



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

M^{elle} ADJROUD Rabia

Sur le thème

Elimination des médicaments en solution aqueuse par adsorption sur un nouveau composite polymériques

Soutenu publiquement le 6 juin 2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BENYAHIA Nacera	MCB	C.U de Maghnia	Présidente
Mme MAHROUG Hanane	MCA	C.U de Maghnia	Examinatrice
Mr ELHABIRI Sid Ahmed	MCB	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme KENICHE Assia	MCA	Université de Tlemcen	Co-encadrante

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Allah pour m'avoir accordé la force, la patience et la santé nécessaires pour mener à bien ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

- ❖ Je tiens à remercier profondément mon encadrant, Monsieur **Elhabiri Sid Ahmed**. Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité constante, sa patience, et la qualité de son encadrement. Il a toujours su m'orienter avec bienveillance, m'encourager dans les moments difficiles et me motiver à donner le meilleur pour ce travail.
- ❖ Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon co-encadrante, Madame **Keniche Assia**, pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses précieux conseils tout au long de ce travail.
- ❖ Je remercie également Monsieur **Belkhouche Nasr Eddine**, directeur du laboratoire de **Technologie de Séparation et de Purification (LTSP)**, de m'avoir permis de réaliser la partie expérimentale de ce travail dans de très bonnes conditions.
- ❖ Je tiens à remercier sincèrement Madame **Benyahia Nacera** la Présidente du jury pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury de mémoire.
- ❖ Je remercie sincèrement Madame **Mahroug Hanane** l'examinatrice pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je lui exprime ma profonde gratitude et mon respect.
- ❖ Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Oukebdane Khalil**, responsable de notre master en « chimie analytique » pour son professionnalisme et son encadrement tout au long de notre formation.
- ❖ Mes sincères remerciements au laboratoire de **Chimie Organique, Substances Naturelles et Analyses (COSNA)** pour son accueil, son accompagnement et son aide précieuse durant ce travail de recherche.
- ❖ J'adresse mes sincères remerciements au laboratoire de **Catalyse et de Synthèse en Organométallique (LCSO)** ainsi qu'à Monsieur **Chewki Ziani-Cherif** de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et de m'avoir permis de réaliser les analyses nécessaires à ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À moi-même, pour tous les efforts, la patience et les moments difficiles surmontés avec courage. Je suis fière du chemin parcouru et de cette réussite accomplie avec détermination.

*À ma très chère mère **Zoubida**, source infinie d'amour, de tendresse et de sacrifices. Merci pour tes prières, ton soutien et ta patience qui m'ont donné la force d'avancer. Qu'Allah te protège et te donne santé et bonheur.*

*À mon cher père **Fouzi**, pour tous les efforts que tu as faits pour mon avenir, pour ton encouragement et ta confiance. Aucun mot ne pourra exprimer ma gratitude et mon respect envers toi.*

*À ma sœur **Ines**, merci pour ta présence, ton affection et tous les moments partagés. Je te souhaite une vie remplie de réussite et de bonheur.*

*À mes chères amies **Hayet** et **Zoubida**, merci pour votre soutien, vos encouragements et votre sincère amitié. Les souvenirs passés avec vous resteront toujours gravés dans mon cœur.*

*À ma meilleure amie **Soumia**, merci d'avoir toujours été à mes côtés dans les bons comme dans les mauvais moments. Ton soutien, ta gentillesse et ton amitié sincère ont beaucoup compté pour moi durant ce parcours. Tu es une amie précieuse et une personne très chère à mon cœur.*

Table de matières

<i>Introduction Générale</i>	1
<i>CHAPITRE I : Partie théorique</i>	1
<i>I.1 Pollution pharmaceutique</i>	4
I.1.1 Introduction	4
I.1.2 Différentes sources des polluants organiques et inorganiques dans l'environnement	5
I.1.2.1 Industries chimiques :	5
I.1.2.2 Industrie agroalimentaire :	5
I.1.2.3 Zones urbaines :	5
I.1.2.4 Industrie pharmaceutique :	5
I.1.3 Les médicaments	6
I.1.3.1 Définition	6
I.1.3.2 Classification pharmacologique	6
I.1.3.3 Principe actif	6
I.1.3.4 Les excipients	6
I.1.3.5 Les anti-inflammatoires	7
I.1.3.6 Principe actif la méthylprednisolon(MP)	8
<i>I.2 Procédé adsorption</i>	10
I.2.1 Introduction	10
I.2.2 Définitions	10
I.2.3 Principe de l'extraction liquide-solide	10
I.2.4. Mécanismes d'extraction liquide-solide	10
I.2.5.1 Définition	10
I.2.5.2 Types d'adsorption.....	11
I.2.5.4 Isothermes d'adsorption	13
I.2.4.6 Cinétique d'adsorption	15
<i>I.3 Fondamentaux des matériaux argileux</i>	17
I.3.1 Introduction	17
I.3.2 Définitions	17
I.3.3 Optimisation structurelle.....	18
I.3.4 Utilisation des argiles dans les procédés de dépollution.....	18
I.3.5 La montmorillonite	18
I.3.5.1 Définition	18
I.3.5.2 Structure et composition de la montmorillonite	18
<i>I.3.6 Les polymères</i>	19
I.3.6.1 Amidon	19

I.3.6.2 Structure de l'amidon	19
I.3.6.3 Propriétés de l'amidon	20
I.3.6.4 Applications environnementales de l'amidon :	20
<i>Chapitre II : Partie Expérimentale</i>	<i>21</i>
<i>II.1 Introduction :</i>	<i>22</i>
<i>II.2 Matériels utilisés :</i>	<i>22</i>
II.2.1 Verreries :	22
II.2.2 Appareillages	22
<i>II.3 Réactifs chimiques</i>	<i>22</i>
<i>II.4 Présentation du médicament</i>	<i>23</i>
<i>II.5 Caractérisation de l'adsorbant :</i>	<i>23</i>
II.5.1 Préparation de l'adsorbant	23
II.5.1.1 Préparation de la montmorillonite KSF :	23
II.5.1.2 Synthèse de l'adsorbant MMT-KSF modifié par l'amidon	24
II.5.2 Méthodes de caractérisation	26
II.5.2.1 Spectroscopie FTIR	26
II.5.2.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	27
II.5.2.3 Détermination du point de zéro charge	28
<i>II.6 Protocole Expérimental des Essais d'Adsorption</i>	<i>28</i>
II.6.1 Préparation de la solution aqueuse du médicament " Méthylprednisolone"	28
<i>II.7 Procédure d'extraction</i>	<i>29</i>
<i>II.8 Etude paramétrique</i>	<i>29</i>
II.8.1 Effet du temps de contact	29
II.8.2 Effet de pH du milieu	30
II.8.3 L'effet de la masse de la montmorillonite-KSF/Amidon	30
II.8.4 L'effet de la concentration initiale de la phase aqueuse de médicament	30
II.8.5 L'effet de température	31
II.8.6 L'effet de la vitesse d'agitation	31
<i>II.9 Régénération</i>	<i>31</i>
II.9.1 L'adsorption	31
II.9.2 La désorption :	32
<i>II.10 Ozonation catalytique</i>	<i>32</i>
II.10.1 Préparation de Catalyseur à base de la Montmorillonite (MMT(KSF)-Cu)	32
II.10.2 Procédure de l'ozonation	32
II.10.2.1 Ozonation avec air ambiant source d'oxygène	32
<i>CHAPITRE III : Partie résultats et discussions</i>	<i>34</i>

III.1 Introduction.....	35
III.2 Caractérisation de la bentonite	35
III.2.1 Analyse FTIR de la montmorillonite KSF et de ses dérivés modifiés	35
III.2.1.1 Spectre FTIR de la montmorillonite KSF/amidon :	35
III.2.1.2 Spectre FTIR de la montmorillonite KSF et KSF-Cu :	36
III.2.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB/EDX)	37
III.2.3 Le point de charge zéro (pH pzc).....	38
III.3 Étude préliminaire.....	39
III.4 Étude de l'adsorption.....	41
III.4.1 Effet du temps de contact.....	41
III.4.2 Etude cinétique :.....	43
III.4.2.1 Modèle de pseudo premier ordre :	43
III.4.2.2 Modèle pseudo-deuxième ordre.....	44
III.4.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	45
III.4.3 Effet de pH du milieu	47
III.4.4 Effet de masse.....	48
III.4.5 Effet de concentration	49
III.4.6 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	51
III.4.6.1 Modèle de Langmuir	51
III.4.6.2 L'isotherme de Freundlich.....	52
III.4.6.3 Modèle de Temkin	53
III.4.7 Effet de température	55
III.4.8 Etude thermodynamique	56
III.4.9 Effet de vitesse d'agitation	58
III.4.10 Etude de régénération	59
III.5 Étude de l'ozonation catalytique par la montmorillonite KSF imprégnée au cuivre (MMT-KSF/Cu).....	60
III.5.1 Effet du temps de contact	60
III.5.2 Effet du pH (Débit d'ozone = 0,1 L.min⁻¹).....	62
Conclusion Générale.....	65
Références.....	68

Liste des figures

Figure I. 1: Impact des produits pharmaceutique sur l'environnent.	4
Figure I. 2: Structures des anti-inflammatoires stéroïdie.	8
Figure I. 3: Structures de méthylprednisolone	8
Figure II. 1:Boite commerciale du Meprenal 40mg et sa structure chimique. 23	
Figure II. 2:La Montmorillonite (MMT-KSF).	24
Figure II.3 : La structure chimique de l'amidon..	
Figure II.4:Synthèse de la montmorillonite KSF avec l'amidon.....	26
Figure II.5:Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge (IR).	27
Figure II.6:Principe de MEB.....	28
Figure II.7:Processus d'élimination du médicament Méthylprednisolone.	29
Figure II.8:Générateur d'ozone de laboratoire.....	44
Figure II. 9:Bulle d'O ₃ dans la solution	33
Figure III. 1: Les Spectres FTIR de la montmorillonite KSF et KSF/Am.....	36
Figure III. 2:Les Spectres FTIR de la montmorillonite KSF et KSF/Cu	37
Figure III. 3:Images MEB de MMT-KSF (a), de l'adsorbant MMT_KSF/amidon (b) et de MTT-KSF/Cu(c).	38
Figure III. 4:Détermination du point de charge nulle (pH _{pzc}) de la (MMT-KSF/Amidon).....	39
Figure III. 5:l'évolution de la capacité d'adsorption de la montmorillonite KSF et du composite Montmorillonite KSF/Amidon en fonction du temps de contact.....	40
Figure III. 6:Mécanisme de formation de la composite montmorillonite KSF/Amidon ..	41
Figure III. 7:Effet du temps de contact sur l'adsorption du methylprdnisolone (MP) par la Montmorillonite KSF/Am	42
Figure III. 8:Modèle cinétique de « pseudo premier ordre », appliqué à l'adsorption de méthylprednisolone (MP) sur la MMT- KSF/Am,	44
Figure III. 9:Modèle cinétique de « pseudo-deuxième ordre», appliqué à l'adsorption de méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am	45
Figure III. 10:Modèle cinétique de « diffusion intra-particulaire», appliqué à l'adsorption de methylprdnisolone (MP) sur la MMT- KSF/Am.....	46
Figure III. 11:Effet du pH sur l'adsorption du methylprdnisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am	47

Figure III. 12: Effet de masse sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am	48
Figure III. 13: Effet de concentration initiale de (MP) sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am	50
Figure III. 14: Isotherme de Langmuir linéaire pour l'extraction du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am.....	52
<i>Figure III. 15: Isotherme de Freundlich pour l'extraction du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KS/Am</i>	53
<i>Figure III. 16: Isotherme de Temkin pour l'extraction du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am</i>	54
Figure III. 17: Effet de température sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) par la MMT-KSF/Am	55
Figure III. 18: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'extraction du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am	57
Figure III. 19: Effet de vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) par la MMT-KSF/Am.....	58
Figure III. 20 : Cycles d'adsorption et de désorption du méthylprednisolone (MP) par la Montmorillonite(KSF).....	59
Figure III. 21: Mécanisme de L'ozonation catalytique	60
Figure III. 22: Effet du temps sur l'ozonation catalytique (MMT-KSF/Cu).....	61
Figure III. 23: Effet du pH sur l'ozonation catalytique (MMT-KSF/Cu) à débit de 0,1L.min⁻¹	62

Liste des tableaux

Tableau I. 1: les principales propriétés physicochimiques.....	9
Tableau II. 1:Liste des produits chimiques.....	22
Tableau III. 1:Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption de methylprdnisolone (MP).....	46
Tableau III. 2:Paramètres des isothermes d'adsorption relatifs à l'adsorption du MP par la MTT-KSF/Amidon.	54
Tableau III. 3:Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du MP par la MTT-KSF/Amidon	57

Liste des abréviations

A : Absorbance.

AINS : Anti-inflammatoires non stéroïdiens.

AIS : Anti-inflammatoires stéroïdiens.

β : Constante de D-R liée à l'énergie d'adsorption.

β : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'adsorption.

C₀ : Concentration initiale de médicament dans la phase aqueuse.

CEC : Capacité d'échange cationique.

C_e : Concentration de médicament dans la phase aqueuse à l'équilibre.

CEI : Capacité d'échange ionique.

Cu : Cuivre.

ΔG : Variation de l'énergie libre de Gibbs.

ΔH : Variation d'enthalpie.

ΔS : Variation d'entropie.

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

K, K₁, K₂, K₃ : Constantes de vitesse.

K_c : Coefficient de distribution.

K_d : Constante de diffusion intraparticulaire de Weber.

K_f et n : Constantes de Freundlich.

K_f : Constante d'équilibre de Langmuir.

K_T : Constante de Temkin.

λ : Longueur d'onde d'absorption maximale.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MMT : Montmorillonite.

MMT-KSF : Montmorillonite KSF traitée chimiquement.

MP : Méthylprednisolone.

O₃ : Ozone.

pH : Potentiel hydrogène.

pH_{pc} : Point de charge zéro.

ppm : Partie par million.

Φ : Vitesse d'agitation.

q : Capacité de sorption.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant.

q_{max} : Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t par unité de masse d'adsorbant.

R : Constante des gaz parfaits.

R% : Rendement d'extraction.

