 1$, ceci prouve que l'adsorption est favorable et performante avec notre silice. La constante de Langmuir $K_L$ montre que la vitesse d'adsorption du paracétamol et du diclofénac est plus rapide que celle de l'amoxicilline. On note aussi que $Qmax_{AMX} < Qmax_{Diclo} < Qmax_{Para}$, des valeurs proches des Qexp dans le cas du paracétamol et diclofénac ; ce qui révèle que le paracétamol et le diclofénac sont les mieux adsorbés.

## Modèle de Freundlich

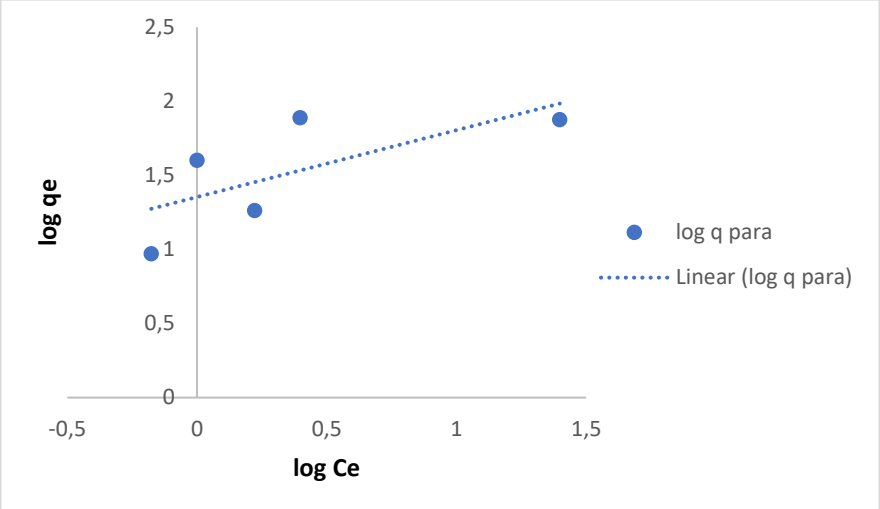



**Figure 28 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption du PARA.

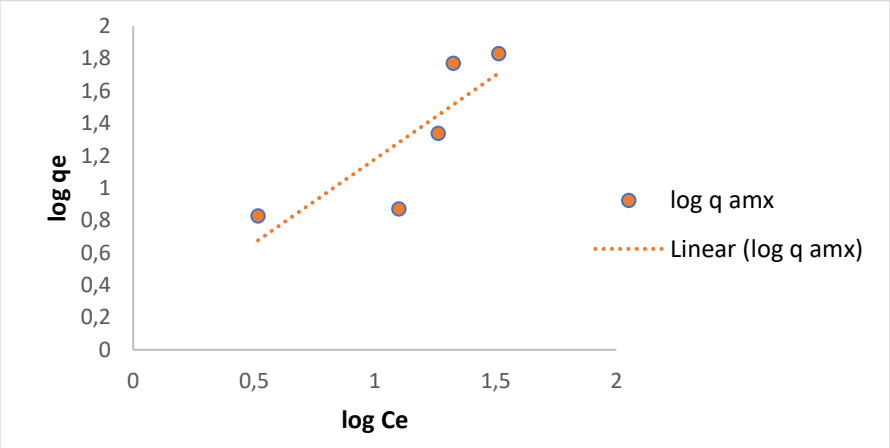



**Figure 29 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption de l'AMOX.

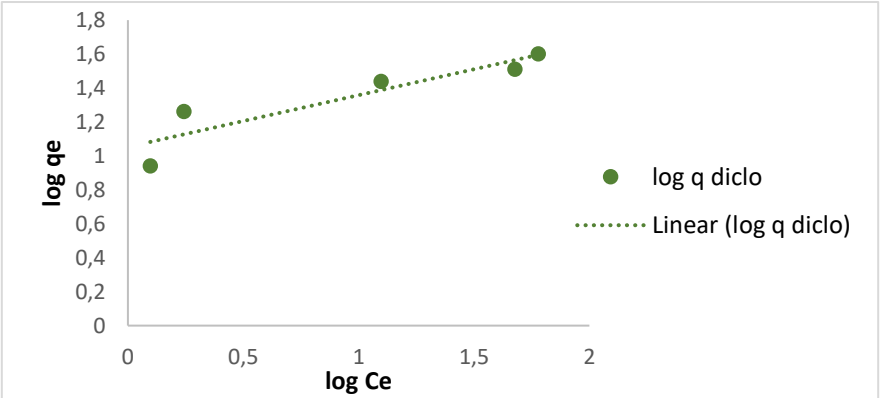



**Figure 30 :** Modèle de Freundlich pour l'adsorption du DICLO.

**Tableau 10 :** Constantes du modèle Freundlich.

| | Modèle de Freundlich | | |
|---|---|---|---|
| | **$R^2$** | **$K_f$** | **N** |
| Paracétamol | 0,48 | 22,54 | 2,21 |
| Amoxicilline | 0,69 | 1,38 | 1 |
| Diclofénac | 0,84 | 11,27 | 3,27 |

Pour l'isotherme de Freundlich, on obtient des coefficients de corrélation $R^2$ de 0,48 ; 0,69 et 0,84 respectivement pour le paracétamol, l'amoxicilline et le diclofénac. Les valeurs obtenues pour le (n) sont situées entre 1 et 10, cela est la preuve que le modèle de Freundlich est bon pour l'adsorption.

Une comparaison des résultats des deux isothermes ressort que le modèle de Langmuir est plus adapté pour le paracétamol et le diclofénac, et le modèle de Freundlich pour l'amoxicilline. Ceci nous permet d'affirmer que le paracétamol et le diclofénac sont adsorbés en une seule couche, que l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie, qu'il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface, que la réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption, et que le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité Boussaid (2020). Dans son étude de l'adsorption du paracétamol sur cinq différents adsorbants Benosmane (2020) montre que l'isotherme de Langmuir était le mieux adapté ; Meftah et al (2019) dans leur travail portant sur la sorption du diclofénac sodique et de l'ibuprofène par CHIT/ALG-PEIMPA montre que les deux modèles sont adaptés mais le modèle Langmuir convenait à la cinétique d'adsorption du diclofénac. Le modèle de Langmuir décrit bien la rétention du diclofénac sur le CAP dans le travail de Boussaid (2020). Ndifor-Angwafor et al, (2017) ont étudié l'élimination du paracétamol d'une solution aqueuse sur deux charbons actifs CANa1 et CANa2 obtenus par l'activation chimique de la balle de riz avec de l'hydroxyde de sodium, leur étude de la cinétique montre que l'isotherme de Langmiur décrit mieux l'adsorption du paracétamol sur CANa1 tandis que pour le CANa2 l'isotherme était mieux décrite par le modèle de Freundlich. Ces résultats suggèrent alors une compétition entre physisorption et chimisorption lors de l'adsorption du paracétamol sur les 2 charbons activés. Contrairement à notre résultat Viotti et al, (2019) dans leur travail portant sur l'élimination du diclofénac sodique par l'utilisation de capsule de Moringa oleifera et d'un charbon actif de noix de coco Babassu ont

vu que le modèle de Freundlich était le plus précis pour représenter leurs données expérimentales. Nous devons quand même noter que la différence n'est pas énorme entre les coefficients de corrélations obtenus pour les deux modèles dans le cas de l'adsorption du diclofénac, nous pouvons dire que les deux isothermes décrivent la cinétique d'adsorption du diclofénac mais le modèle de Langmuir plus. Le modèle de Freundlich, vu qu'il décrit mieux l'adsorption de l'amoxicilline, il ressort qu'il y a une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et d'affinité sur des surfaces hétérogènes car ces sites ne sont pas tous équivalents (Chelghoum, 2017). Il s'agit d'une adsorption multicouche avec de possibles interactions entre les molécules adsorbées, ceci confirme mieux notre résultat précédent obtenu qui montre que l'adsorption de l'amoxicilline est de type S.

- **Simulation des modèles Languimir et Freundlich**

Pour effectuer l'interpolation des modèles, nous avons utilisé les équations : Qe = (Qmax*$K_L$*Ce) / (1+$K_L$*Ce) pour Languimir et Qe=$K_f$*$C_f^{(1/n)}$ pour Freundlich.

Les simulations qui ont été effectuées corroborent les déductions faites suite aux calculs des constantes de Langmuir et Freundlich. Le modèle de Langmuir s'ajuste plus avec le modèle expérimental pour la molécule de paracétamol, la figure 33 révèle que dans le cas du diclofénac le modèle de Langmuir et de Freundlich s'accommodent avec le modèle expérimental, les coefficients de corrélations $R^2$ obtenus pour les deux était d'ailleurs presque similaire. Dans le cas de l'amoxicilline le modèle de Freundlich répond plus à l'allure suivie par le modèle expérimental.