SOV : Solvants organiques volatils.

PPSP : Produits pharmaceutiques et de soins personnels.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

T–O–T : Tétraédrique–Octaédrique–Tétraédrique.

tpm : Tours par minute.

UV : Ultraviolet.

V : Volume de la solution de médicament.

Vis : Visible.

[MP] : Concentration de méthylprednisolone dans la solution aqueuse (mg/L).

α : Taux initial d'adsorption.

Introduction Générale

Introduction Générale

La pression démographique mondiale, conjuguée à l'essor industriel et à l'expansion urbaine sans précédent observés ces dernières décennies, a conduit à une sollicitation excessive des ressources en eau disponibles. En parallèle, les activités anthropiques génèrent des flux croissants de substances polluantes qui se déversent dans les milieux récepteurs, altérant durablement la qualité physicochimique et biologique des eaux continentales et souterraine [1].

Parmi les menaces qui pèsent sur les écosystèmes aquatiques, la présence de micropolluants d'origine pharmaceutique constitue une préoccupation scientifique et sanitaire de premier ordre. Ces molécules bioactives, issues aussi bien de la pharmacopée humaine que vétérinaire, sont détectées à des niveaux de concentration compris entre le ng/L et le mg/L dans de nombreux compartiments hydriques à travers le monde [2]. Qualifiées de contaminants émergents, elles atteignent le milieu naturel principalement par le biais des rejets métaboliques humains, des effluents d'établissements de soins et des insuffisances des filières de traitement des eaux usées, contaminant ainsi les cours d'eau, les nappes phréatiques et, dans certains cas, les réseaux d'eau potable [3].

Les corticoïdes de synthèse, et en particulier la méthylprednisolone, illustrent bien cette problématique. Largement employée en thérapeutique pour ses propriétés anti-inflammatoires et immunosuppressives, cette molécule se retrouve dans les effluents aquatiques où elle peut exercer des effets délétères sur les organismes non-cibles, perturber les équilibres biologiques des écosystèmes et s'introduire dans les réseaux trophiques [4]. La nécessité de contrôler sa présence dans l'environnement aquatique et d'en assurer l'élimination efficace s'inscrit donc dans une démarche de protection à la fois écologique et sanitaire [5].

Les approches conventionnelles de dépollution des eaux, qu'il s'agisse des procédés membranaires, de la coagulation-floculation ou du traitement biologique, se révèlent souvent inadaptées face aux micropolluants pharmaceutiques, en raison de leur faible biodégradabilité et de leur persistance dans les matrices aqueuses. Ces méthodes se heurtent par ailleurs à des contraintes économiques et énergétiques qui limitent leur déploiement à grande échelle [6]. L'adsorption sur matériaux solides se présente dès lors comme une voie technique particulièrement attractive, combinant une mise en œuvre aisée, des performances d'élimination élevées et un bilan coût-efficacité favorable [7].

Dans ce cadre, les argiles naturelles ont fait l'objet d'une attention soutenue de la part de la communauté scientifique. La montmorillonite, appartenant à la famille des smectites, présente

un ensemble de caractéristiques structurales et texturales grande surface spécifique, fort pouvoir d'échange cationique, structure en feuillets gonflants qui en font un adsorbant de choix pour la rétention de contaminants organiques en solution [8]. Toutefois, pour pallier certaines limitations inhérentes à la montmorillonite naturelle, une modification de surface par l'amidon biopolymère d'origine naturelle, biocompatible, biodégradable et fonctionnalisé par des groupements hydroxyles réactifs (OH) a été envisagée. Cette fonctionnalisation vise à renforcer l'affinité du matériau vis-à-vis des molécules pharmaceutiques cibles, tout en améliorant sa stabilité en milieu aqueux [9].

C'est dans cette perspective que s'inscrit le présent travail, qui vise à étudier la capacité de la montmorillonite KSF modifiée par l'amidon à adsorber la méthylprednisolone à partir de solutions aqueuses. L'approche adoptée cherche à élucider les mécanismes gouvernant les interactions entre la surface du matériau composite et la molécule pharmaceutique, tout en évaluant l'influence des principaux paramètres opératoires sur les performances d'élimination, dans l'optique de proposer une solution de traitement durable, économiquement accessible et respectueuse de l'environnement [10].

Ce mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur le sujet est constitué de quatre parties. La première partie présente une généralité sur la pollution pharmaceutique et son impact majeure sur l'environnement et la santé humaine. La deuxième partie porte sur le phénomène d'adsorption en détaillant ses mécanismes, ses principes fondamentaux ainsi que les facteurs qui influencent son efficacité. La troisième partie dédiée à la description des matériaux argileux et leurs caractéristiques (notamment la montmorillonite). Enfin, la quatrième partie donne des informations sur l'ozonation qui est une nouvelle méthode très efficace pour la dégradation des médicaments.
- ❖ Le second chapitre "Partie expérimentale", décrit en détail les matériaux, les produits chimiques et les appareils utilisés, ainsi que la synthèse de modification de la montmorillonite KSF par le polymère qu'est l'amidon, la conduite des essais d'adsorption et la caractérisation des composants. Il présente également l'étude des différents paramètres dans le processus d'extraction du méthylprednisolone, la régénération de notre adsorbant et finalement le processus d'ozonation.

Introduction Générale

- ❖ Le troisième chapitre, "Résultats et Discussions", présente et analyse les résultats obtenus concernant la caractérisation de l'adsorbant modifié et l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination de notre médicament, et l'efficacité de la méthode d'ozonation.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et présente quelques perspectives pour des travaux futurs.

CHAPITRE I : Partie théorique

I.1 Pollution pharmaceutique

I.1.1 Introduction

Les produits pharmaceutiques, qu'ils soient d'origine synthétique ou naturelle, sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour leurs effets thérapeutiques. Après leur utilisation, ces composés peuvent contaminer les ressources en eau à travers les eaux usées, les rejets domestiques de médicaments et les déjections animales contenant des résidus vétérinaires. Grâce aux progrès des méthodes analytiques, des traces de médicaments ont été détectées dans les eaux usées, les eaux naturelles et parfois même dans l'eau potable, suscitant ainsi des préoccupations croissantes pour la santé publique et l'environnement [11].

L'usage massif des produits pharmaceutiques a entraîné leur présence avec des quantités importantes de ces composés dans l'environnement, soit sous leur forme initiale, soit après transformation métabolique. Aujourd'hui, on trouve souvent des résidus de médicaments dans les effluents des stations, ainsi que les eaux de surface. De ce fait, cela soulève quant à de nombreuses préoccupations environnementales. On perçoit leur présence dans l'eau comme une cause possible de pollution toxicologique compte tenu de leur stabilité et persistance [12]. Ces substances peuvent avoir des effets néfastes à long terme sur les organismes aquatiques, surtout si elles perturbent le système endocrinien et font apparaître des bactéries résistantes aux antibiotiques. Quelques composés lipophiles, tels que les stéroïdes, ont aussi la capacité de s'accumuler dans les tissus des poissons [13].

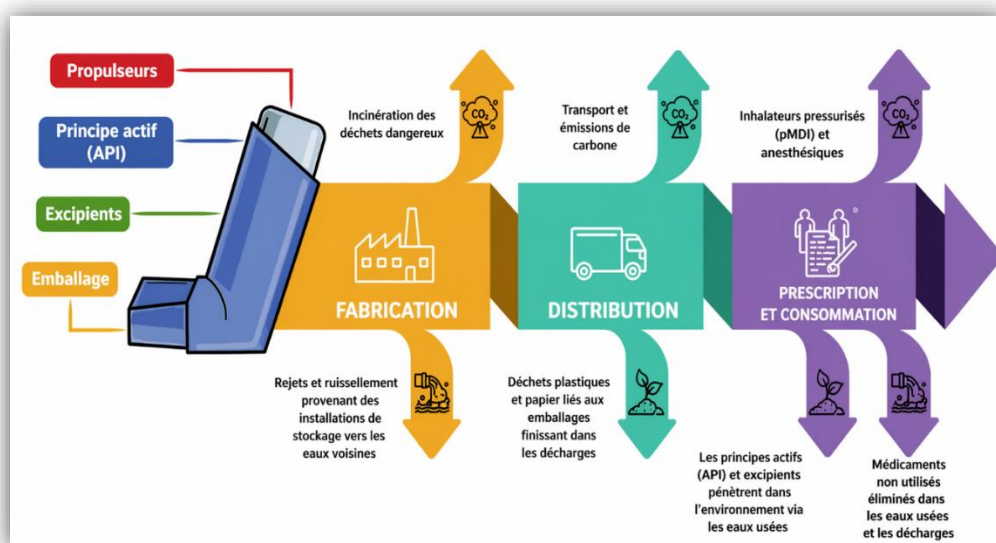


Figure I. 1: Impact des produits pharmaceutique sur l'environnent [13].

I.1.2 Différentes sources des polluants organiques et inorganiques dans l'environnement

La dégradation de la qualité des eaux usées provient en grande partie de la diversité des activités industrielles, qui rejettent des charges polluantes aussi bien organiques qu'inorganiques. Ces effluents, issus de divers secteurs de production et de zones urbaines denses, constituent des sources majeures de contamination environnementale. Parmi les principaux foyers émetteurs, on peut identifier [14] :

I.1.2.1 Industries chimiques :

Les complexes chimiques sont à l'origine d'une grande diversité de contaminants organiques et minéraux. Les rejets incluent notamment des solvants organiques volatils (SOV), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des métaux lourds ainsi que des dérivés organochlorés. Ces substances de synthèse et leurs sous-produits de réaction exercent des pressions environnementales sévères, altérant durablement la qualité des compartiments aquatiques, terrestres et atmosphériques.

I.1.2.2 Industrie agroalimentaire :

Ce secteur participe significativement à la pollution des eaux usées en libérant une charge organique complexe, composée de résidus de pesticides, de déchets de transformation et de matières issues de l'industrie agroalimentaire. Parallèlement, des contaminants inorganiques sont introduits dans le cycle de l'eau via l'usage d'intrants chimiques agricoles, et les eaux usées rejetées par les usines après les procédés industriels.

I.1.2.3 Zones urbaines :

Les zones urbaines constituent des foyers de pollution complexes où se mêlent des contaminants organiques (issus des transports, des chantiers et de l'usage domestique) et inorganiques (provenant des rejets industriels et des déchets). La charge polluante de ces effluents varie selon la densité démographique et la configuration des infrastructures, soulignant l'importance cruciale des dispositifs de contrôle et de traitement mis en place pour limiter l'impact environnemental de ces activités anthropiques.

I.1.2.4 Industrie pharmaceutique :

L'industrie pharmaceutique se distingue par une empreinte écologique particulièrement marquée, affichant l'un des ratios « déchets/produits » les plus élevés du secteur industriel. Ses effluents sont chargés de contaminants organiques, tels que des molécules de synthèse, des résidus médicamenteux et divers solvants de procès. Parallèlement, la pollution inorganique y

est représentée par des métaux lourds, souvent issus de l'usage de catalyseurs ou de la gestion des résidus de production. Cette complexité chimique, alliée aux interactions persistantes de ces substances avec l'environnement, fait de ce secteur une source de pollution majeure nécessitant des stratégies de traitement avancées.

I.1.3 Les médicaments

I.1.3.1 Définition

Un médicament est un composé chimique qui influence le corps afin de diagnostiquer, prévenir ou soigner des maladies. Il agit sur les processus physiologiques pour susciter une réaction biologique bénéfique qui améliore le bien-être. En pharmacologie, il se différencie du poison par ses propriétés bénéfiques plutôt que nuisibles. Son application s'étend du traitement des maladies chroniques à la gestion de situations telles que l'analgésie ou l'anesthésie [15].

I.1.3.2 Classification pharmacologique

Les agents pharmacologiques sont classés en fonction de leur mécanisme d'action prédominant et de la pathologie ciblée. Parmi les classes thérapeutiques majeures, on distingue [15] :

- **Les analgésiques** : destinés à la gestion de la douleur (ex : paracétamol).
- **Les anti-inflammatoires** : subdivisés en deux catégories, les AINS (ex : ibuprofène) et les corticoïdes ou AIS (ex : méthylprednisolone).
- **Les anti-infectieux** : regroupant les **antibiotiques** pour les pathologies bactériennes (ex : amoxicilline), les **antiviraux** pour les infections virales et les **antifongiques** pour les mycoses.
- Les agents cardiovasculaires : notamment les antihypertenseurs, utilisés pour réguler la pression artérielle.

I.1.3.3 Principe actif

Est constituant d'origine synthétique ou naturelle, il possède des propriétés pharmacologiques spécifiques. C'est lui qui induit l'effet thérapeutique, qu'il soit curatif ou prophylactique (préventif), en agissant sur une cible biologique précise [16].

I.1.3.4 Les excipients

Substances auxiliaires dépourvues d'activité thérapeutique propre. Leur rôle est essentiel pour assurer la stabilité, la conservation et la mise en forme galénique du produit, facilitant ainsi son administration et son absorption par l'organisme [16].

I.1.3.5 Les anti-inflammatoires

I.1.3.5.1 Définition

L'optimisation du rétablissement des patients après une chirurgie repose principalement sur une gestion efficace de la douleur et des troubles digestifs (nausées et vomissements). Cette approche, au cœur de la réhabilitation postopératoire, a conduit à la mise en place de protocoles de soins standardisés pour pallier les insuffisances des méthodes classiques. Dans ce contexte, les **anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)** et les **corticoïdes (anti-inflammatoires stéroïdiens)** occupent une place fondamentale. Si leur efficacité pour soulager le patient est démontrée, leur utilisation nécessite toutefois une évaluation rigoureuse du rapport **bénéfice-risque**, compte tenu de leurs potentiels effets indésirables [17].