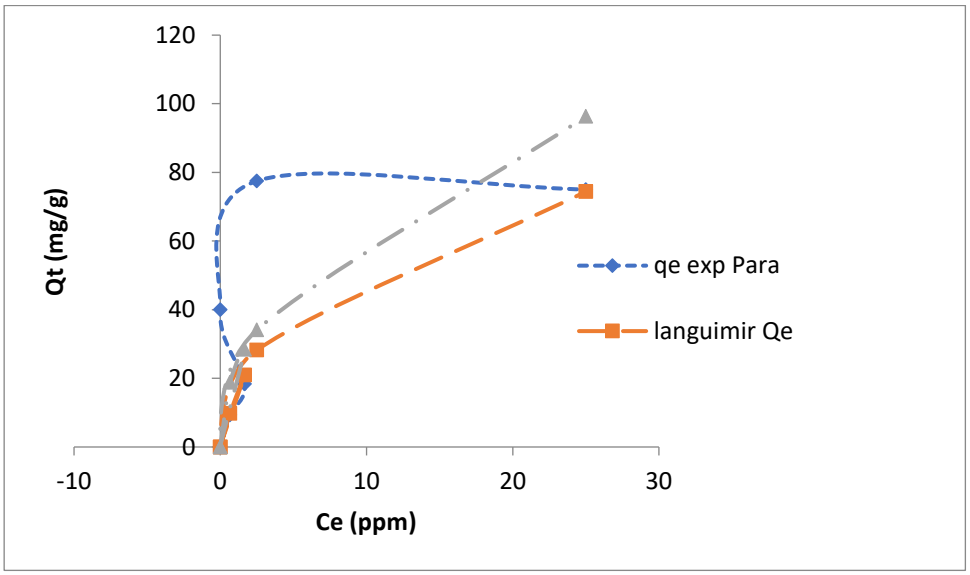



**Figure 31 :** Simulation des modèles d'adsorption du PARA sur la Silice.

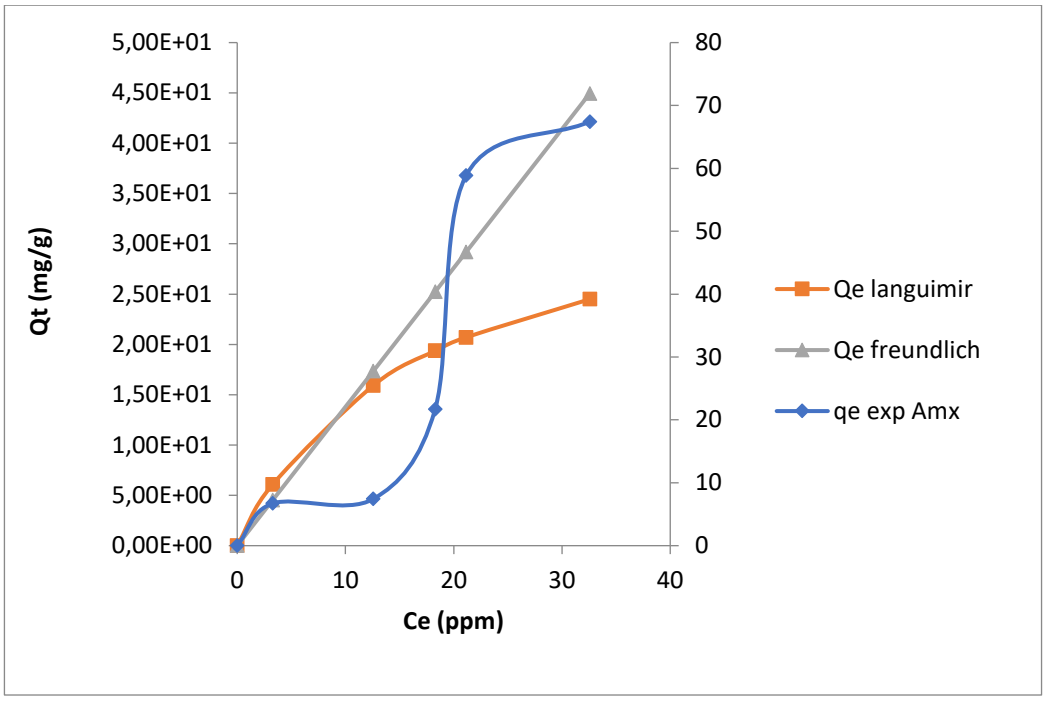



**Figure 32 :** Simulation des modèles d'adsorption de l'AMOX sur la silice.

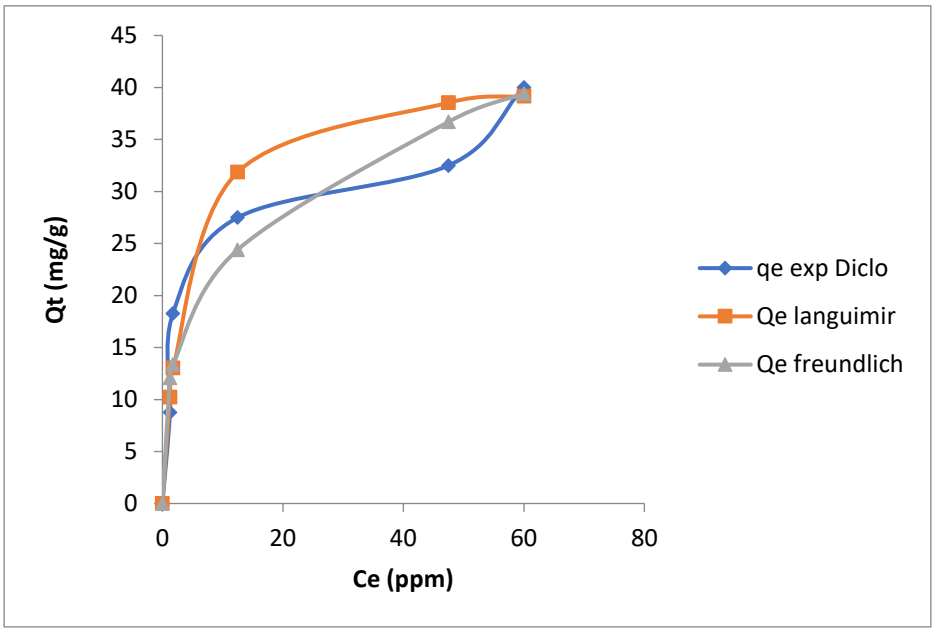



**Figure 33 :** Simulation des modèles d'adsorption du DICLO sur la silice.

### 4.6. Application sur les eaux usées hospitalières

Dans le but de voir l'efficacité de nos méthodes expérimentales en milieu réel, nous avons eu à prélever les eaux usées du Centre Hospitalier Universitaire de la Mère et de l'Enfant de la Lagune (CHU-MEL) de Cotonou. Le prélèvement a été fait au niveau de la fosse septique,

entrée et sortie de la STEP. Les résultats ci-dessous illustrent les valeurs obtenues avant et après traitement.

### 4.6.1. Abattement du paracétamol, amoxicilline et diclofénac

Pour voir l'élimination des molécules grâce à la silice suite au traitement, nous avions mesuré les concentrations du paracétamol, amoxicilline et diclofénac avant et après traitement puis calculé le rendement d'élimination.

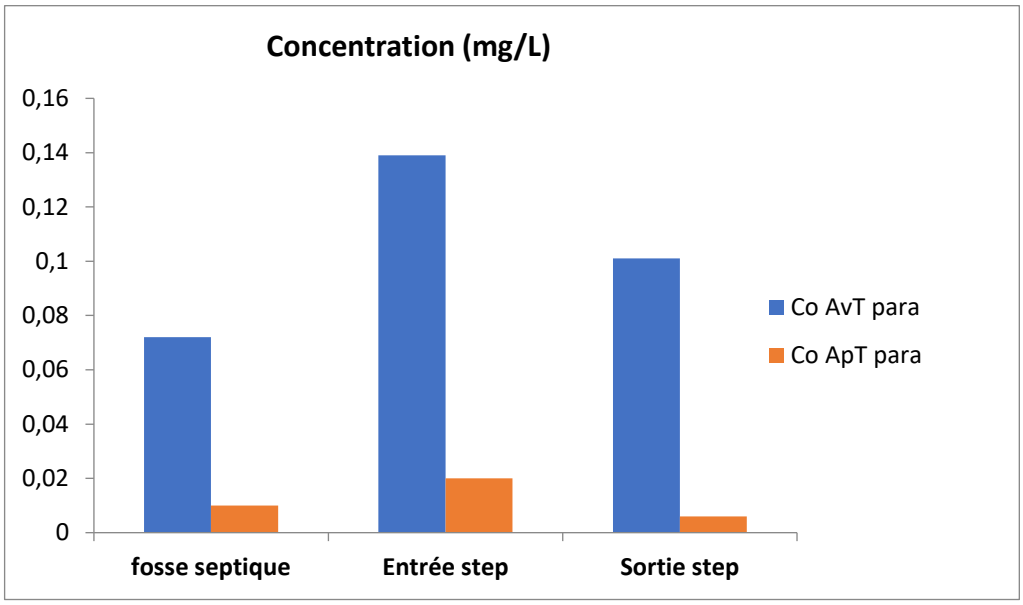



**Figure 34 :** Concentration du PARA avant et après traitement.

De cette figure, on note que la concentration du paracétamol avant traitement au niveau des trois sites de prélèvement oscillent entre environ 0,07 et 0,14 mg/L. Après traitement, il y a une baisse convenable de la concentration du paracétamol qui varie entre 0,006 et 0,02 mg/L. Le calcul du rendement d'élimination montre que le traitement sans application de la silice élimine 17,22 % de paracétamol mais avec l'application de la silice en tant qu'adsorbant rien qu'à l'entrée de la station le paracétamol a pu être éliminer jusqu'à 85,61 % et à la sortie les reste des 17,22 % éliminer par la station est abattu jusqu'à 94,05 %. Notre adsorbant a pu éliminer le paracétamol jusqu'à 86,11 % dans la fosse septique.