I.1.3.5.2 Classification

La classification des agents anti-inflammatoires repose principalement sur leur structure chimique et leur mécanisme d'action moléculaire. On distingue traditionnellement deux grandes catégories [17] :

- **Les Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens (AINS) :** Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont des médicaments à action rapide dont l'efficacité dépend de la sensibilité de chaque patient. Bien que certains soient disponibles en libre-service, leur usage impose une vigilance stricte pour éviter les surdosages ou les mélanges toxiques. Enfin, une administration pendant les repas et une approche chronopharmacologique (comme une prise le soir) permettent d'optimiser l'effet antalgique tout en réduisant les risques digestifs.
- **Les Anti-Inflammatoires Stéroïdiens (AIS) :** Également nommés corticoïdes, les AIS sont des analogues synthétiques des hormones surrénaliennes utilisés pour leurs puissantes propriétés antalgiques et anti-inflammatoires. Leur supériorité d'action par rapport aux AINS repose sur leur capacité à cibler la phospholipase A2, bloquant ainsi précocement la synthèse des dérivés de l'acide arachidonique. En pénétrant au cœur des cellules, des composés comme la méthylprednisolone ou la bétaméthasone interfèrent avec les processus génomiques pour freiner la production de molécules inflammatoires. Ce mode d'action global explique leur efficacité déterminante dans la gestion des réponses immunitaires complexes.

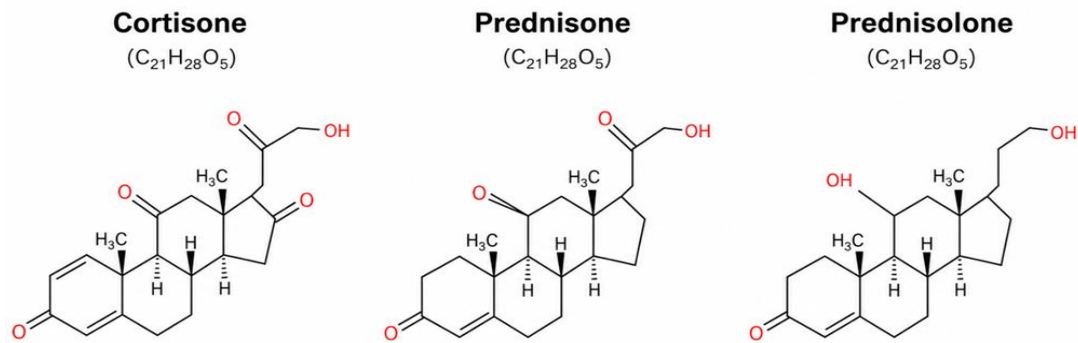


Figure I. 2: Structures des anti-inflammatoires stéroïdie.

I.1.3.6 Principe actif la méthylprednisolon(MP)

I.1.3.6.1 Définition

La méthylprednisolone (**MP**) est un corticostéroïde de synthèse reconnu pour ses puissantes propriétés anti-inflammatoires. Grâce à sa capacité à réduire rapidement l'inflammation elle est prescrite pour traiter une grande variété de pathologies, notamment les troubles dermatologiques, hématologiques, rénaux, thyroïdiens et intestinaux, ainsi que l'asthme et certaines formes d'arthrite. Au-delà de ces usages classiques, son spectre thérapeutique s'étend à la cancérologie et à la prise en charge de l'insuffisance pulmonaire aiguë. Des études ont également démontré son utilité dans le traitement des traumatismes crâniens. Enfin, son administration ciblée dans l'oreille interne s'avère efficace pour favoriser la récupération auditive et protéger les cellules ciliées à la suite d'un choc sonore [18].

I.1.3.6.2 Structure chimique

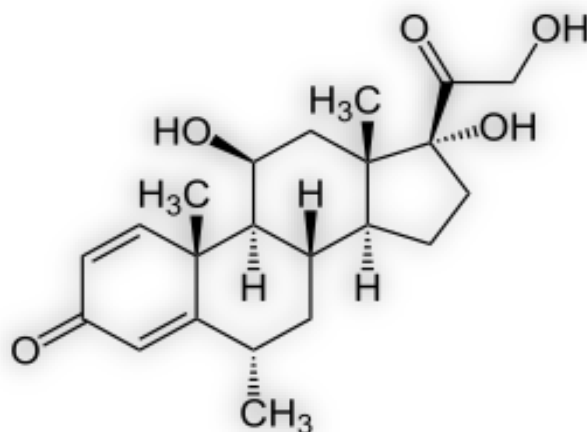


Figure I. 3: Structures de méthylprednisolone [18].

I.1.3.6.3 Les propriétés chimiques et physiques

Le **tableau I.1** ci-dessous présente les principales propriétés physicochimiques de la méthylprednisolone [19].

Tableau I. 1: les principales propriétés physicochimiques

Paramètre	Valeur
Nom chimique	6 α -méthylprednisolone
Formule brute	C ₂₂ H ₃₀ O ₅
Masse molaire	374.47 g·mol ⁻¹
Aspect	Poudre cristalline blanche
Odeur	Inodore
Point de fusion	228–237 °C
pKa	12–13
Stabilité	Stable à T° ambiante et Sensible à lumière/oxydation
Sensibilité au pH	Instable en milieu alcalin
Forme injectable	Très hydrosoluble

I.1.3.6.4 Utilisations médicales

La méthylprednisolone est largement utilisée dans le traitement des exacerbations des maladies auto-immunes, notamment celles affectant le système nerveux central, telles que la névrite optique aiguë. La thérapie par impulsions de glucocorticostéroïdes constitue une approche thérapeutique standard dans ces situations. Son efficacité repose sur plusieurs mécanismes, incluant l'induction de l'apoptose des lymphocytes T, la modulation de l'expression des cytokines ainsi que l'inhibition de la migration des leucocytes, permettant ainsi de contrôler l'inflammation [20].

I.2 Procédé adsorption

I.2.1 Introduction

L'extraction liquide-solide s'impose comme la technique de référence pour le traitement des échantillons solides. Elle permet d'isoler efficacement les substances cibles en favorisant leur transfert de la matrice vers la phase liquide, c'est une technique performante pour la récupération et l'isolation sélective de principes actifs pharmaceutiques présents en milieux aqueux [21].

I.2.2 Définitions

L'extraction liquide-solide est apparue comme une alternative de l'extraction par solvant, en remplaçant le diluant organique par un support solide non polluant et facilement régénérable. Ceci a poussé les chercheurs à développer des matériaux organiques et inorganiques tels que les résines, les zéolithes, les silices et les argiles [21].

I.2.3 Principe de l'extraction liquide-solide

Le processus d'extraction liquide-solide est une méthode de transfert de matière impliquant un ou plusieurs composés métalliques, qu'ils soient libres ou complexés, d'une phase liquide vers une phase solide. Elle suit le même concept que l'extraction liquide-liquide, à l'exception que les molécules qui capturent les solutés sont fixées ou enrobées sur une phase solide généralement de nature macroporeuse [22].

I.2.4. Mécanismes d'extraction liquide-solide

Il existe aujourd'hui quatre approches principales pour réaliser une extraction liquide-solide, chacune se distinguant par les mécanismes d'interaction mis en œuvre entre les phases. Selon la nature des cibles à isoler, on peut avoir recours à la séparation par adsorption, qui repose sur la fixation en surface, ou à la séparation par partage, basée sur l'affinité différentielle. On utilise également des méthodes plus spécifiques comme l'échange d'ions, pour les espèces chargées, ou encore la complexation, qui fait intervenir des interactions chimiques plus ciblées [23].

I.2.5 Phénomènes d'adsorption

I.2.5.1 Définition

L'être humain connaît le phénomène d'adsorption depuis fort longtemps. On l'utilise de plus en plus pour des objectifs de purification ou de séparation. L'adsorption, en tant

qu'événement de surface, se base habituellement sur un support solide poreux qui est central au processus. Dans ce dernier, un assortiment de fluides comportant plusieurs composants (qu'ils soient liquides ou gazeux) est attiré vers la surface solide par des liaisons chimiques ou physiques. Le volume microporeux important du milieu solide poreux lui donne une forte capacité d'adsorption. Le milieu solide poreux contient des pores de dimension très réduite dans lesquels les molécules adsorbées doivent naviguer vers le volume microporeux [24].

I.2.5.2 Types d'adsorption

On distingue deux formes d'adsorption en fonction des liaisons établies entre le substrat et les particules adsorbées :

I.2.5.2.1 La physisorption (adsorption physique)

La physisorption se définit comme un mécanisme d'adsorption superficielle où les interactions entre le soluté et l'adsorbant restent relativement « fragiles ». Contrairement à la chimisorption, ce processus n'implique aucune modification chimique profonde, car il repose sur des forces de *Van der Waals* ou des attractions électrostatiques de faible intensité (souvent moins de 40kJ/mol). Cette particularité rend le phénomène non seulement réversible, mais aussi peu sélectif, autorisant ainsi l'empilement des molécules en plusieurs couches successives. En somme, c'est une interaction souple et temporaire qui permet à la matière de se fixer sans s'altérer [25].

Ce type d'adsorption présente les caractéristiques suivantes :

- Une mise en équilibre rapide entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une diminution de la capacité d'adsorption lorsque la température augmente.
- Une réversibilité relativement aisée et une faible spécificité des interactions.

I.2.5.2.2 La chimisorption (adsorption chimique)

La chimisorption correspond à une forme d'adsorption caractérisée par des interactions chimiques fortes et spécifiques entre le solide et les espèces adsorbées. Elle implique un partage ou un transfert d'électrons, conduisant à la formation de véritables liaisons covalentes avec la surface. Ce phénomène est généralement lent, souvent irréversible, et requiert une énergie d'activation relativement élevée. Il se distingue également par une enthalpie d'adsorption importante, dépassant fréquemment 80 kJ/mol [26].

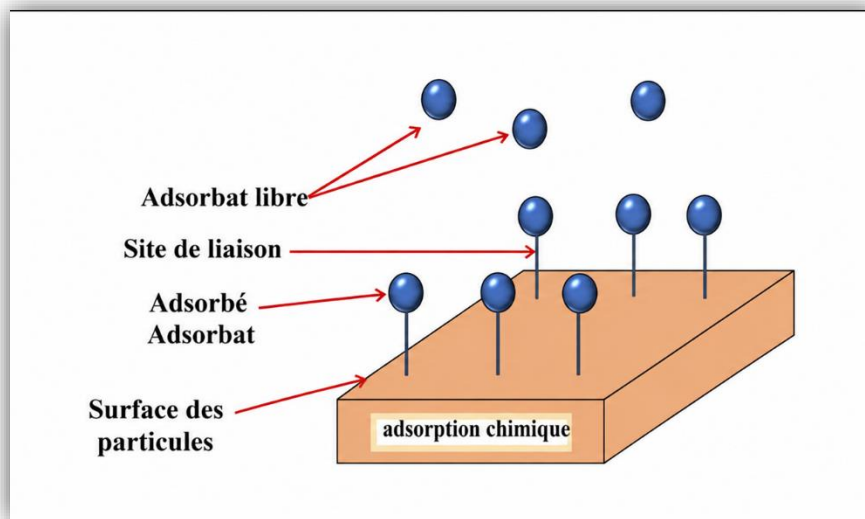


Figure I. 4: Modèle de l'adsorption chimique [26].

I.2.5.3 Les mécanismes d'Adsorption

Le processus d'adsorption se décompose en quatre phases distinctes qui déterminent l'interaction avec le matériau adsorbant [27] :

- **Diffusion externe** : Cela fait référence au mouvement des molécules de l'adsorbant depuis la solution vers la région proche de la surface de l'adsorbant.
- **Diffusion a travers le film liquide** : Elle illustre le déplacement de l'adsorbant à travers la mince pellicule liquide qui enveloppe la particule d'adsorbant jusqu'à sa surface.
- **Diffusion intragranulaire** : Elle se réfère au mouvement des molécules de l'adsorbant de la surface extérieure de l'adsorbant vers les pores internes où sont situés les sites actifs.
- **Adsorption sur les sites actifs** : Elle désigne le déplacement des molécules de l'adsorbant de la surface externe de l'adsorbant vers les pores internes, où se trouvent les sites actifs.

Le mécanisme de transfert d'adsorbant vers le site d'adsorbant est illustré par **la figure I.6** ci-dessous :

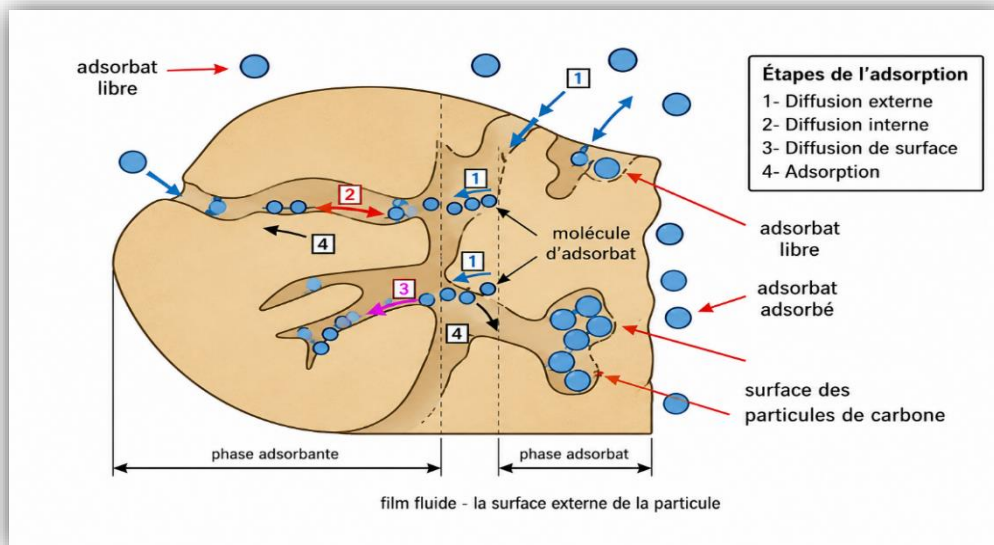


Figure I.5 : Mécanisme de transfert d'adsorbant lors de son adsorption sur l'adsorbant poreux [28].

I.2.5.4 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente graphiquement l'évolution de la quantité de soluté fixée par l'adsorbant par rapport à sa concentration résiduelle dans le milieu, à température constante.

I.2.5.4.1 Types d'isothermes d'adsorption

On a classé les isothermes d'adsorption en quatre catégories majeures : L (Langmuir), H (haute affinité), S (coopératif) et C (partition constante). La classification est influencée par la section inférieure de la courbe dans le cas où la solution d'adsorbant est extrêmement diluée [29].