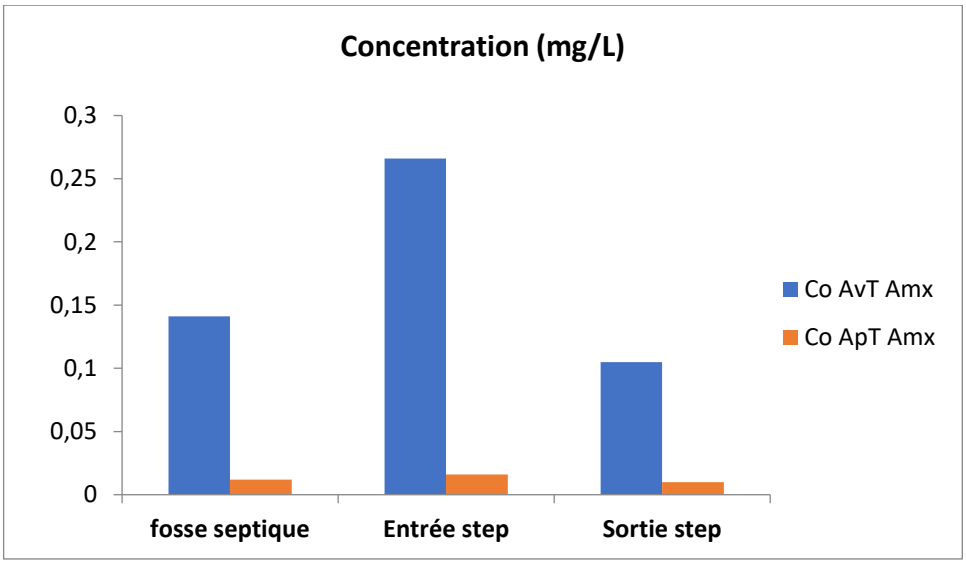



**Figure 35 :** Concentration de l'AMOX avant et après traitement.

La figure 35 présente la concentration de l'amoxicilline avant et après traitement, de ce graphique on note qu'avant traitement la concentration de l'amoxicilline était de 0,14 mg/L au niveau de la fosse septique ; de 0,26 mg/L à l'entrée de la s STEP et 0,10 mg/L à la sortie de la STEP. Suite au traitement au niveau des sites de prélèvement on obtient des valeurs en dessous de 0,02 mg/L. le calcul des rendements d'élimination de la molécule d'amoxicilline révèle que la station d'épuration élimine la molécule à 51,08 % ; avec un traitement à base de silice à l'entrée de la STEP l'amoxicilline est déjà éliminer à 93,98 %, à la sortie de la STEP ce qui reste de ce qui est éliminer par la station d'épuration est abattue jusqu'à 90,47 %. La fosse septique quant à elle voir sa concentration d'amoxicilline abattue de 91,48 % grâce à la silice.

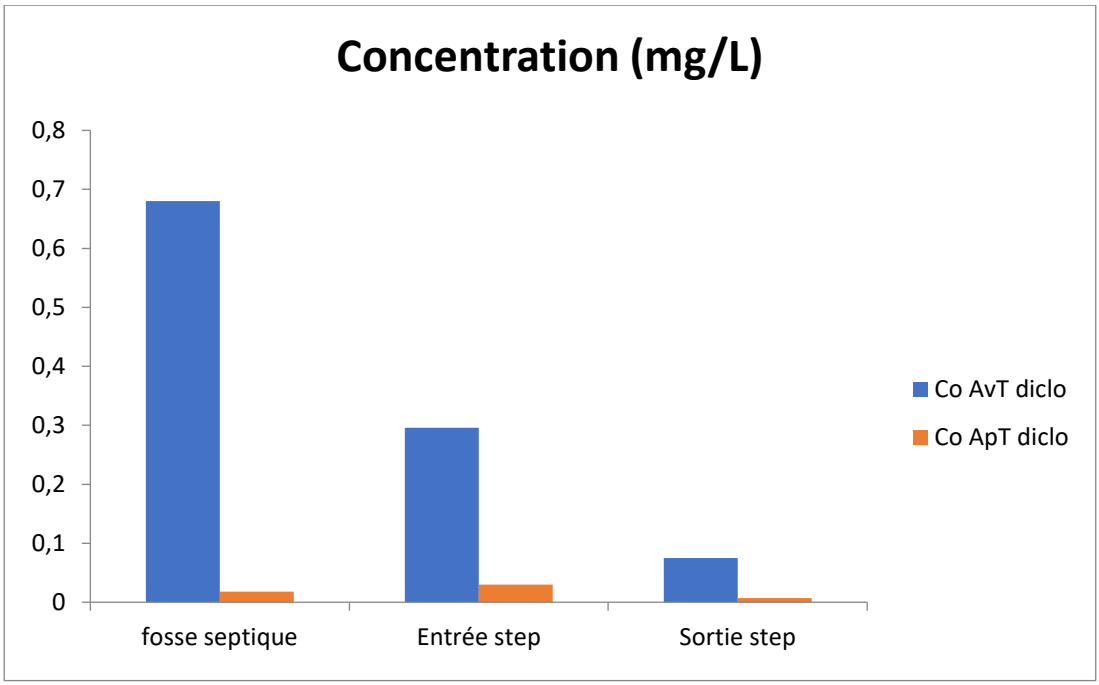



**Figure 36 :** Concentration du DICLO avant et après traitement.

Pour la molécule du diclofénac du graphique de la figure 36, la concentration du diclofénac avant traitement est de 0,68 mg/L, 0,29 mg/L et 0,07 mg/L respectivement au niveau de la fosse septique, de l'entrée et sortie STEP. Après traitement, nous obtenons des valeurs en dessous et proches de 0,03 mg/L. Le calcul du rendement d'élimination du diclofénac montre que la station d'épuration élimine 15,05 % ; l'application de la silice à l'entrée de la station d'épuration a permis d'éliminer 89,86 %. A la sortie, le reste de diclofénac non éliminé par la station d'épuration estimé à 84,95 % a été éliminé jusqu'à 90,66 %. Le diclofénac fut éliminé à 97,35 % au niveau de la fosse septique.

**Tableau 11 :** Taux d'élimination du PARA, AMOX et DICLO grâce à la station d'épuration.

| Polluants organiques | Paracétamol | Amoxicilline | Diclofénac |
|---|---|---|---|
| Taux d'élimination de la STEP (%) sans application de la silice | 17,22 | 51,08 | 15,05 |

**Tableau 12 :** Rendement d'élimination du PARA, AMOX et DICLO après application de la silice.

| | Rendement d'adsorption PARA (%) | Rendement d'adsorption AMOX (%) | Rendement d'adsorption DICLO (%) |
|---|---|---|---|
| Fosse septique | 86,11 | 91,48 | 97,35 |
| Entrée STEP | 85,61 | 93,98 | 89,86 |
| Sortie STEP | 94,05 | 90,47 | 90,66 |

Les graphiques des figures 34, 35 et 36 ainsi que les tableaux 11 et 12 démontrent que le traitement peut éliminer le paracétamol, l'amoxicilline et le diclofénac ; et le combiner avec le dispositif d'épuration mise en place dans l'hôpital permettrait d'abattre totalement les molécules avant rejet dans la nature.

- Le traitement des eaux usées prélevées au CHU-MEL nous a permis d'observer une clarification de ces dernières après l'étude, nous pouvons affirmer que la silice amorphe utilisée joue le rôle d'un décolorant et a pu clarifier les eaux fortement chargées.



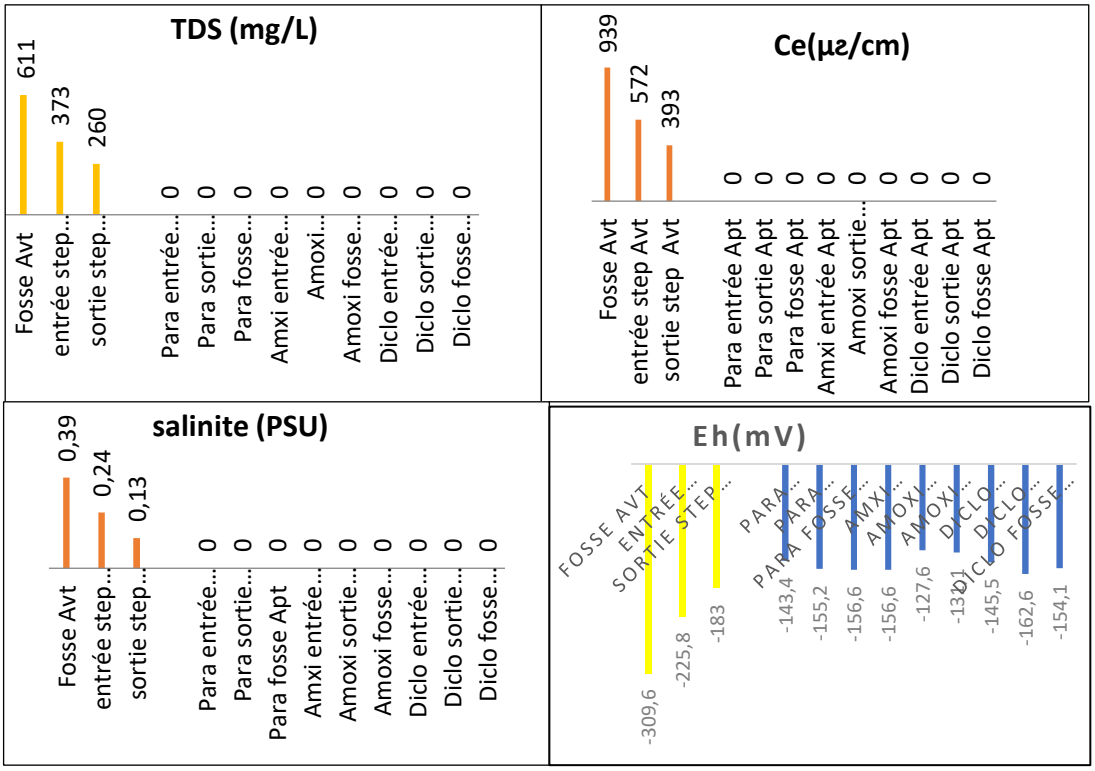
**Planche 5 :** Eaux prélevée dans la fosse septique et à la station d'épuration (photo prise par Emmanuela Gbaguidi).