- **Isotherme de type S (coopératif) :** Cela fait référence à une adsorption coopérative qui se produit lorsque l'interaction entre les adsorbats est plus intense que celle entre l'adsorbant et l'adsorbant. Ainsi, l'agrégation des molécules d'adsorbant est encouragée à la surface en raison de leur interaction plus forte entre elles qu'avec la surface elle-même.
- **Isothermes de type (Langmuir) :** Ce type de courbe montre une forte affinité du soluté pour la surface active, faisant penser au mécanisme de chimiosorption. Cette affinité s'observe lorsque les forces d'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbant sont plus importantes que celles présentes dans la phase liquide.

- **Isothermes de type H (Haute affinité) :** Cette courbe est une version extrême du type L. En effet, la courbe d'accumulation des isothermes montre une attraction extrême lorsque l'on fort faible concentration de soluté, presque 100% de ceci est adsorbé par la matrice.
- **Isothermes de type C (Constant) :** cet échantillon montre une linéarisation et proportionnalité de l'offre de soluté dans chaque phase. Cette augmentation de taux de linéarisation se trouve en générale pour des faibles inductions de la concentration.

I.2.5.4.2 Modèle de Langmuir

D'après les travaux de Langmuir (1916), l'adsorption est perçue comme un phénomène de compensation dynamique : le flux de molécules se fixant à la surface du matériau compense exactement celui des molécules qui s'en détachent. Cette stabilisation, caractérisée par une accumulation stationnaire, est modélisée par une expression mathématique non linéaire établie en 1918. [30].

$$q_e = q_m \frac{KlCe}{1+KlCe} \quad (1)$$

q_e : C'est la capacité d'adsorption maximale sur une monocouche (mg/g).

C_e : la concentration d'équilibre du soluté (mg/L).

q_m : la capacité d'adsorption du monocouche (mg/g),

K_l : la constante de Langmuir liée à l'énergie (L/mg).

Le paramètre de séparation (R_L) est un autre élément crucial fréquemment employé pour définir le type de processus d'adsorption évoqué dans le modèle de Langmuir. Le facteur de séparation est Formulé par l'équation (2).

$$R_L = \frac{1}{(1+KlC_0)} \quad (2)$$

C_0 : est la concentration de départ de l'absorbât (mg/L).

$R_L = 0$: c'est irréversible ; **$0 < R_L < 1$** : c'est avantageux ; **$R_L = 1$** : c'est linéaire ; **$R_L > 1$** : ce n'est pas profitable.

I.2.5.4.3 Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich semble représenter l'hétérogénéité de la surface moléculaire (Gast et Adamson, 1997), ainsi que la distribution exponentielle de sites actifs et de leurs

énergies. La croissance non linéaire du modèle de Winchester en milieu isotherme est illustrée par l'équation 3, alors que son expression linéaire en présence de l'adsorbant est donnée par l'équation 4 [31] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log} C_e \quad (4)$$

Avec : **q_e**: C'est la capacité d'adsorption maximale sur une monocouche (mg/g).

C_e : la concentration d'équilibre du soluté (mg/L).

K_f: la constante ou le maximum de Freundlich capacité d'absorption (L/mg).

1/n_f : La capacité d'adsorption, e paramètre **n_f** permet de quantifier l'intensité du processus d'adsorption.

La qualité de l'adsorption peut être évaluée via la constante **n_f** : une plage de 0,1 à 0,5 est révélatrice d'un système performant. À l'inverse, des valeurs plus élevées (supérieures à 0,5) indiquent une affinité plus faible. Ce coefficient, parfois noté sous sa forme inverse 1/n_f, reflète l'hétérogénéité du matériau. Enfin, une valeur unitaire de ce paramètre transforme l'isotherme en une droite, correspondant au modèle de type C.

I.2.4.6 Cinétique d'adsorption

I.2.4.6.1 Modèle pseudo premier ordre

Pour analyser la dynamique de l'adsorption, on utilise très souvent le modèle PFO. Bien qu'il soit de nature empirique, ce modèle proposé initialement par *Lagergren* (1898) permet de lier la vitesse du phénomène aux concepts fondamentaux de la réactivité chimique, le modèle PFO rend compte de la dynamique du transfert de masse, soulignant ainsi l'importance de la diffusion dans le processus d'adsorption [31].

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

Où :

K₁ : Le coefficient cinétique associé au modèle de pseudo-premier ordre.

q_t et q_e : représentent les capacités de rétention du matériau, mesurées à un instant donné (t) et une fois la saturation d'équilibre établie.

À partir de l'expression précédente, on obtient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (6)$$

I.2.5.5.2 Modèle pseudo second ordre

Le recours au modèle de pseudo-second ordre (PSO) est devenu quasi systématique dans l'étude des cinétiques d'adsorption depuis sa présentation par Ho et al. en 1996. Ce succès s'explique par son ancrage dans les théories conventionnelles de la chimie réactionnelle [32].

On utilise le formalisme suivant pour le représenter :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \quad (7)$$

Dans lequel K_2 (g (h mg)) est la constante de vitesse PSO.

L'intégration du modèle (7) sous les conditions aux limites standard ($q = 0$ pour $t = 0$) conduit à la relation cinétique non linéaire du PSO.

$$\frac{1}{q} - \frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_e K_2} \right) \left(\frac{1}{t} \right) \quad (8)$$

I.2.5.5.3 Modèle diffusion intra particule

Le mécanisme de transport intra-particulaire peut être modélisé selon l'approche de Weber et Morris [33]. Cette théorie repose sur l'observation qu'au début de l'expérience, le transfert du soluté est corrélé linéairement à la racine carrée du temps ($t^{1/2}$), suivant cette formulation :

$$qt = K_{int} t^{0,5} + X_i \quad (9)$$

Dans cette expression, les différents paramètres sont définis comme suit :

- K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire, exprimée en $mg/g.min^{1/2}$
- qt : Quantité de soluté fixée par le matériau à un temps de contact spécifique (mg/g).
- X_i : Paramètre associé à la profondeur de la couche limite ; il permet d'évaluer l'impact de la résistance opposée au transfert de matière à l'interface solide-liquide.
- t : Temps de contact (min).

I.2.5.6 Etude thermodynamique

La détermination de l'énergie libre (ΔG°) de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) permet de caractériser l'aspect énergétique de l'interaction. Ces valeurs sont calculées via les expressions suivantes [34] :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\text{Log } K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

$K_d = q_e/C_e$: constante de distribution de sorption.

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K).

T : température en Kelvin (K).

I.3 Fondamentaux des matériaux argileux

I.3.1 Introduction

Les propriétés physique et chimique des argiles permettent leur utilisation dans des secteurs variés, notamment l'énergie et la science des matériaux. Actuellement, la recherche privilégie ces minéraux naturels comme agents d'adsorption. Ce choix s'explique par leur forte affinité pour les polluants et leur simplicité de mise en œuvre (**Figure I.6**). Contrairement aux adsorbants synthétiques, les argiles possèdent une surface active étendue et une capacité d'échange cationique élevée. En outre, l'exploitation des gisements locaux permet de répondre aux besoins environnementaux de manière durable, garantissant ainsi une décontamination efficace à moindre coût [35].

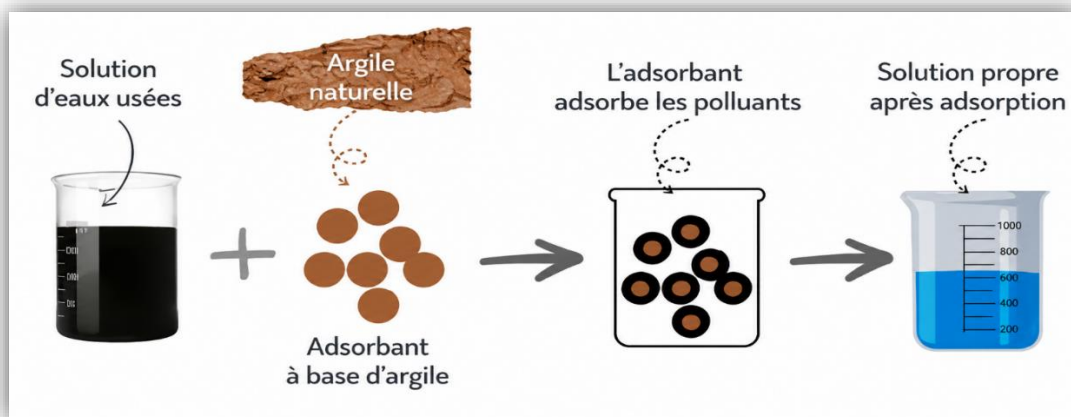


Figure I.6 : Illustration graphique simple du processus d'adsorption à l'aide d'un adsorbant à base d'argile [35].

I.3.2 Définitions

Les argiles sont des matériaux naturels micrométriques (moins de 2 μm) formés par l'altération géologique des roches mères. Composées principalement de phyllosilicates organisés en couches cristallines, elles se caractérisent par une grande plasticité à l'état humide et une forte solidité après cuisson. Leur performance technique et leur coloration finale dépendent directement de leur pureté et de la présence d'impuretés minérales (oxydes de fer, magnésium, titane) ou organiques [36].

I.3.3 Optimisation structurelle

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés nanométriques ($< 2 \mu\text{m}$) structurés en empilements de feuillets parallèles. Leur unité fondamentale repose sur l'alternance de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Les propriétés de ces minéraux dépendent de la configuration de ces feuillets, des déficits de charge [37].

I.3.4 Utilisation des argiles dans les procédés de dépollution

On utilise principalement les argiles dans le processus de purification de l'eau pour l'absorption des métaux lourds, des teintures, des pesticides, des hydrocarbures ainsi que des traces de médicaments, y compris les antibiotiques [37]. Les processus d'adsorption incluent des interactions physiques, des échanges ioniques et des liaisons chimiques aux emplacements actifs de la surface argileuse. Les argiles naturelles et modifiées montrent une efficacité supérieure dans l'élimination des polluants organiques.

I.3.5 La montmorillonite

I.3.5.1 Définition

La Montmorillonite (**MMT**) est le constituant majeur de la bentonite et appartient à la famille des smectites. Sa structure nanométrique de type 2:1 (T-O-T) se compose d'une couche octaédrique centrale encadrée par deux couches tétraédriques, liées par de faibles forces de Van der Waals. Elle possède une charge négative permanente due à des substitutions isomorphes dans son réseau, compensée par des cations interfoliaires (Na^+ , Ca^{+2}) et des molécules d'eau. Cette configuration lui confère des propriétés exceptionnelles de gonflement, d'hydrophilie et une capacité d'échange cationique (CEC) supérieure à celle d'autres argiles comme la kaolinite ou l'illite, ce qui en fait un excellent support pour l'adsorption de molécules organiques ou médicamenteuses [38].

I.3.5.2 Structure et composition de la montmorillonite

Ces phyllosilicates sont constitués de deux couches de tétraèdres (Si, Al) O_4 qui encadrent une couche d'octaèdres du formule $\text{MO}_4(\text{OH})_2$, où M représente soit Al^{+3} , soit Mg^{+2} , soit Fe^{+2} . Substitutions isomorphes dans Les feuillets tétraédriques et/ou octaédriques influencent la majorité des phyllosilicates dioctaédriques 2 :1. 1 .Dans les tétraèdres, Al^{+3} peut remplacer Si^{+4} . Dans les octaèdres, l' Al^{+3} peut être substitué par différents éléments tels que le Mg^{+2} , le Fe^{+2} et le Fe^{+3} [39].Le mécanisme de structure de la Montmorillonite et le processus d'échange de ses cations interfoliaires sont illustrés par (la **figure I.7**) ci-dessous :

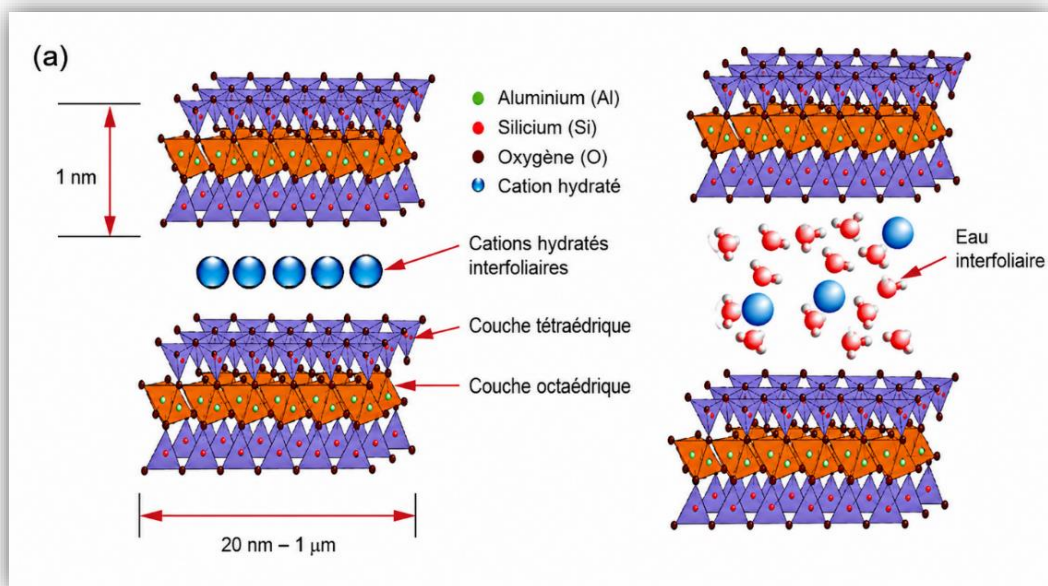


Figure I.7 : Structure cristalline du MMT [39].

I.3.6 Les polymères

I.3.6.1 Amidon

L'amidon est un polysaccharide naturel de réserve énergétique présent chez les végétaux. Il est constitué d'unités de glucose reliées entre elles et représente la principale forme de stockage des glucides dans les graines, les tubercules et les racines.