**Planche 6 :** Eaux des sites après traitement (photo prise par Emmanuela Gbaguidi).

### 4.6.2. Résultats des paramètres physico-chimiques dans l'élimination des résidus médicamenteux.

La figure 37 ci-dessous nous montre les résultats de la mesure des paramètres physico-chimiques (salinité, TDS, conductivité, potentiel redox, température, oxygène dissous, pH) avant (AVT) et après (APT) traitement.



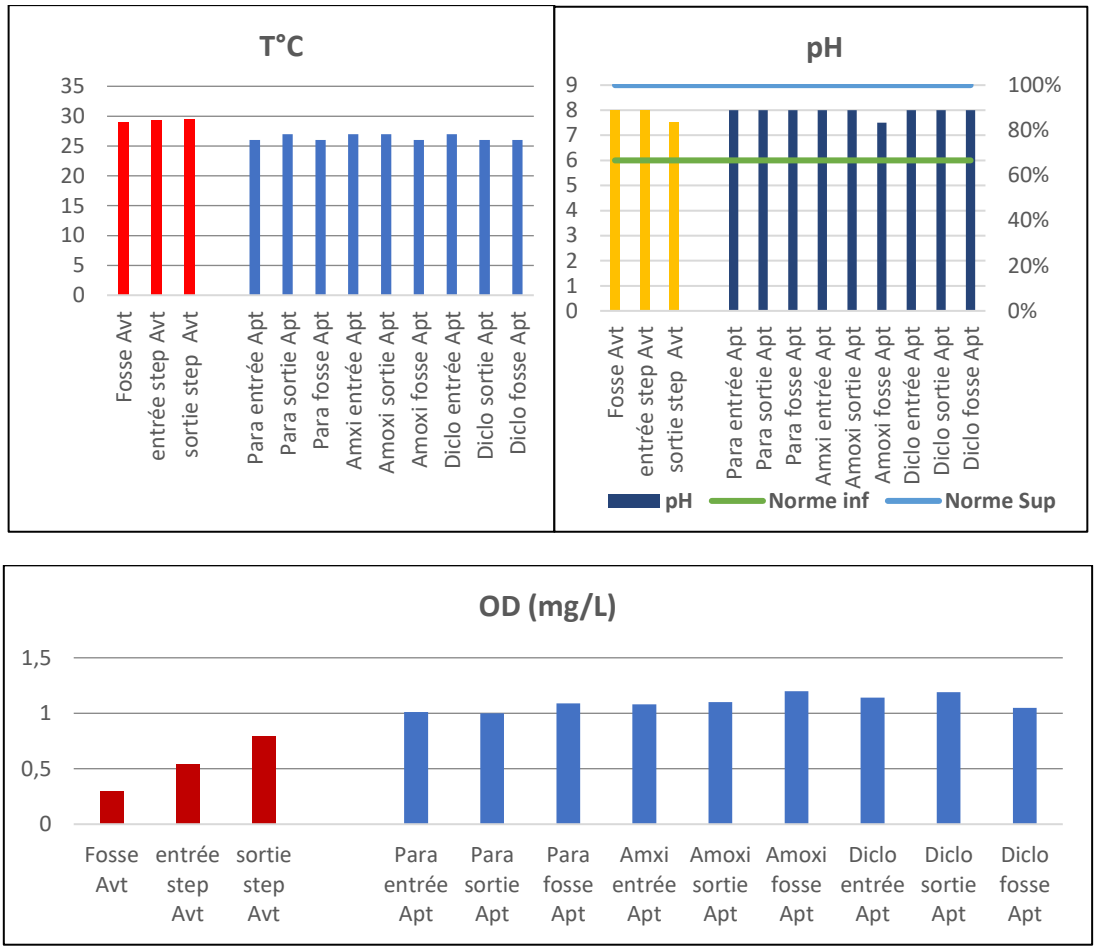



**Figure 37 :** Taux des paramètres physico-chimique avant (AVT) et après (APT) traitement.

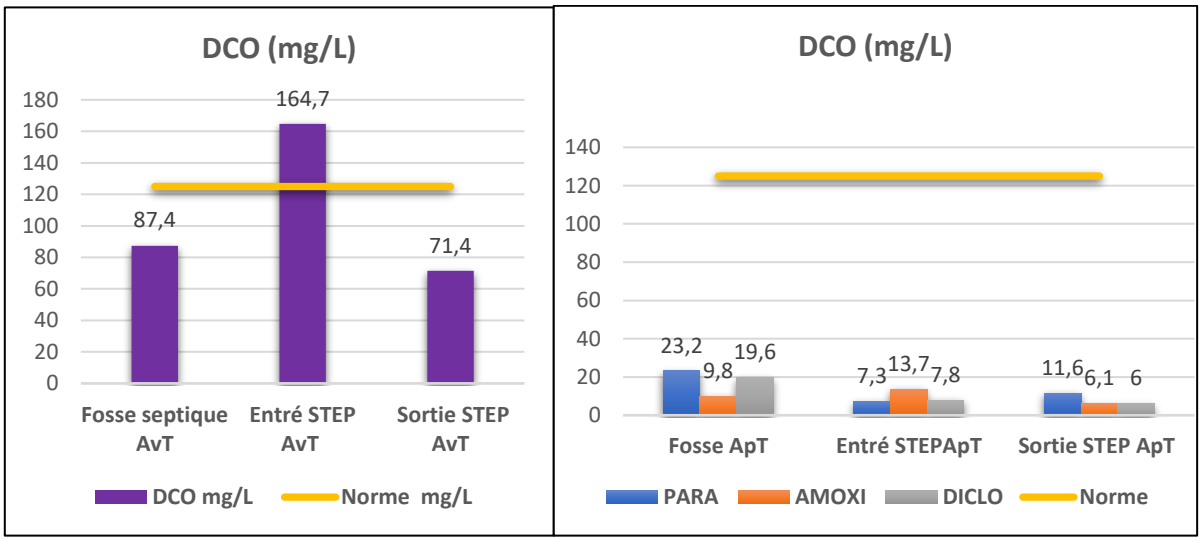
De la figure 37 ci-dessus regroupant les graphiques présentant le taux de salinité, de TDS et de conductivité, avant traitement les eaux issues de la fosse septique, de l'entrée et sortie de la STEP sont très conductrices, bien minéralisées avec des taux de salinité et de solide totaux dissous très élevés, ces trois paramètres suivent la même tendance (Sadel et al, 2012). Après traitement on observe un abattement total de ces éléments, ces valeurs nulles obtenues montrent que le phénomène d'adsorption a pu déminéraliser, désioniser et abattre totalement le nombre de solide dissous dans les échantillons des milieux étudiés. Du graphique montrant le taux du potentiel redox avant et après traitement, nous observons qu'avant traitement le potentiel redox de la fosse septique, de l'entrée et sortie de la STEP étaient respectivement de -309.6,-225.8 et -183 mV des valeurs qui montrent que les milieux sont très réducteurs ; après traitement on a des valeurs qui varie entre -127.6 et -162.6 mV qui est nettement en dessous des valeurs avant traitement ceci montre que les milieux deviennent moins réducteurs et que le taux d'oxygène dans les milieux a augmenté : le milieu est plus aéré.. Du graphique qui

révèle le niveau de la température avant et après traitement, nous déduisons qu'avant traitement la température oscille entre 29°C pour la fosse septique 29.3°C pour l'entrée de la STEP et 29.55°C à la sortie du STEP des valeurs proches de 30°C ; suite à notre traitement les valeurs diminuent et varient entre 26 et 27°C des valeurs inférieures à 30°C, ce qui reste conforme aux directives de l'Union Européenne.

Le pH indiquant l'acidité ou la basicité d'un milieu ne varie pas, le graphe présentant l'influence du traitement sur le pH des milieux ressort qu'il n'y a pas une variation considérable du pH avant et après traitement, et ces valeurs sont comprises entre 6 et 9 ce qui est conforme à la norme de rejets des eaux usées au Bénin. Le dernier graphique du tableau montre le taux d'oxygène dissous avant et après traitement, nous constatons que le taux d'oxygène avant traitement était de 0.3, 0.54 et 0.79 mg/L mais après le traitement on obtient des valeurs comprises entre 1 et 1.2 mg/L, il y a eu une augmentation du taux d'oxygène, ceci peut s'expliquer par le fait qu'au cours du traitement la silice a pu éliminer la matière organique dans ses eaux usées qui utilisent l'oxygène pour son oxydation ; d'où l'augmentation de l'oxygène dans les milieux. ce résultat confirme le résultat obtenu pour le potentiel redox.

### 4.6.3. Abattement de la charge organique et inorganique

Les graphiques de la figure 38 ci-dessous présentent la concentration des éléments organique et inorganique dans les effluents prélevés avant traitement et après traitement.



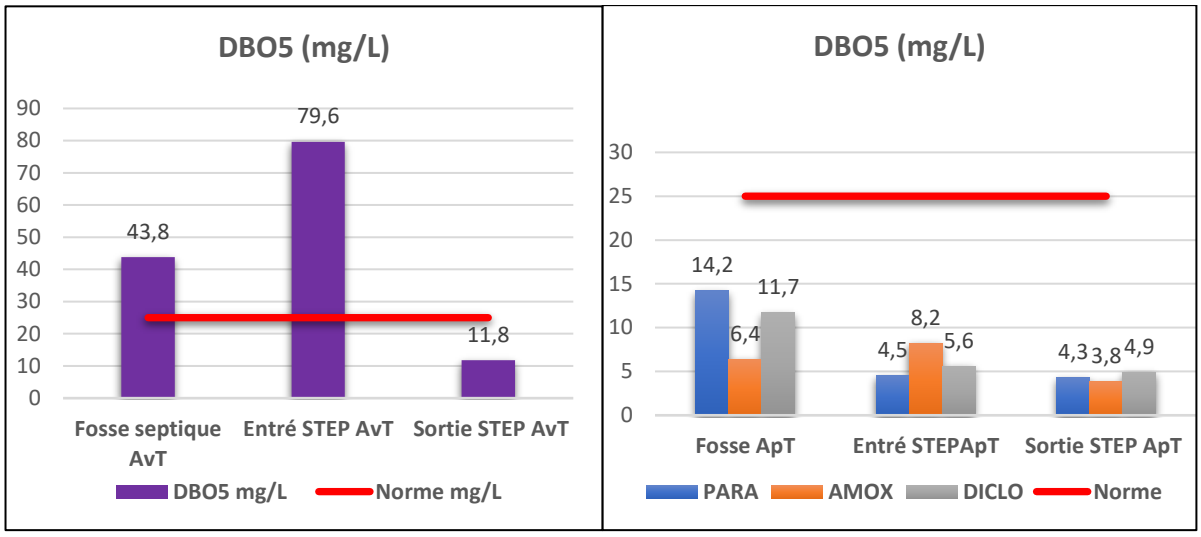



**Figure 38 :** Taux de DCO et $DBO_5$ avant (AVT) et après (APT) traitement.

Des graphiques présentant le taux de la DCO avant et après traitement, on note qu'au niveau de la fosse septique, l'entrée et sortie de la STEP le taux de la DCO était respectivement de 87.4, 164.7 et 71.4 mg/L. Après le traitement au niveau de la fosse septique, nous avions des valeurs qui oscillent entre 23.2 et 9.8 mg/L, à l'entrée de la STEP des valeurs comprises entre 13.7 et 7.3 mg/L et à la sortie de la STEP des valeurs entre 11.6 et 6 mg/L. On a des valeurs largement en dessous de celles obtenues avant le traitement et elles sont aussi conformes à la norme de rejet des eaux usées au Benin car les valeurs sont en dessous de 125 mg/L.

Des graphiques présentant le taux de la $DBO_5$ avant et après traitement, nous obtenons des valeurs de 43.8, 79.6 et 11.8 mg/L respectivement au niveau de la fosse septique, de l'entrée et sortie de la station d'épuration, des valeurs supérieures à celles obtenues après traitement qui varient entre 14.2 et 6.4 mg/L pour la fosse septique, entre 8.2 et 4.5 mg/L pour l'entrée de la STEP et 4.9 et 3.8 mg/L pour la sortie du STEP. Les valeurs obtenues sont inférieures à 25 mg/L et restent conformes à la réglementation sur le rejet des eaux usées au Bénin. Après traitement, les valeurs obtenues pour la DCO ainsi que la $DBO_5$ révèlent que notre traitement est efficace dans l'abattement du niveau de pollution de ses eaux usées et aussi que la silice est efficace dans l'adsorption de la matière organique.

- **Rendement d'élimination**

- **DCO**

**Tableau 13 :** Rendement d'élimination de la DCO.

| | Rendement Para (%) | Rendement AMOX (%) | Rendement DICLO (%) | Moyenne (%) |
|---|---|---|---|---|
| Fosse septique | 73,50 | 88,80 | 77,60 | 79,96 |
| Entrée STEP | 95,57 | 91,70 | 95,30 | 94,19 |
| Sortie STEP | 83,80 | 91,50 | 91,66 | 88,98 |

Le traitement a pu éliminer au niveau de la fosse septique la DCO de 73,50 % pour le PARA, de 88,80% pour l'AMOX et de 77,60 % pour le DICLO ; les procédés de nos molécules ont éliminé en moyenne 79,96 % la DCO.

Nous avions calculé le taux de DCO que la station est capable d'éliminer sans application de notre traitement et ceci donne un rendement d'élimination de 56,65 %. A l'entrée de la station d'épuration, la concentration en DCO avant traitement fut de 164,7 mg/L avec application de la silice, le traitement a pu réduire la DCO et il n'en restait qu' en moyenne 9,6 mg/L, le rendement d'élimination en moyenne était donc de 94,19 % ; combiné notre traitement avec le système d'épuration du centre impliquerait que les 9,6 mg/L de DCO restant seront éliminés de 56,65 % et donc à la sortie de la STEP la concentration en DCO serait d'environ 5,4 mg/L puis on appliquera la silice à ce point également pour abattre encore ce qui reste. Les calculs montrent que dans notre étude à la sortie de la STEP après traitement, la silice a pu abattre en moyenne 88,98 % de la DCO. Au final, ce qui sera rejeté dans la nature aura une concentration en DCO pratiquement négligeable.

- **$DBO_5$**

**Tableau 14 :** Rendement d'élimination de la $DBO_5$.

| | Rendement Para (%) | Rendement AMX (%) | Rendement Diclo (%) | Moyenne (%) |
|---|---|---|---|---|
| Fosse septique | 67,58 | 85,39 | 73,30 | 75,42 |
| Entrée step | 94,35 | 89,70 | 92,96 | 92,34 |
| Sortie step | 63,56 | 67,80 | 58,50 | 63,30 |

Les calculs du rendement d'élimination révèlent que la $DBO_5$ a pu être abattu de 67,58% par le procédé PARA, de 85,39% et 73,30 % par le procédé AMOX et DICLO. Le taux d'élimination de la $DBO_5$ en moyenne est de 75,42 %.

Sans application de la silice la station d'épuration est capable d'éliminer 85,18 % de $DBO_5$. Une fois les eaux usées se trouvant à l'entrée de la STEP mise en contact avec la silice dans les conditions optimales obtenues, la $DBO_5$ est éliminer en moyenne de 92,34 % par les procédés des trois molécules c'est-à-dire la concentration de la $DBO_5$ obtenue avant traitement qui est de 79,6 mg/L est éliminer et il n'en reste qu'en moyenne 6,1 mg/L grâce aux procédés après application de la silice. Cette concentration restante sera encore éliminer par la station d'épuration elle-même de 85,18 % ; ce qui sera envoyer à la sortie de la station d'épuration subira aussi notre traitement à base de silice. Finalement ce qui sera rejeter dans l'environnement comme $DBO_5$ sera carrément négligeable.

Les résultats issus des analyses de nos paramètres biologiques viennent appuyer l'efficacité de notre silice dans le processus d'adsorption et l'abattement de la charge organique et inorganique. Une association de notre méthodologie de décontamination aborder dans cette étude à la station d'épuration ne ferait que booster les performances d'abattement des polluants avant rejet.

## Rapport DCO/DBO$_5$

Ce rapport permet d'avoir une idée du degré ou niveau de pollution des effluents (Carraro et al,2016).