I.3.6.2 Structure de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide naturel constitué exclusivement d'unités de D-glucose liées entre elles par des liaisons glycosidiques. Sa structure comprend deux fractions principales : l'amylose, une chaîne essentiellement linéaire formée de liaisons α (1→4), et l'amylopectine, une macromolécule fortement ramifiée comportant des liaisons α (1→4) dans les chaînes principales et des liaisons α (1→6) aux points de branchement. L'amylopectine représente généralement 70 à 85 % de l'amidon, tandis que l'amylose en constitue 15 à 30 %. Dans les végétaux, ces deux composants sont organisés sous forme de granules semi-cristallins composés de zones cristallines et amorphes. De plus, la présence de nombreux groupes hydroxyles (-OH) sur les unités de glucose confère à l'amidon un caractère hydrophile et une forte capacité à établir des liaisons hydrogène, ce qui influence ses propriétés de gonflement, de gélification et d'adsorption.

I.3.6.3 Propriétés de l'amidon

L'amidon est un biopolymère naturel biodégradable, renouvelable et non toxique, largement utilisé dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et environnemental. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, inodore et insipide, insoluble dans l'eau froide mais capable d'absorber l'eau et de gonfler. Lors du chauffage en présence d'eau, il subit un phénomène de gélatinisation conduisant à la formation d'une pâte visqueuse ou d'un gel. Grâce à la présence de nombreux groupes hydroxyles (-OH) à sa surface, l'amidon est hydrophile et peut établir des liaisons hydrogène avec différentes molécules. Cette caractéristique lui confère également une capacité d'adsorption intéressante, notamment après modification chimique ou physique, ce qui en fait un matériau prometteur pour l'élimination de certains polluants présents dans les eaux.

I.3.6.4 Applications environnementales de l'amidon :

- ❖ Traitement des eaux usées.
- ❖ Adsorption des colorants organiques.
- ❖ Élimination des métaux lourds.
- ❖ Élimination des résidus pharmaceutiques et des pesticides.
- ❖ Fabrication de composites adsorbants avec la montmorillonite KSF.
- ❖ Production de bioplastiques biodégradables.
- ❖ Réduction de la pollution plastique.
- ❖ Support pour les procédés de dépollution.
- ❖ Valorisation des ressources renouvelables.
- ❖ Développement de matériaux écologiques pour la protection de l'environnement.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction :

La partie expérimentale mise en place pour étudier l'adsorption du Mèprenal (méthylprednisolone) en solution aqueuse sur la montmorillonite. La concentration du médicament est suivie par spectrophotométrie UV/Visible, et le procédé est optimisé en examinant l'influence de plusieurs paramètres : le pH, le temps de contact, la température, la concentration initiale du médicament, la masse d'adsorbant et la vitesse d'agitation. Enfin, une étape d'ozonation est réalisée afin de compléter le traitement et d'évaluer la dégradation résiduelle du médicament.

II.2 Matériels utilisés :

II.2.1 Verreries :

Béchers, erlenmeyers, fioles jaugées, pipettes graduées & propipettes, éprouvettes graduées, tubes à essais, boîtes pétrie, flacons hermétiques, spatules.

II.2.2 Appareillages

- Une balance analytique électronique de type OHAUS (SÉRIE CARAT).
- Un pH-mètre Adwa (AD1030).
- Agitateur mécanique (HAIER PLATE-FORME SECOUEUR).
- Un spectrophotomètre UV-Visible de type (SPECORD 210 plus).
- Centrifugeuse de type (SLW)

II.3 Réactifs chimiques

Tableau II. 1: Liste des produits chimiques.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Degré de pureté	Fournisseur
Acide chlorhydrique	HCl	36.5	37 %	PROLABO
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	97 %	CARLO ERBA
Chlorure de sodium	NaCl	58.5	99,9 %	PROLABO
Montmorillonite KFS	T-O-T (Tétraédrique– Octaédrique– Tétraédrique)			Sigma Aldrich

II.4 Présentation du médicament

Le **Meprenal** est un médicament injectable contenant comme principe actif la **méthylprednisolone**, un corticostéroïde de synthèse appartenant à la famille des glucocorticoïdes.



Figure II. 1: Boîte commerciale du Meprenal 40mg et sa structure chimique.

- **Principe actif** : Méthylprednisolone (souvent sous forme sel sodique succincte)
- **Dosage courant** : 40 mg / 2 ml (selon la spécialité)
- **Forme pharmaceutique** : solution injectable stérile
- **Classe thérapeutique** : anti-inflammatoire stéroïdien
- **Formule chimique** : $C_{22}H_{30}O_5$
- **La masse molaire** : 374,47g/mol

II.5 Caractérisation de l'adsorbant :

II.5.1 Préparation de l'adsorbant

II.5.1.1 Préparation de la montmorillonite KSF :

La montmorillonite est un minéral argileux de la famille des smectites, dont les propriétés d'adsorbant découlent d'une morphologie lamellaire et d'une surface spécifique étendue. La montmorillonite KSF utilisée dans cette étude est une argile activée par traitement

acide, caractérisée par une grande surface spécifique, une porosité élevée et une forte capacité d'adsorption.



Figure II. 2: La Montmorillonite (MMT-KSF).

II.5.1.2 Synthèse de l'adsorbant MMT-KSF modifié par l'amidon

L'Amidon est un polymère naturel biodégradable appartenant la famille des polysaccharides. Il est compose d'unités de D-glucose adhères principalement par des liaisons glycosuriques, formant deux fractions principales : l'amylose et l'amylopectine. En raison de la présence de nombreux groupes hydroxyles (-OH), l'amidon est très hydrophile et a bonne capacité d'interagir avec les matériaux argileux tels que la montmorillonite. Son utilisation dans la formation des matériaux composites et des adsorbants est devenue levé à cause de son naturel, son caractère non toxique et non cancérigène, sa biodégradabilité et peu couteux [69].

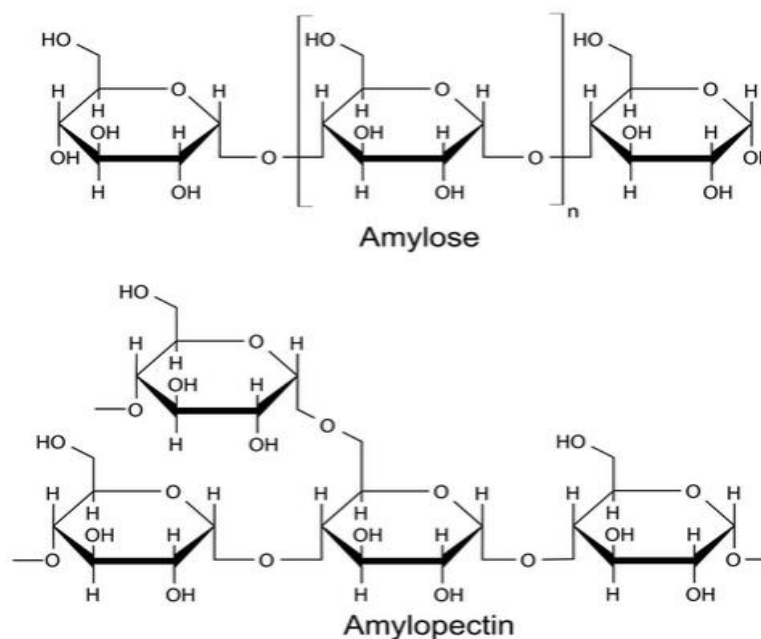


Figure II.3 : La structure chimique de l'amidon.

II.5.1.3 Protocole de préparation de la Montmorillonite KSF modifiée par l'Amidon :

Le composite à base d'amidon et de montmorillonite KSF a été élaboré en milieu aqueux selon une méthode de dispersion sous agitation. Dans un premier temps, (4 g) d'amidon ont été introduits dans (100 mL) d'eau distillée puis le mélange a été soumis à une agitation magnétique avec un chauffage doux jusqu'à formation d'une préparation homogène et légèrement épaisse. Par la suite, (2 g) de montmorillonite KSF ont été incorporés progressivement tout en maintenant l'agitation afin d'obtenir une répartition uniforme des particules argileuses au sein de la matrice polymérique.

Le système a ensuite été maintenu sous agitation pendant environ (4h) à température contrôlée pour favoriser les interactions entre l'argile et les chaînes de l'amidon. Après refroidissement du mélange, le matériau formé a été séparé par filtration puis rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée dans le but d'éliminer les résidus d'amidon non retenus. Enfin, le solide obtenu a été séché à 60 °C pendant 24 heures dans une étuve, avant d'être broyé puis conservé [40].

Le protocole de synthèse présente dans la **figure II.4** suit :

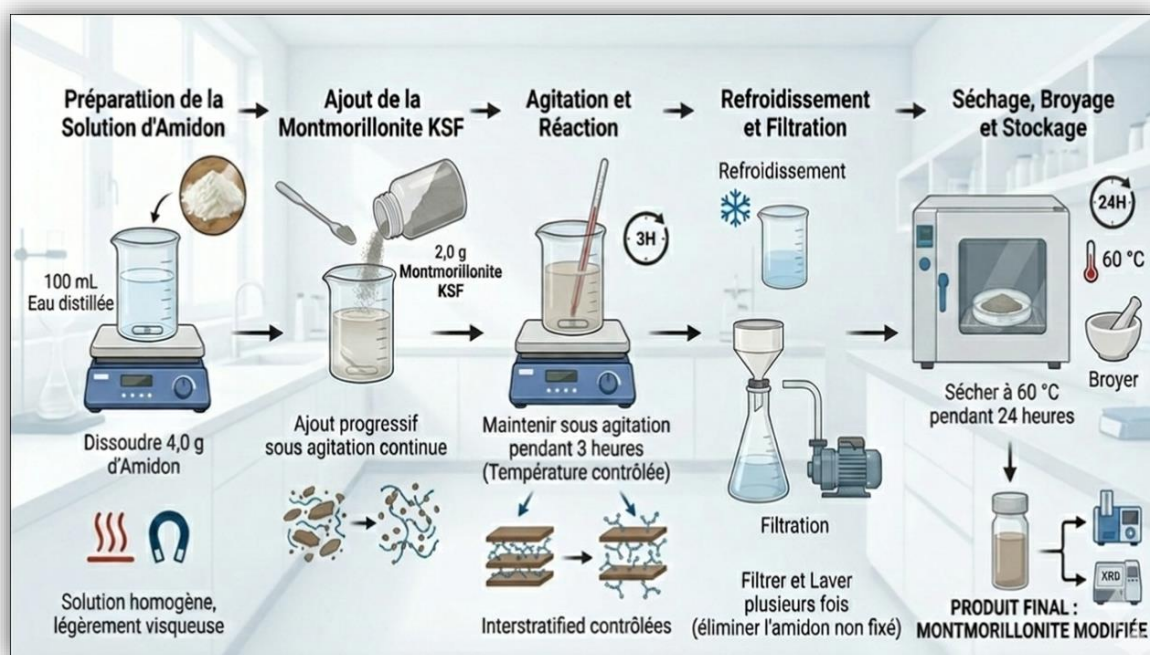


Figure II.4: Synthèse de la montmorillonite KSF avec l'amidon.

II.5.2 Méthodes de caractérisation

La Montmorillonite est caractérisée par plusieurs méthodes pour comprendre sa structure et ses propriétés. Les techniques les plus utilisées sont **IR**, **MEB** qui donnent des informations complémentaires.

II.5.2.1 Spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse chimique permettant d'identifier les groupes fonctionnels d'une molécule en mesurant l'absorption de rayonnements IR, qui provoquent des vibrations spécifiques des liaisons. Le spectre obtenu, affichant la transmittance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), sert de "signature" structurale.

- **Principe** : Lorsqu'elle est soumise à un rayonnement IR, une molécule absorbe des fréquences spécifiques correspondant aux modes de vibration (élongation, déformation) de ses liaisons.

Le schéma de la **figure II.4** illustre le parcours des radiations électromagnétique, depuis la source jusqu'à l'obtention du spectre final par l'enregistreur.

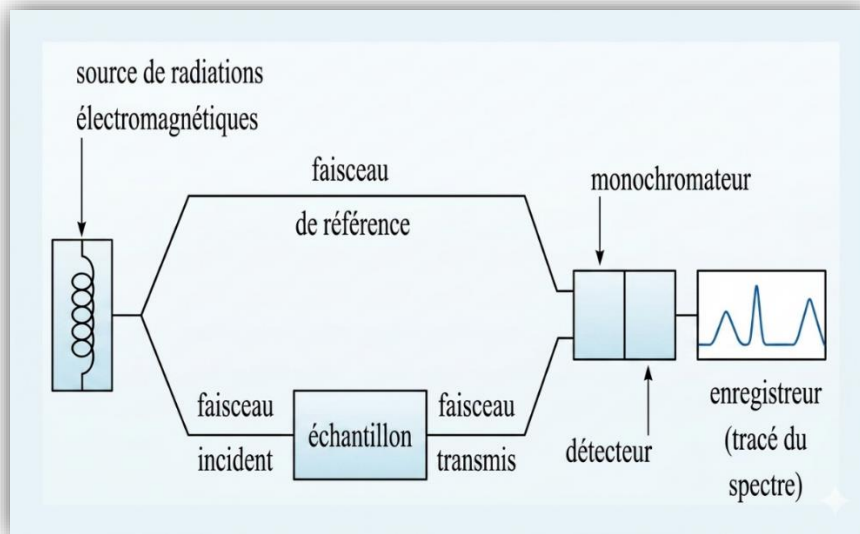


Figure II.5: Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge (IR).

II.5.2.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La **Microscopie Électronique à Balayage** est une technique de microscopie électronique qui par balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons est capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

- **Principe :** Dans un **Microscope Électronique à Balayage**, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS).

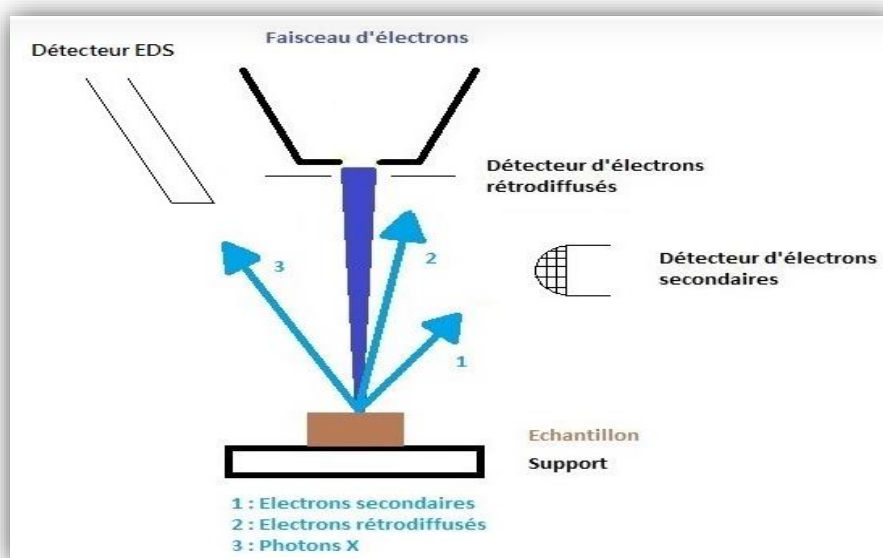


Figure II.6: Principe de MEB.

II.5.2.3 Détermination du point de zéro charge

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) constitue un indicateur fondamental de la réactivité de surface d'un matériau, reflétant son équilibre acido-basique. Il correspond à la valeur de pH pour laquelle la densité de charge électrique à la surface de l'adsorbant est globalement neutre, signifiant une compensation exacte entre les sites positifs et négatifs. Le point de charge nulle de l'échantillon étudié a été déterminé selon la procédure suivante :

Dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, 0,01 g de la montmorillonite (MMT-KSF/Amidon) est ajouté à 30 mL de solution de NaCl (0,1 M). Le pH initial des solutions de NaCl noté pH_i a été ajusté dans l'intervalle [2-12], en utilisant des solutions diluées de HCl (0,1 M) et de NaOH (0,1M). Après 24 heures d'agitation mécanique à température ambiante, le pH final du surnageant est déterminé et noté pH_f. La courbe de l'équation $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ est tracée, avec $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$. Le point de charge zéro (PZC) est ainsi obtenu à partir de l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

II.6 Protocole Expérimental des Essais d'Adsorption

II.6.1 Préparation de la solution aqueuse du médicament " Méthylprednisolone"

Une solution mère de méthylprednisolone à (50 ppm) a été préparée par dissolution de (0,005 g) du composé dans une fiole jaugée de (100 mL) complétée à l'eau distillée. À partir de cette solution, une gamme de solutions filles a été obtenue par dilutions successives aux concentrations requises pour l'étude.

II.7 Procédure d'extraction

L'étude de l'élimination du médicament par extraction liquide-solide a été réalisée selon un protocole en mode discontinu (batch). Pour chaque essai, une masse précise de 10 mg de l'adsorbant (MMT-KSF/Amidon) a été mise en contact avec un volume de 10 mL d'une solution aqueuse du médicament, initialement fixée à une concentration de 20 mg/L (ppm). Le mélange, introduit dans des erlenmeyers, a été soumis à une agitation mécanique constante afin de favoriser les interactions entre les molécules de polluant et les sites actifs du matériau.

La figure II.7 ci-dessous représente un organigramme du procédé d'adsorption du médicament étudié sur la montmorillonite.

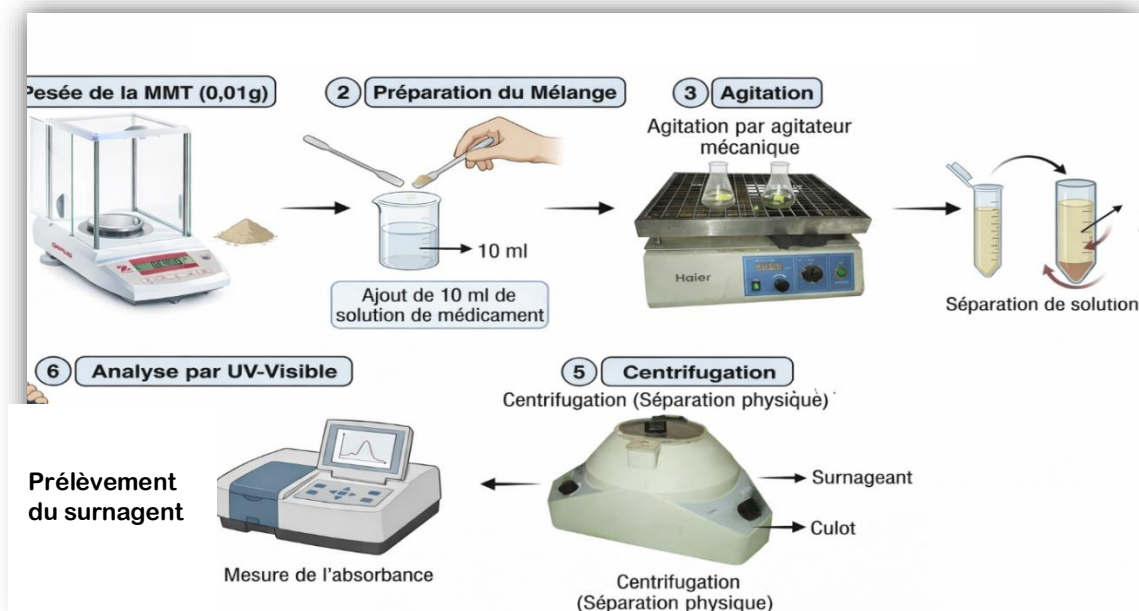


Figure II.7: Processus d'élimination du médicament Méthylprednisolone.

II.8 Etude paramétrique

II.8.1 Effet du temps de contact

L'étude cinétique de l'adsorption du médicament (MP) par la (MMT-KSF/Amidon) a été réalisée en mode discontinu (batch). Une masse de 10 mg (0,01 g) d'adsorbant a été mise en contact avec 10 mL d'une solution aqueuse du médicament, de concentration 20 ppm (mg/l), dans des erlenmeyers de 50 mL. Les mélanges ont été soumis à une agitation mécanique à vitesse constante 300 tpm à température ambiante. Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps allant de 2 à 180 minutes afin de suivre la cinétique d'adsorption. Après chaque temps de contact, les suspensions ont été centrifugées à vitesse 2000 tpm pour séparer

la phase solide pendant 5 min. La concentration résiduelle du médicament dans la solution a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible (SPECORD 210 plus). À la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}}=250\text{nm}$. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque temps (min).

II.8.2 Effet de pH du milieu

Le pH de la solution constitue un paramètre déterminant dans le processus d'adsorption, car il influence la charge de surface de l'adsorbant, en modifiant le degré de dissociation des groupes fonctionnels, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat. Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du médicament (MP) par la (MMT-KSF/Amidon), une masse de 0,01 g d'adsorbant a été mise en contact avec 10 mL d'une solution aqueuse du médicament de concentration initiale égale à 20 mg/L (ppm). Les expériences ont été réalisées pour différentes valeurs de pH de (2 à 12). L'ajustement du pH a été effectué à l'aide de solutions d'acide (HCl 0,01M) et de base (NaOH 0,01M)). Les mélanges ont ensuite été soumis à une agitation mécanique à vitesse 300tpm pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Après séparation de la phase solide par centrifugation à vitesse 2000 tpm, la concentration résiduelle du médicament dans le surnageant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}}=250\text{nm}$. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque valeurs de pH.

II.8.3 L'effet de la masse de la montmorillonite-KSF/Amidon

L'effet de la masse de la (MMT-KSF/Amidon) sur le processus d'adsorption a été réalisé en ajoutant des différentes masses de l'adsorbant allant de 0,001 g à 0,5g dans des erlenmeyers. Dans chaque erlenmeyer, on ajoute 10 ml de d'une solution aqueuse du médicament (MP) de concentration initiale égale à 20 mg/L (ppm) et sous une agitation mécanique pendant 120 min à vitesse 300tpm. Après l'extraction, les échantillons ont été séparés à l'aide d'une centrifugeuse à vitesse 2000 tpm pendant 5 min et la phase aqueuse a ensuite été analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda=250\text{ nm}$. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque valeur de masse.

II.8.4 L'effet de la concentration initiale de la phase aqueuse de médicament

L'effet de la concentration initiale de solution de médicament sur le processus d'adsorption a été réalisé en ajoutant une masse de (MMT-KSF/Amidon) (0,01 g) dans des erlenmeyers. Dans chaque erlenmeyer, on ajoute 10ml de solution de (MP) à différents concentrations (2 à 100 ppm) sous une agitation mécanique pendant 120 min à vitesse 300tpm. Après l'extraction, les échantillons ont été séparés à l'aide d'une centrifugeuse à vitesse 2000

tpm pendant 5 min et la phase aqueuse a ensuite été analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda=250$ nm. Le rendement d'extraction (R%) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque concentration.

II.8.5 L'effet de température

L'étude thermodynamique d'adsorption a été réalisée ajoutant une masse de (MMT-KSF/Amidon) (0,01 g) dans des erlenmeyers. Dans chaque erlenmeyer, on ajoute 10ml de solution de (MP) de concentration initiale égale à 20 mg/L (ppm). Ce mélange est ensuite placé dans un bain-marie contrôlé pour maintenir la température requise (20, 30, 40, 50, 60°C) pendant 120 min sous une agitation à vitesse 300tpm. Après l'extraction, les échantillons ont été séparés à l'aide d'une centrifugeuse à vitesse 2000 tpm pendant 5 min et la phase aqueuse a ensuite été analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda=250$ nm. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque concentration.

II.8.6 L'effet de la vitesse d'agitation

L'effet de vitesse d'agitation sur le processus d'adsorption a été réalisé en ajoutant de masse (MMT-KSF/Amidon) (0,01 g) dans une série erlenmeyers étiquetés. Dans chaque erlenmeyer, on ajoute 10ml de solution de (MP) de concentration initiale égale à 20 mg/L (ppm) sous une agitation mécanique pendant 120 min à vitesse différent de (50 à 300 tpm). Après l'extraction, les échantillons ont été séparés à l'aide d'une centrifugeuse à vitesse 2000 tpm pendant 5 min et la phase aqueuse a ensuite été analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda=250$ nm. Le rendement d'extraction (R, %) et la capacité d'adsorption (q, mg/g) sont calculés pour chaque vitesse.

II.9 Régénération

La régénération de l'adsorbant a été effectuée à plusieurs étapes est représentée comme suit pour étudier sa réutilisation :

II.9.1 L'adsorption

Une masse de (100mg) de montmorillonite KSF/Amidon est mélangée avec une solution de médicament volume de 100 ml de concentration initiale [MP]=20ppm. Le mélange est agité pendant 120min à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Après agitation, la phase solide est séparée par filtration, puis récupérée.

II.9.2 La désorption :

Le solide saturé est ensuite traité avec un volume approprié d'un agent désorbant (Ethanol). Le mélange est agité pendant un temps de 120min pour favoriser la désorption du médicament. Après séparation (MMT-KSF/Amidon) -MP/Ethanol, le matériau est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché à une température de 60°C°.

II.10 Ozonation catalytique

II.10.1 Préparation de Catalyseur à base de la Montmorillonite (MMT(KSF)-Cu)

La montmorillonite a été modifiée par voie d'échange cationique à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre pentahydraté. Dans un premier temps, 2,5 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée pour préparer la solution de Cu^{2+} . 5 g de montmorillonite ont ensuite été introduits dans cette solution et le mélange a été placé sous agitation constante, à température 40°C, durant 24 heures, de manière à favoriser la substitution des cations de l'argile par les ions Cu^{2+} . Le solide récupéré par filtration a été rincé à plusieurs reprises à l'eau distillée pour éliminer tout excès ionique non fixé. Le produit final a été séché à 60°C pendant 12 heures, puis finement broyé afin d'obtenir une poudre homogène prête à l'emploi [41].

II.10.2 Procédure de l'ozonation

II.10.2.1 Ozonation avec air ambiant source d'oxygène

Dans le cadre des essais d'ozonation couplée à l'adsorption, une solution de méthylprednisolone (MP) à 20 ppm a été préparée dans un erlenmeyer d'une capacité de 200 mL. Une masse de 1,125 g de montmorillonite modifiée au cuivre (MMT(KSF)-Cu) a été introduite dans cette solution, puis le mélange a été soumis à un flux d'ozone généré en continu, à différents intervalles de temps, afin d'évaluer l'évolution de la dégradation du médicament en fonction de la durée d'exposition.

La Figure II.8 présente le générateur d'ozone de laboratoire employé pour l'injection du gaz oxydant dans les solutions de médicaments lors des étapes de dégradation.

La Figure II.9 présentes le dégagement des bulles d'ozone(O_3) dans la solution lors du traitement par ozonation.



Figure II.8: Générateur d'ozone de laboratoire

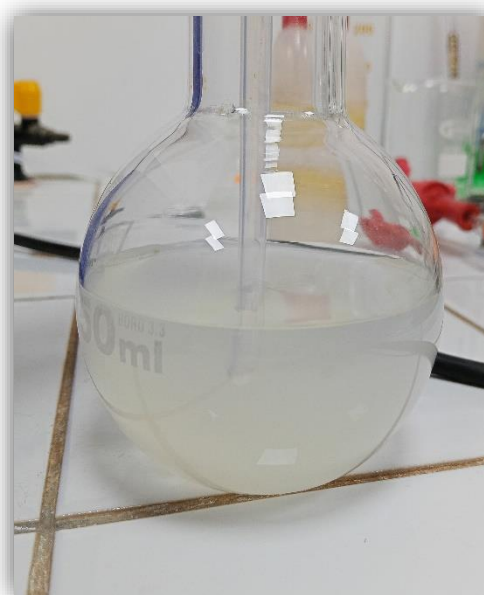


Figure II.9: Bulle d'O₃ dans la solution

CHAPITRE III : Partie résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude seront présentés les propriétés du matériau préparé ainsi que son efficacité dans le procédé d'adsorption de médicament méthylprednisolone et d'ozonation catalytique. Ce travail expérimental est constitué de trois parties :

- ❖ La première partie sera consacrée à la caractérisation de la bentonite utilisée, à travers diverses méthodes d'analyse.
- ❖ La deuxième partie portera sur l'étude préliminaire de sélection du composite adsorbant, ainsi que sur l'optimisation des différents facteurs qui influent sur le procédé d'adsorption de la méthylprednisolone.
- ❖ Pour conclure, la troisième partie sera dédiée à l'étude de l'ozonation catalytique, afin d'évaluer l'efficacité du matériau élaboré dans la dégradation du polluant étudié et d'analyser les performances du procédé.