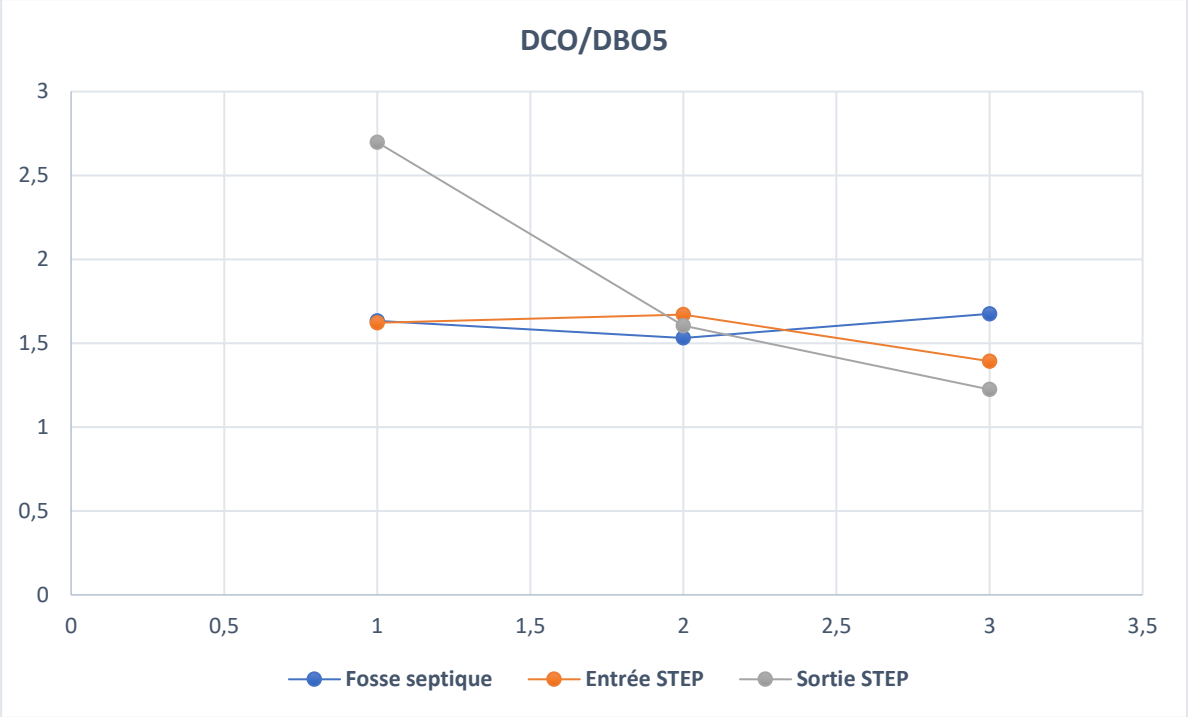



**Figure 39 :** Rapport DCO/DBO$_5$.

Du graphique de la figure 39 on note que rapport DCO/DBO$_5$ calculé au niveau des trois sites de prélèvements donnent des valeurs en-dessous de 3 et cela traduit que les effluents issus de l'hôpital CHU-MEL regorgent de matière organique biodégradable (Rodier et al,2009), ceci en est de même dans les études de Todedji et al, (2020) et (2021). La matière organique étant importante utilisera assez d'oxygène pour son oxydation ce qui explique le faible taux d'oxygène dissous enregistrer et pourquoi notre analyse physico-chimique révèle que les effluents sont réducteurs.

## Discussion :

Pour tester l'efficacité de la silice dans le processus de sorption des résidus médicamenteux, nous avons étudié l'influence des paramètres physico-chimiques. Les résultats de cette recherche ont révélé que l'élimination des trois molécules étudiées augmentent au fur et à mesure que la masse de la silice augmente. Cette adsorption croissante est liée à la disponibilité des pores dues à l'augmentation de la quantité de silice ; l'efficacité de l'essai a permis l'obtention des masses optimales de 100 mg pour le paracétamol, de 50 mg pour l'amoxicilline et de 70 mg pour le diclofénac. N'guettia et al, (2019) dans leur étude d'élimination de la ciprofloxacine par des matériaux à base d'argile ont trouvés que plus la masse de l'argile augmentait plus l'adsorption était efficace, pareil pour Cakpo (2015) qui a étudié l'adsorption du paracétamol sur un biosorbant, dans notre étude nous aboutissons à la même déduction. Dans la suite, nous notons une diminution du taux d'élimination des molécules, ceci est probablement dû à l'augmentation de la quantité d'adsorbant qui crée un encombrement empêchant ainsi le polluant d'accéder aux sites d'adsorption (Sakr, 2014). L'étude du temps de contact nécessaire pour l'équilibre de l'adsorption des molécules étudiées montre que le temps optimal de contact est de 150 min pour le paracétamol, de 90 min pour l'amoxicilline et de 120 min pour le diclofénac ; la silice étudiée a donc une meilleure affinité pour l'amoxicilline. Ces temps de contact correspondent à un abattement optimal des adsorbats. L'augmentation du temps ne conduit pas à une élimination significative des molécules, vu qu'au début du phénomène d'adsorption, les sites actifs de l'adsorbant sont accessibles et prêts à accueillir les adsorbats, mais progressivement que le temps augmente, ces sites se saturent et la surface de la silice est recouverte des molécules, ce qui décroit ou ralentit le processus et crée un équilibre entre les molécules retenues par la silice et celles qui se trouvent au sein de la solution (Arkam et al, 2018). Par ailleurs, la rétention des molécules de paracétamol, d'amoxicilline et de diclofénac sur la silice est lente. Djemai et al, (2020), dans leur étude sur l'adsorption du paracétamol et du diclofénac sur le $ZnFe_2O_4$, ont atteint le temps d'équilibre respectivement à 30 min et à 90 min. La détermination de la vitesse d'agitation optimal a permis de voir l'influence de l'énergie mécanique dans la sorption des molécules.

Le pH est un paramètre qui peut influencer la structure de l'adsorbant et des adsorbats ainsi que le mécanisme d'adsorption. La détermination de l'effet du pH dans l'élimination des molécules étudiées nous montre que l'adsorption de l'amoxicilline et du diclofénac est efficace à un pH acide de 6, ce qui rejoint mieux la marge de pH 5 – 6 obtenue par Meftah et

al (2019) dans l'étude de la sorption du diclofénac par CHIT/ALG-PEIMPA. Également Cherfaoui et al (2020) trouvaient dans leur étude d'adsorption de l'amoxicilline sur charbon actif que la sorption est plus efficace à un pH acide. Par contre, à un pH basique, nous avons de bon rendement d'adsorption du paracétamol (figure 15), ce qui en est de même pour Meriem et al, (2017) qui ont étudié l'adsorption du paracétamol sur le charbon actif.

Pour étudier l'influence de la température, une variation du paramètre été faite. Les résultats ont révélé que la sorption est favorable à de basse température, plusieurs chercheurs ont abouti aux mêmes résultats. Les calculs montraient que l'adsorption est spontanée et exothermique. Le processus d'adsorption n'est donc pas possible à de fortes températures car elle peut détruire les liaisons faibles réduisant ainsi la quantité adsorbée.

Les concentrations initiales en paracétamol, amoxicilline et diclofénac ont été variées durant les essais d'adsorption. Les meilleures rétentions ont été obtenues à de faibles concentrations 40 et 20 mg/L pour le paracétamol et le diclofénac car à de fortes concentrations il y a une saturation ; tandis que nous avons obtenu une bonne rétention de l'amoxicilline à une concentration élevée allant de 80 mg/L, cela s'explique par le fait que le nombre d'ion en solution augmente avec la concentration en amoxicilline en solution conduisant à une efficacité de l'adsorption. La concentration initiale des molécules influent sur la capacité d'adsorption de la silice.

Afin de connaitre la cinétique d'adsorption, deux modèles ont été étudiés. Les résultats des paramètres d'adsorption selon les deux modèles illustrés dans le tableau 9 nous ont permis de déduire que le modèle de Blanchard décrit plus l'adsorption des molécules étudiées; nous pouvons également affirmer que l'adsorption des molécules sur la silice serait une chimisorption impliquant donc des échanges d'électrons avec la silice (Loannou et al., 2009). De l'étude des isothermes, il ressort que l'adsorption du paracétamol et du diclofénac est monocouche (classe H), par contre celle de l'amoxicilline est multicouche (classe S), ce qui signifie que les molécules adsorbées interagissent avec les nouvelles par les forces d'attraction faibles. La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis de remarquer que le paracétamol et le diclofénac répondaient plus au modèle de Langmuir donc leur adsorption est monocouche, cette déduction corrobore ceux de Brahimi et al, (2017) et de Meftah et al (2019) qui ont étudié respectivement la sorption du paracétamol et du diclofénac. Mais dans l'étude de Djemai et al, (2020), l'adsorption du paracétamol sur $ZnFe_2O_2$ est mieux décrite par le modèle de Freundlich. L'amoxicilline répond donc au modèle de Freundlich ;

cela implique que l'adsorption est multimoléculaire, ceci vient appuyer la déduction faite sur l'adsorption de l'amoxicilline dont l'isotherme est de type S. Par contre, Cherfaoui et al (2020) trouvaient qu'une combinaison des deux modèles Langmuir et Freundlich représente mieux l'isotherme d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif.

L'application des méthodes optimisées sur les eaux usées hospitalières nous a permis de voir que la silice pouvait clarifier et dépolluer des eaux fortement chargées en polluant. Les paramètres physico-chimiques mesurés avant et après traitement, montrent qu'après traitement, il y a une élimination significative de ces paramètres. Elle est peut-être due aux échanges cationiques ayant lieu avec la silice qui adsorbe les cations disponibles en solution, ce qui rejoint la déduction selon laquelle il y a une existence de chimisorption suite aux résultats de modélisation et des paramètres de la cinétique d'adsorption. Ceci traduit une interdépendance entre les adsorbats et l'adsorbant. Le traitement effectué sur les eaux prélevées a permis l'abattement des charges organique et inorganique de telles sorte que ces eaux de rejets soient conformes à la norme de rejet des eaux usées au Bénin. Comme dans l'étude de Todedji et al, (2021), le rapport de la DCO/ $DBO_5$ nous montre que les eaux usées prélevées sont riches en matière organique biodégrable. Les résultats de l'oxygène dissous et du potentiel rédox obtenus viennent appuyer cela.

Le but de notre travail est d'étudier le pouvoir éliminatoire de la silice ; les essais effectués le long de cette recherche nous montrent que la silice, en plus d'être moins chère, est un adsorbant efficace.

# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Pour notre étude le travail réalisé va dans le cadre de la dépollution des effluents contaminés par les produits pharmaceutiques. L'objectif principal de l'étude fut de voir l'efficacité de la silice dans l'adsorption du paracétamol, amoxicilline et diclofénac ; et pour y parvenir nous avions optimiser certains paramètres qui ont servi dans le traitement des eaux usées prélever à l'hôpital de CHU-MEL. Les résultats obtenus s'avèrent très satisfaisante ; la silice utilisée a été efficace pour l'adsorption.