III.2 Caractérisation de la bentonite

Pour interpréter les performances de la montmorillonite KSF vis-à-vis de la Méthylprednisolone, il est indispensable de définir d'abord ses caractéristiques intrinsèques, telles que sa structure lamellaire et sa capacité d'échange, l'identification et la caractérisation de l'adsorbant ont été réalisées par :

III.2.1 Analyse FTIR de la montmorillonite KSF et de ses dérivés modifiés

III.2.1.1 Spectre FTIR de la montmorillonite KSF/amidon :

La **Figure III.1** expose les spectres comparatifs de la montmorillonite KSF brute et de sa forme modifiée KSF/amidon.

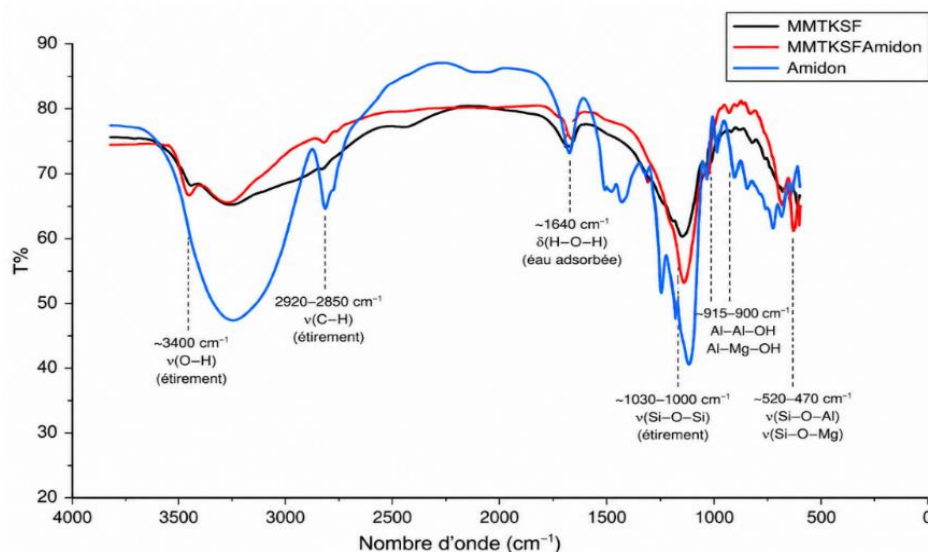


Figure III. 1: Les Spectres FTIR de la montmorillonite KSF et KSF/Amidon

Les spectres FTIR de la montmorillonite KSF (MMTKSF), de l'amidon et du composite MMTKSF/Amidon présentent les bandes caractéristiques des deux matériaux. La large bande observée entre 3600 et 3200 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (O-H). Les bandes situées vers 2920–2850 cm^{-1} , plus marquées pour l'amidon et le composite, correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. La bande autour de 1640 cm^{-1} est associée à la déformation des molécules d'eau adsorbées. La bande intense située entre 1030 et 1000 cm^{-1} est caractéristique des vibrations Si-O-Si de la structure argileuse de la montmorillonite. Les légers déplacements et variations d'intensité observés dans le composite MMTKSF/Amidon confirment l'interaction entre les chaînes d'amidon et les sites actifs de la montmorillonite, indiquant la formation réussie du matériau composite.

III.2.1.2 Spectre FTIR de la montmorillonite KSF et KSF-Cu :

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée afin d'identifier les groupements fonctionnels présents à la surface des matériaux. La **Figure III.2** expose les spectres comparatifs de la montmorillonite KSF brute et de sa forme modifiée KSF-Cu.

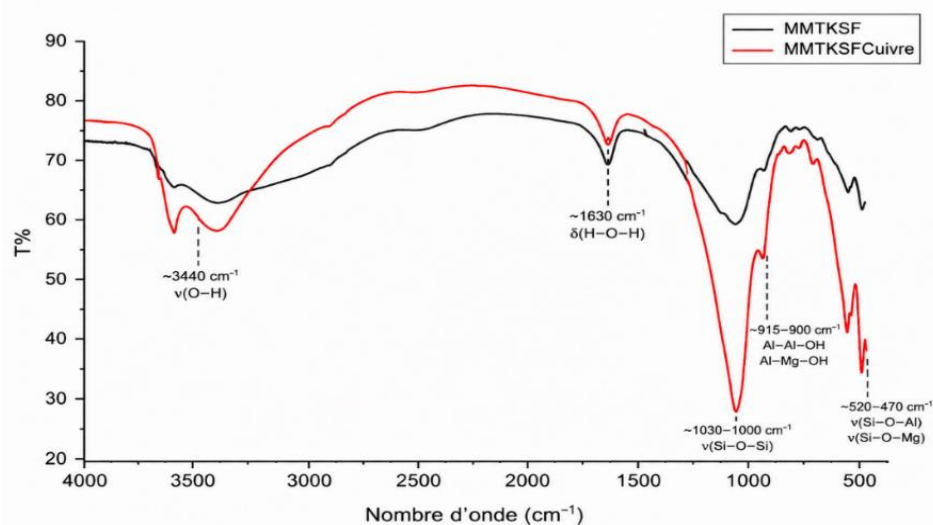


Figure III. 2: Les spectres FTIR de la montmorillonite KSF et KSF-Cu

Le spectre FTIR de la montmorillonite KSF montre les bandes caractéristiques des argiles à type smectite. Une large bande observée aux alentours de 3400–3600 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) provenant de l'eau adsorbée et des hydroxyles structuraux de l'argile. Vers 1630 cm⁻¹, la bande correspond à la vibration de déformation (δ H–O–H) des molécules d'eau adsorbées. Par ailleurs L'intense bande localisée aux alentours de 1000–1030 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation Si–O–Si de la structure tétraédrique de la montmorillonite. Les bandes relevées dans la région 500–800 cm⁻¹ correspondent aux vibrations Al–O–Si, Si–O et Al–OH [42].

III.2.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB/EDX)

Les caractéristiques de morphologie et de distribution en taille de la montmorillonite-KSF et la montmorillonite-KSF/Amidon, MMT-KSF/Cu ont été analysées par MEB et sont illustrées dans la **figure III.3** :

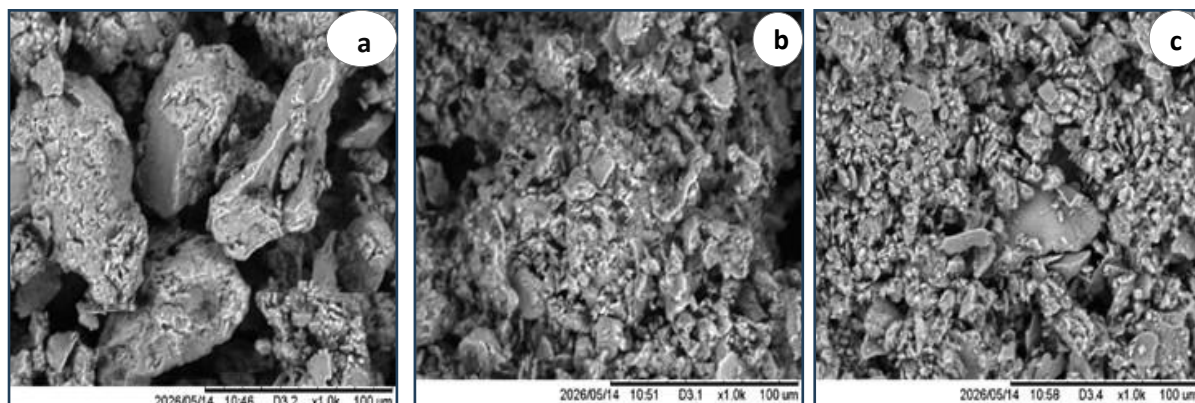


Figure III. 3: Images MEB de MMT-KSF (a), de l'adsorbant MMT_KSF/amidon (b) et de MTT-KSF/Cu(c).

L'image MEB de la montmorillonite KSF(a) montre une structure hétérogène formée d'agrégats irréguliers et de particules feuilletées typiques des argiles de type montmorillonite. Cette texture poreuse favorise généralement les phénomènes d'adsorption par sa grande surface spécifique. Les particules observées présentent une répartition non homogène et une tendance à l'agglomération, phénomène fréquent pour les matériaux argileux activés. La forme observée confirme le caractère granulaire et feuilleté de la KSF [43]. Après incorporation de l'amidon, la morphologie de la surface varie de façon importante. L'image MEB du composite Après imprégnation par le cuivre, des modifications morphologiques importantes apparaissent. L'image du matériau KSF–Cu(c) montre une surface plus homogène que celle de la KSF brute. Les particules semblent davantage agglomérées et les espaces poreux deviennent moins visibles.

III.2.3 Le point de charge zéro (pH pzc)

C'est un paramètre clé pour expliciter les mécanismes d'adsorption que le point de charge zéro (pHpzc), puisque ce dernier caractérise l'état de charge de la surface du matériau adsorbant. À ce pH, les charges positives et négatives à la surface sont égales, ce qui correspond à une surface globalement neutre. Le pHpzc permet donc de prédire le comportement électrostatique du matériau par rapport aux espèces en solution. En dessous de cette valeur, la surface se protonne et s'adsorbe aussi avec une charge positive, favorisant l'adsorption des espèces ioniques.

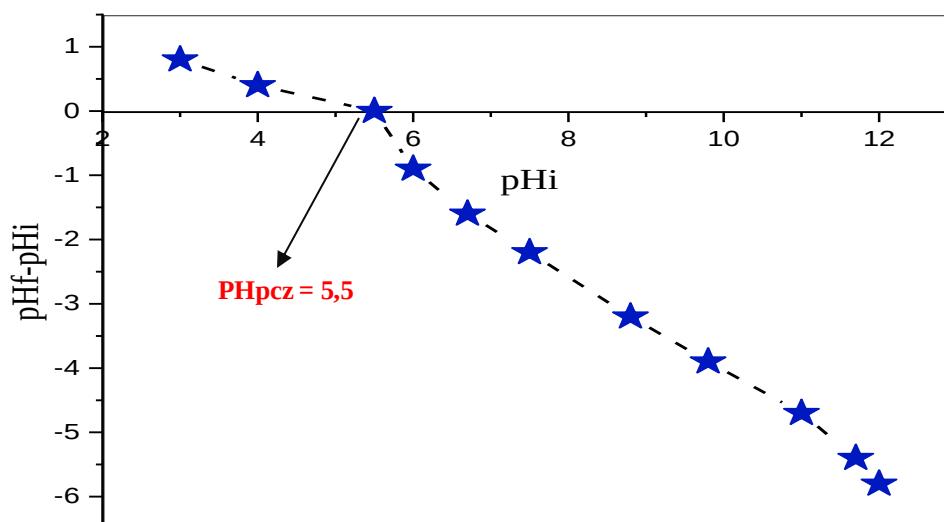


Figure III. 4: Détermination du point de charge nulle (pHpzc) de la (MMT-KSF/Amidon).

D'après les résultats affichés en **Figure III.4**, le point de charge nul du composite MMT(KSF)/Amidon est évalué à $5,5 \pm 0,1$ environ. Cette élévation du pHpzc par rapport à la montmorillonite KSF non modifiée s'explique alors par la présence des groupements hydroxyles (-OH) occasionnés par l'amidon qui modifie la chimie de surface et par conséquent son caractère acide.

À des valeurs de pH inférieures à 5,5, les ΔpH demeurent des valeurs positives, ceci annonce une surface du composite principalement chargée positivement. Cette condition favorise donc l'attraction électrostatique des espèces anioniques. Au contraire, pour les pH supérieurs à 5,5, ΔpH devient négatif montrant une surface globalement négative, propice à l'adsorption des espèces cationiques.

III.3 Étude préliminaire

Une première étude a été effectuée dans le but de caractériser les propriétés adsorbantes de la montmorillonite KSF pure et de la composite montmorillonite KSF/amidon vis-à-vis de la méthylprednisolone (MP) en solution aqueuse. L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet de l'incorporation de l'amidon sur la montmorillonite et de mettre en évidence le rôle de la matrice hybride formée entre les deux matériaux. Des tests cinétiques d'adsorption ont ainsi été réalisés dans un temps (de contact) s'étalant de 2 à 180 min sous l'effet d'une solution de méthylprednisolone avec une concentration initiale égale à 20 ppm, en utilisant une masse d'adsorbant de 10 mg. À la fin de chaque temps de contact, les solutions ont été analysées

pour déterminer la capacité d'adsorption $q(t)$ des matériaux étudiés.

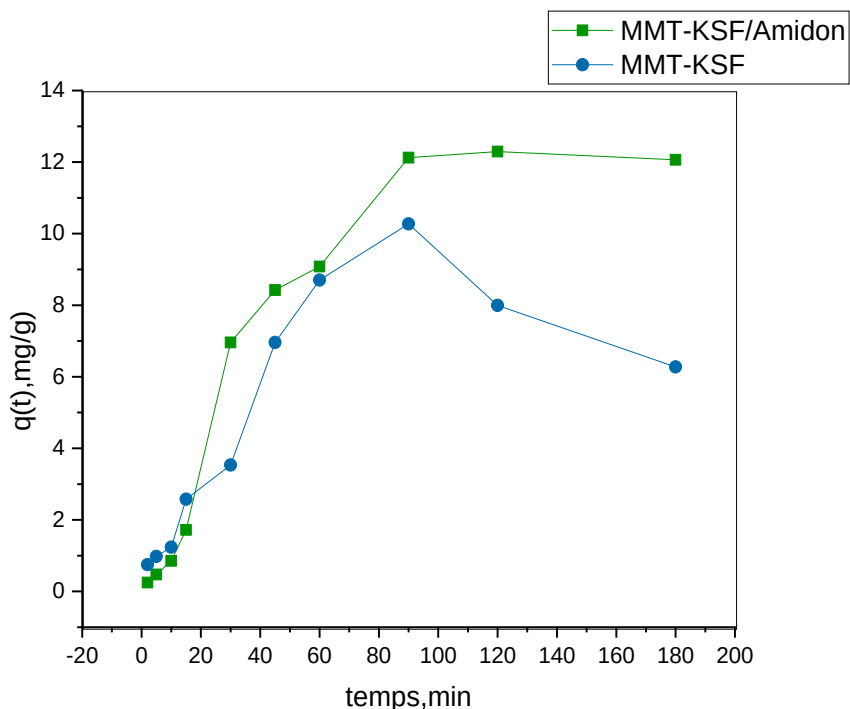


Figure III. 5: l'évolution de la capacité d'adsorption de la montmorillonite KSF et du composite Montmorillonite KSF/Amidon en fonction du temps de contact.