Il ressort de l'étude que la silice a pu éliminer le paracétamol à 86,11 %, l'amoxicilline à 91,48 % et le diclofénac à 97,35 % au niveau de la fosse septique, à l'entrée de la station d'épuration le paracétamol fut éliminé à 85,61 %, l'amoxicilline à 93,98 % et le diclofénac à 89,86 % et à la sortie de la station d'épuration on a un taux d'élimination du paracétamol de 94,05 %, de l'amoxicilline estimer à 90,47 % et du diclofénac de 90,66%. Tous ceci obtenues dans les conditions ci-dessous respectivement pour le paracétamol, amoxicilline et diclofénac :

- Masse 100 mg, temps de contact 150 min, vitesse d'agitation 200 tr/min, pH 8, température 25°C ;
- Masse 50 mg, temps de contact 90 min, vitesse d'agitation 250 tr/min, pH 6, température 25°C ;
- Masse 70 mg, temps de contact 120 min, vitesse d'agitation 250 tr/min, pH 6, température 25°C.

Les molécules de diclofénac et amoxicilline sont mieux adsorber que le paracétamol par la silice. L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption est spontanée exothermique et ne se fait pas en désordre ; l'étude cinétique elle montre que l'adsorption de nos trois molécules sur la silice est mieux traduire par le modèle pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation proche de 1. L'isotherme de Langmuir décrire plus l'adsorption du paracétamol et du diclofénac sur la silice qui sont tous deux de type H et le modèle de Freundlich plus l'adsorption de l'amoxicilline qui est de type S.

Il ressort également de l'étude que les paramètres physico-chimique et biologiques peuvent être éliminer par la silice utilisée. Tout ceci nous amène a dit que l'adsorption sur la silice parait efficace et prometteuse pour la dépollution des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques.

Ces résultats nous motivent plus à approfondir notre étude en :

- Obtenant les calculs de énergies d'adsorptions de l'amoxicilline et du diclofénac afin de voir la forme appropriée pour leur dépôt.
- Etudiant la capacité de la silice à adsorber les métaux et d'autres produits pharmaceutiques comme : l'ibuprofène, l'aspirine et carbamazépine.
- Etudiant l'effet d'autres paramètres pouvant influencer le processus d'adsorption.

Nous recommandons au centre CHU-MEL une association de notre méthodologie de traitement à la leur déjà mise en place afin d'obtenir des eaux capables d'être rejetées sans risques pour l'environnement.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


1. **AFNOR** .1992. Détermination de l'indice biologique global normalisé (IBGN). Association française de normalisation : NF T 90 350.
2. Akçay M. 2006. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations. Journal of Colloid and Interface Science, 296(1).
3. Aliabadi M, IRANI M, ISMAEILI J, PIRI H, PAMIAN M. 2013. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. J of Chemical engineering.220, p 237-243.
4. Aliabadi M, IRANI M, ISMAEILI J, NAJAFZADEH S. 2014. Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. J of the Taiwan lnstitute of Chemical Engineers. 45(2), p 518-526.
5. Aloui A, Zertal A. 2006 Etude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieu aqueux, Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP2016, 30-31.
6. Arkam F, Kalem N. 2018. Modélisation du procédé d'adsorption de la tétracycline et de l'amoxicilline par le charbon actif via les plans d'expériences, Mémoire de MASTER en Génie chimique, Université A. M. OULHADJ – Bouira,Algerie.
7. Badot P, CONTE E, GRAVIER E, BERNARD-BRUNEL P, FAHYS B, CRINI G. 2007, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. 5, p 187-234.
8. Bahia M Z. 2018. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes (Thèse de Doctorat, Université de Lorraine).
9. Baxerres C. 2011. Pourquoi un marché informel du médicament dans les pays francophones d'afrique ? Article édition KARTHALA dans politique africaine.
10. Becke A.1993. The journal of Chemical Physics, 98, 1372-1377.
11. Benchaabane H, Chadouli S. 2019. Etude paramétrique et cinétique de la dégradation et de la minéralisation de l'amoxicilline par oxydation anodique. Application sur un rejet pharmaceutique réel (SAIDAL Medéa), Mémoire de Master, Université de Khemis Miliana.
12. Benosmane S. 2022. Design et synthèse de matériaux polymériques fonctionnels à propriétés électroniques contrôlées pour l'élimination de déchets pharmaceutiques

(Thèse de doctorat). UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM.

13. Benotti M, Trenholm R, Vanderford B, Holady J, Stanford B, Snyder S,2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water.Environ. Sci. Technol. 43, 597–603. doi:10.1021/es801845a.
14. Besse J, Garric J. 2008. Human pharmaceuticals in surface waters Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation. Toxicol. Lett, 104-123.
15. Besnault S, Martin S, Baig H, Budzinski K, Le Menach M, Esperanza N, Noyon C, Gogot C, Miège L, Dherret A, Roussel-Galle M, 2014. Réduction desmicropolluants par les traitements complémentaires : (procédés d'oxydation avancée).
16. Bernardo M. 2016. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste, Original paper, Int. J. Environ. Sci. Technol, 13; 1989–2000.
17. Bouchelkia, 2015. Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Memoire de Magister, Université de Bejaia.
18. Boulanouar R. 2022. Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à usage humain) dans les compartiments aquatiques : source, risque et élimination. (Mémoire de Master). Université Mohamed Khider –Biskra.
19. Boussaid M. 2020. Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. (Mémoire de Master). Université Mohamed Khider -Biskra.
20. Brahimi M, Boucha M. 2017. Elimination des médicaments (paracétamol) sur un composite de confinement. ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.
21. Cakpo H A. 2015. Modélisation de l'adsorption des micropolluants pharmaceutiques sur racines séchées de la jacinthe d'eau : cas du paracétamol. Mémoire de master. ECOLE POLYTECHNIQUE D'ABOMEY-CALAVI de l'Université d'Abomey-Calavi.
22. Casellas C, 2010. Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ». AFSSA.
23. Chayid M. 2015. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from Arundo donax Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. J of Environmental Chemical Engineering. 3(3), p 1592-1601.

24. Cherlfaoui H, Boussouar N. 2020. Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur charbon actif. Mémoire de master. LA VALEF, ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.
25. Chelghoum F, 2017. Etude comparative entre differents adsorbants à base de ferrite magnétique. Application à l'élimination du Diclofenac de sodium à partir des eaux polluée, Mémoire de MASTER EN GENIE DES PROCEDES, Université de Blida, Algerie.
26. Chouchane T, Yahi M, Boukari A, Balaska A. 2016. Adsorption du cuivre en solution par le kaolin Adsorption of the copper in solution by the kaolin. J. Mater. Environ. Sci, 7(8), 2825-2842.
27. Crini G. Wastewater Treatment by Sorption. In: Sorption Processus and Pollution, 2010. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, France. 2, p 39-73.
28. Crini G, BADOT P, 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. J of Progress in Polymer Science. 33(4), p 399-447.
29. Crini G, BADOT P, 2010. Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, France, p 113-130.
30. Crini G, GIMBERT F, ROBERT C, MARTEL B, ADAM O, BADOT P. 2008. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. J of Hazardous Materials.b. 153(1), p 96-106.
31. Crini G, MARTEL B, TORRI G. Adsorption of CI Basic Blue 9 on chitosan-based materials, 2008. J of Environment and Pollution. 34 (1-4).
32. Damgaard M, Al-Khawaja A, Vogensen S, Jurik A, Sijm M, Lie M, Bæk M, Rosenthal E, Jensen A, Ecker G, Frølund B, Wellendorph P, Clausen R. 2015.Identification of the First Highly Subtype-Selective Inhibitor of Human GABA Transporter.GAT3. ACS Chemical Neuroscience, 6, (9), 1591-1599).
33. Dagot C. 2018. Traitement des résidus de médicament dans les ouvrages d'épuration des eaux/ Hors-série (vol 17).
34. Dazogbo P. G. 2022. Elaboration de géopolymères à base d'argile locale pour la dépollution des eaux usées industrielles (Mémoire de master). UNIVERSITE D'ABOMEY-CALAVI.

35. Delay A.2018. Contribution du pharmacien d'officine apportée au bon usage des antibiotiques grâce aux interventions pharmaceutiques : Exemple pénicilline. Open science.
36. De Oliviera, 2019. Adsorption de produits pharmaceutiques par les organoclays : Des matériaux polyvalents pour des applications environnementales (Thèse de doctorat) Université d'Orléans.
37. Djemai C, Boukrouk A. 2020. Contribution à l'étude de l'élimination de Polluants Émergents de type Pharmaceutiques par Adsorption [Mémoire de master]. Université Mohammed SeddikBenyahia – Jijel.
38. Elovich S, Larinov O, 1962, Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid adsorbents (I) equation adsorption isotherm from solutions and the analysis of its simplest from, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. fzv.Akad. Nauk. USSR, otd. Khim Nauk. Two 209-216.
39. Errais E. 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques (Thèse de Doctorat). UNIVERSITE DE STRASBOURG.
40. Everett D.1972. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. J of Pure and Applied Chemistry. 31(4), p 577-638.
41. Fagnigbo H. Gestion des effluents domestiques en milieu hospitalier : cas du centre national hospitalier Hubert Koutoukou Maga de Cotonou (Bénin), 2012. Mémoire pour l'obtention du master en ingénierie de l'eau et de l'environnement à l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement.
42. Fent K, « Ecotoxicology of human pharmaceuticals» Aquatic toxicology, 2006.76, pp. 122-59.
43. Freundlich H.M.F., 1906, Over the adsorption.
44. Gbaguidi A N M, Soclo.H.H, Zannou.A, Saizonou.M, Youssao.A. 2018. Monitoring chemical pollution in the chenal's waters of Cotonou. ( American journal of chemistry and application).
45. Gherbi N. 2008. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
46. Gibbs G, TOBIN J, GUIBAL E. 2003. Sorption of Acid Green 25 on chitosan: Influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms. J of Applied Polymer Science. 90(4), p 1073-1080.

47. Giles C, Smith D. and Huitson, A.1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 47, 755-765.
48. Gu S., Kang X., Wang L., Lichtfouse, E., Wang C. 2019. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. Environmental Chemistry Letters, 17(2). https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9
49. Hameed B. 2009; Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. J of Hazardous Materials. 162(2-3), p 939-994.
50. Hameed B, SALMAN J, AHMAD A. 2009; Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. J of Hazardous Materials. 163(1), p 121-126.
51. Halling-Sorensen B, Nors Nielsen S, Lanzky P, Ingerslev F, Holten H, Jorgensen S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. Chemosphere, 36 (2): 357-393.
52. Hohenberg P, Kohn W, 1964. Physical Review B, 136, 864-871.
53. Ho, Yuh.S, Mckay, Godron. 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. J of Process Biochemistry. 38, p 1047-1061.
54. Hounfodji J W V. 2021. Elimination des Micropolluants des effluents hospitaliers par Adsorption sur les argiles: Investigation quanto-chimique (Thèse de doctorat). Universitéd'Abomey-Calavi.
55. Jjemba K P. 2006. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. Ecotoxicol Environ Saf.
56. Khalfaoui,A. 2012. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane (Thèse). UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE.
57. Khaizar A. 2022. L'étude de l'adsorption du paracétamol sur un Biochar synthétise à partir un déchet agricole (fibre de palmier). Université de Biskra.
58. Khireddine O. 2016. Étude de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants (Thèse de doctorat). UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA.
59. Kohn W, J. L. 1965. Sham,Physical Review A, 140, 1133-1138.
60. Khoualdi A, Medjani A. 2017. Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, mémoire de master, Université Eloued.

61. Kushwaha A, Gupta N, Chattopadhyaya M. 2014. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota. J of Saudi Chemical Society. 18(3), p 200-207.
62. Lambert J. Photometria sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae. Sumptibus Vidae Eberhardi Klett. 1760.
63. Lambert A., Drogui P., Daghrir R., Zaviska F., Benzaazoua M. 2014. Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology. Journal of Environmental Management, 133. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.11.036
64. Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361-1403. https://doi.org/1;0.1021/JA02242A004
65. Larous S et al, 2016. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones, Journal international de l'énergie hydrogène , 41 (24) 10380-1039029 .
66. Larsson D G 2014. Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. Philos Trans R Soc B Biol Sci; 369: (1656) 20130571.
67. Larsson D G, de Pedro C, and Paxeus N, 2007: Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. J. Hazard. Mater.148, 751-755.
68. Lee W. Yang and R. G. Parr, 1988. Phys. Rev. B, 37, 785.
69. Limousy L et al, 2017. Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, Environ Sci Pollut Res, 24 9993–10004.
70. Limousy L, GHOUMA.I, OUEDERNI.A, and JEGUIRIM.M, 2016, Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone,Environ Sci Pollut Res
71. Loannou Z, Simitzis J, Hazardous Mater J. 171, 954 2009.
72. Mboula M V. 2012. Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatylitique sous irradiation solaire, Thèse de Doctorat, Université de Nantes Angers.
73. Meftah S, Benbellil S. 2019. ETUDE DE SORPTION DES PRODUITS PHARMACEUTIQUE PAR DES BIOMATERIAUX A BASE DE CHITOSANE/ALGINATE (CAS DES ANTI-INFLAMMATOIIRES). Mémoire master en chimie. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.

74. Mohamed M, Kheireddine K. A, 2017, Etude des facteurs physico-chimiques sur l'adsorption de Diclofénac sur un Smecta, Mémoire de Master en Chimie Inorganique et Environnement; Université de Saida, Algérie.
75. Meriem B, Mouad B. 2017. Elimination des médicaments (paracétamol) sur un composite de confinement [Mémoire de Master]. Ecole Nationale Polytechnique.
76. N'GUETTIA R K , ABOUA N K, DIARRA M , KPAN KPAN G K, SORO B D, MEITE L , GOMBERT B ,DEMBELE A, TRAORE K S. 2019. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination de la ciprofloxacine par des matériaux à base d'argile. Int. J. Biol. Chem. Sci. 13(1): 543-556, http://www.ifgdg.org.
77. Oaks J-L, Gilbert M., Virani M, Watson R, Meteyer C, Rideout B, Shivaprasad H, Ahmed S, Chaudry M, Arshad M, Mahmood S, Ali A, Khan A. 2004. Diclofenac residues as the cause of population decline of vultures in Pakistan. Nature 427, 630–633.
78. OMS. 2017. DIRECTIVES DE QUALITÉ POUR L'EAU DE BOISSON QUATRIÈME ÉDITION INTÉGRANT LE PREMIER ADDITIF (Organisation Mondiale de la Santé, Éd.; 4e éd., Vol. 4). OMS.
79. Pouretedal H. 2014. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, Journal of Water Process Engineering, 64-73.
80. Rodier J, Legube B, Merlet N, Brunet R, Mialocq J.C, Leroy P, Houssin M, Lavison G, Bechemin C, Rebouillon P, Moulin L, Chomodé P.2009. Analyse de l'eau. Dunod, 9, 1579.
81. Sarra B. (2018). Etude Des Phénomènes D'adsorption Par La Spectroscopie Irtf. These De Doctorat En Chimie. Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.
82. Saoudi.B, Xanthoulis.D. 2006 « Fiche sur l'industrie pharmaceutique ». Convention FAO/UTF/MOR019/MOR. FAO/DRPE. Maroc-Rome.
83. Sawadogo B. 2018. Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso (Thèse de doctorat, Unversité de Montpellier).
84. Seddik khodj B. 2015. Élimination d'Antibiotiques Des Eaux Épurées De La STEP de Tiaret. Mémoire de Magister. Université d'Oran : Faculté de chimie Département de chimie organique industrielle.
85. Soufan M. 2006. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques, 173.

86. Terchi S 2009. Adsorption Du bore en solution Aqueuse Essais de Dépollution, Mémoire de magistère, Université MENTOURI-CONSTANTINE.
87. Thiebault T. 2015. L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales (Thèse de Doctorat, Université d'Orléans).
88. Todedji J, Degbey C, Soclo E, Yessoufou A, Goudjo F, Hounfodji J, Suanon F, Mama D. 2020. Caractérisation physico-chimique et toxicologique des effluents des Centres Hospitaliers et Universitaires du département du Littoral du Bénin. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 14(3), 1118–1132.
89. Todedji J, Okambawa J, Chouti W, Degbey, C, Dedjiho A, Mama D. 2021. Evaluation de l'efficacité du traitement chimique des effluents hospitaliers universitaires du département du littoral en République du Bénin. J. Soc. Ouest-Afr. Chim, 50.
90. Togola A. 2006. « Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques ». Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1.
91. Togola A, Budzinski H. 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. J of Chromatography. 1177(1), p 150-158.
92. ValériaViotti P. 2019. Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study, Journal of Cleaner Production, 809-817.
93. Verlicchi P, Galletti A, Petrovic M , Barcelo D. 2010, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. J Hydrol, 389:416–428.
94. Vulliet E, Cren-Olivé C, 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regionalscale, in surface and groundwaters intended to human consumption. Environ. Pollut.159, 2929–2934. doi:10.1016/j.envpol.2011.04.033.)
95. Wang X, Huang J, Hu H, Wang J, Qin Y. 2007. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Na-mordenite. Journal of Hazardous Materials, 142(1-2), 468-476.
96. Wang X, Li F, Jiang W, Duan W, Abdelraheem E, Peng Z, Malhat F, Wu S. 2021. Correction to: A Preliminary Toxicology Study on Eco-friendly Control Target of Spodopterafrugiperda (Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 106, 2, (295-301), 10.1007/s00128-020-03044-z). In Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology (Vol. 106, Numéro 4).
97. Who U 2013. State of the science of endocrine disrupting chemicals.

98. Who. 2014. Safe management of wastes from health-care activities. World Health Organization.
99. Yessoufou A, Daouda M, Fidèle S , Eric A, Fayomi C, Comlan A. 2016. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPSPS) in the Aquatic Environment: Status and Issues in the Republic of Benin. Research Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 5(3) (E-ISSN 2319 – 555X), 1-15.
100. Yessoufou A. 2017, Etude diagnostique de la pollution métallique, produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) en milieux aquatiques : cas des sédiments du lac Nokoué, du déversoir d'eaux usées d'hôpital et des boues de la station d'épuration SIBEAU au bénin. Thèse de doctorat, Université d'Abomey-Calavi. 130p sans annexe.
101. Yu, Lei, Luo, Yong Ming. 2014. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J of Environmental Chemical Engineering.