Pour la montmorillonite KSF seule, la capacité d'adsorption croît lentement jusqu'à atteindre une valeur maximale, légèrement inférieure à 10 mg/g, après environ 90 min de contact. Ce comportement montre la propagation des molécules du médicament vers les pores et les espaces interfoliaires de l'argile. La structure feuilletée de la montmorillonite ainsi que sa grande surface spécifique sont à l'origine du phénomène d'adsorption. Cependant, après 90 min, on observe une légère diminution de la capacité d'adsorption. Cette décroissance résulte de la saturation progressive des sites actifs, d'une désorption partielle des molécules adsorbées ou de l'établissement d'un équilibre adsorption/désorption au sein du système. Au contraire le composite Montmorillonite KSF/Amidon offre une capacité d'adsorption supérieure et surtout plus stable dans le temps. La capacité maximale est d'environ 12 mg/g et reste pratiquement constante jusqu'à la fin de l'expérience. Ce comportement illustre parfaitement l'effet favorable de l'incorporation de l'amidon dans la structure de la montmorillonite.

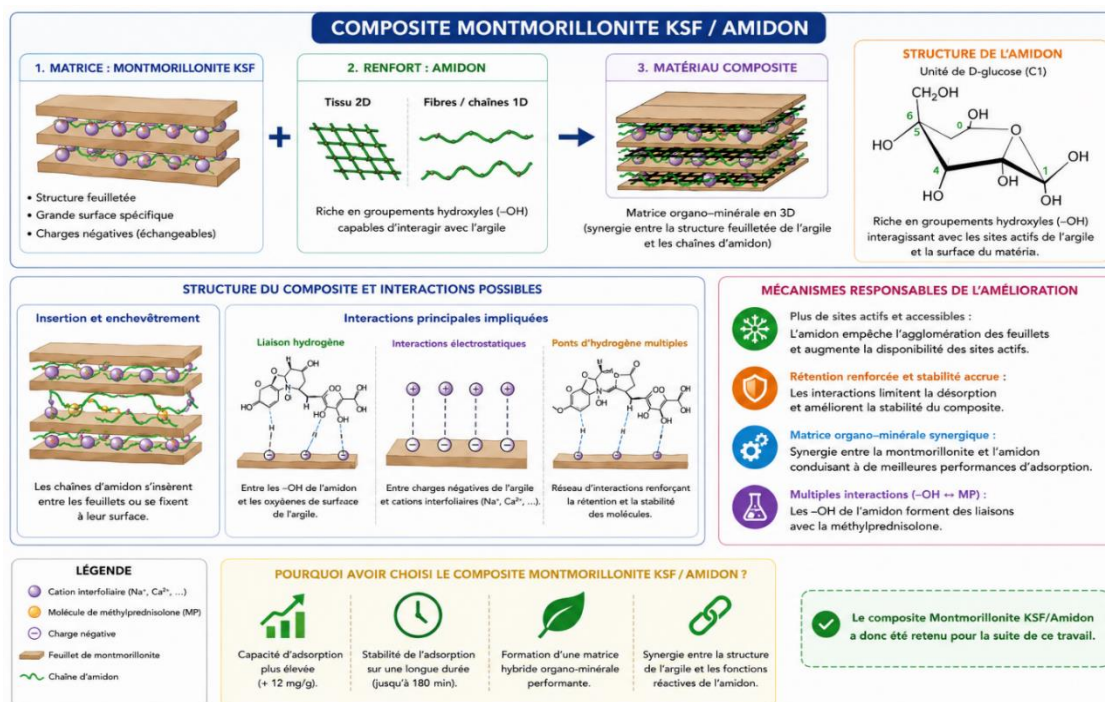


Figure III. 6: Mécanisme de formation de la composite montmorillonite KSF/Amidon.

III.4 Étude de l'adsorption

III.4.1 Effet du temps de contact

On nomme adsorption le transfert progressif des molécules d'un soluté de la phase liquide vers la surface d'un matériau solide adsorbant [44]. Le temps de contact est un paramètre important car il permet d'évaluer la vitesse d'adsorption et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

$$\text{Adsorption} \rightleftharpoons \text{désorption}$$

Cette étude a permis d'évaluer l'effet du temps de contact sur l'adsorption de la méthylprednisolone (MP) par le composite Montmorillonite KSF/Amidon. Les études d'adsorption cinétique ont été conduites de travail en faisant varier le temps de contact entre 2 et 180 min, à une concentration initiale de 20 ppm et à une quantité d'adsorbant de 10 mg. Après chaque période de contact, on a déterminé la capacité d'adsorption $q(t)$ du composite. Les résultats obtenus dans la **figure III.7** montrent l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact.

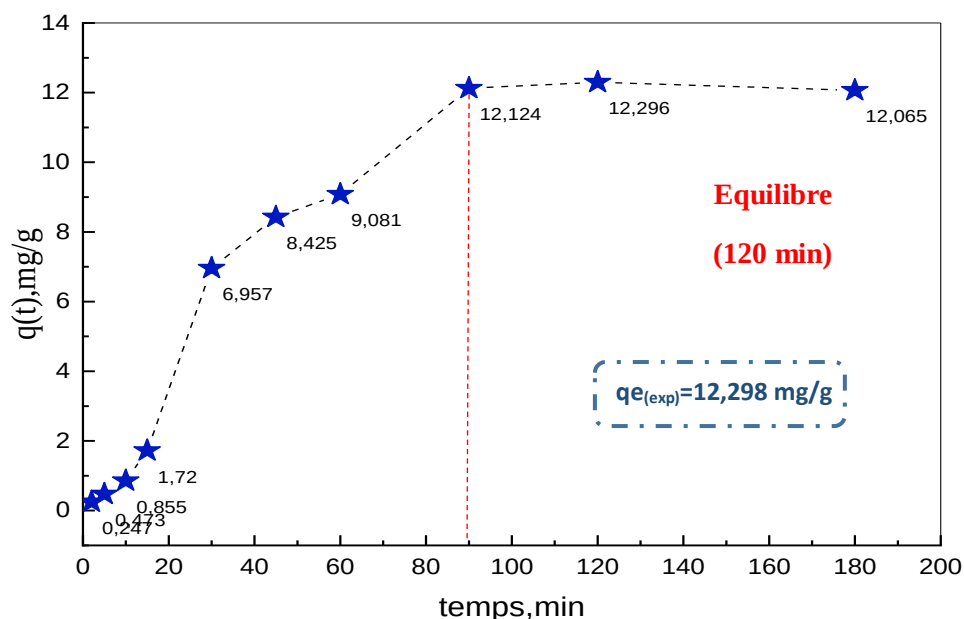


Figure III. 7: Effet du temps de contact sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) par la Montmorillonite KSF/Am, $[MP]_{initial} = 20 \text{ ppm}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$, $pH_i = 8,24$, $T = 20^\circ \text{C}$, $\phi = 300 \text{ tr/min}$.

La courbe cinétique peut être décomposée en trois paliers, comme la **Figure III.7** montre :

- **Le 1er palier, Intervalle de $t = 2$ à $t = 15 \text{ min}$** : Au début du processus, on observe une légère augmentation de la vitesse de l'extraction, la quantité adsorbée passe de $0,247 \text{ mg/g}$ à 2 min à $1,720 \text{ mg/g}$ à 15 min . Cette évolution lente s'explique par le fait que la molécule de méthylprednisolone est encore dispersée dans la solution. Elles doivent d'abord migrer vers la surface externe des particules de MMT-KSF/Am. sites actifs à la surface de l'adsorbant.
- ❖ **Le 2ème palier, Intervalle de $t = 30$ à $t = 90 \text{ min}$** : Dans cette zone, l'adsorption augmente de manière marquée, avec une évaluation de la quantité adsorbée de $6,957 \text{ mg/g}$ à 30 min à $12,124 \text{ mg/g}$ à 90 min , Cette étape correspond la phase la plus importante de l'adsorption. Elle se caractérise par une migration massive des molécules de méthylprednisolone (MP) vers la surface de la montmorillonite KSF /Am, suivie d'une occupation immédiate des sites actifs disponibles. Plusieurs types des liaisons hydrogène entre les groupes $-\text{OH}$ de la méthylprednisolone et les groupes hydroxyles de la montmorillonite-KSF/Am [45].
- ❖ **Le 3ème palier, Intervalle de $t = 120$ à $t = 180 \text{ min}$** : Le système

d'adsorption atteint son équilibre dynamique maximal, avec une capacité $q_e=12,296$ mg/g à 120 min, indiquant que la majorité des sites actifs de la montmorillonite-KSF/Am sont occupés. Au-delà de ce temps, l'évolution de $q(t)$ devient quasi stationnaire, avec une légère diminution à 180 min $q_t=12,065$ mg/g.

Le temps optimal d'adsorption est donc de 120 min, permettant d'atteindre une capacité maximale de $q(t)=12,129$ mg/g.

III.4.2 Etude cinétique :

La vitesse d'adsorption et le temps de contact, inversement proportionnels à la réaction, sont des paramètres déterminants de son efficacité. Pour élucider la cinétique de l'adsorption du méthylprednisolone (MP) sur la montmorillonite KSF/Am, trois modèles cinétiques ont été appliqués : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

III.4.2.1 Modèle de pseudo premier ordre :

Le modèle pseudo-premier ordre est exprimé par l'équation suivant :

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Où :

- q_e : capacité à l'équilibre (mg/g)
- $q(t)$: capacité au temps t
- K_1 : constante cinétique du premier ordre (min^{-1})

L'exploitation graphique de la droite $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, présentée sur **la figure III.8**, a permis de calculer les paramètres caractéristiques du modèle de pseudo-premier ordre :

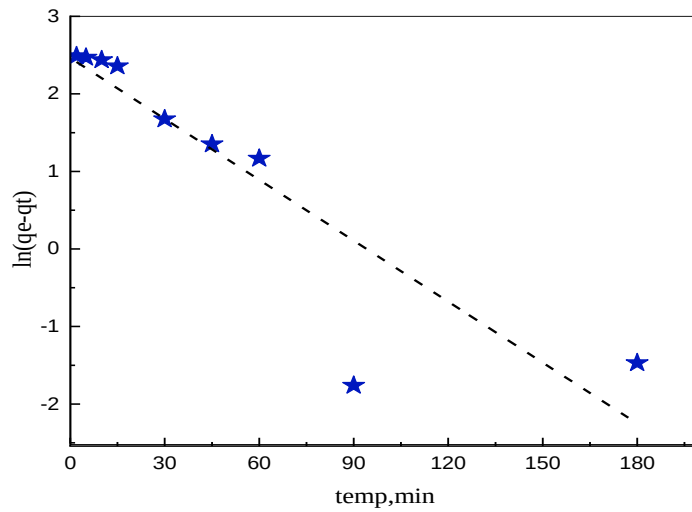


Figure III. 8: Modèle cinétique de « pseudo premier ordre », appliqué à l'adsorption de méthylprednisolone (MP) sur la MMT- KSF/Am, [MP] initial= 20ppm, m = 0,01 g, V = 10mL, pHi=8,24, T = 20°C, ϕ = 300 tr/min.

III.4.2.2 Modèle pseudo-deuxième ordre

L'équation du modèle de pseudo-second ordre est exprimée par l'équation suivant :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Où : K_2 , q_e , $q(t)$ sont respectivement : la constante de vitesse, la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), et la capacité d'adsorption au temps (t) (mg/g).

La constante de vitesse de second ordre (K_2) est déterminée graphiquement à partir de la pente de la droite représentant l'évolution de $t/q(t)$ en fonction du temps (t), comme illustré sur la **figure III.9** :

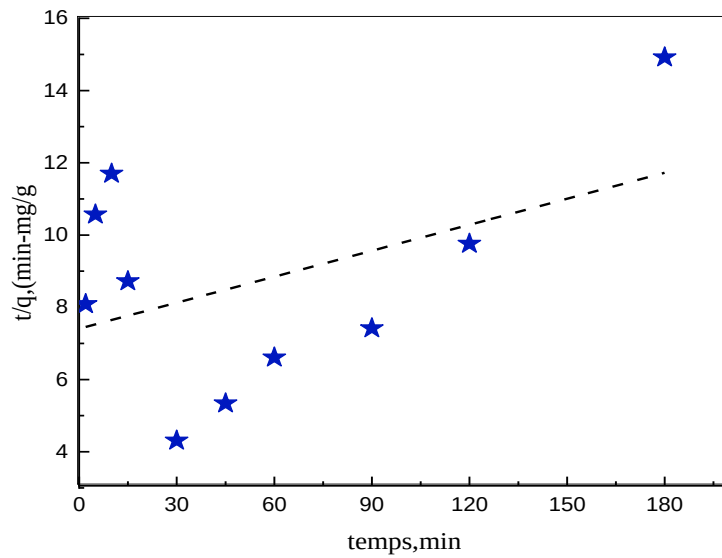


Figure III. 9: Modèle cinétique de « pseudo-deuxième ordre », appliqué à l'adsorption de méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am, [MP] initial= 20ppm, m = 0,01 g, V = 10mL, pH=8,24, T = 20°C, $\phi = 300$.

III.4.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle simple de diffusion intraparticulaire proposé par Morris et Weber a la formule suivante :

$$qt = k_3 \frac{1}{t^2} + C \quad (3)$$

$$qt = f(\sqrt{t}) \quad (4)$$

Où :

t : temps (min)

qt : la capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

K_3 : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g⁻¹.mn^{-1/2}).

Chapitre III : Partie résultat et discussions

La constante de vitesse de diffusion (K_3) est déterminée graphiquement à partir de la pente de la droite représentant l'évolution de $q(t)$ en fonction du temps ($\sqrt{t}$), comme illustré sur la **figure III.10** :

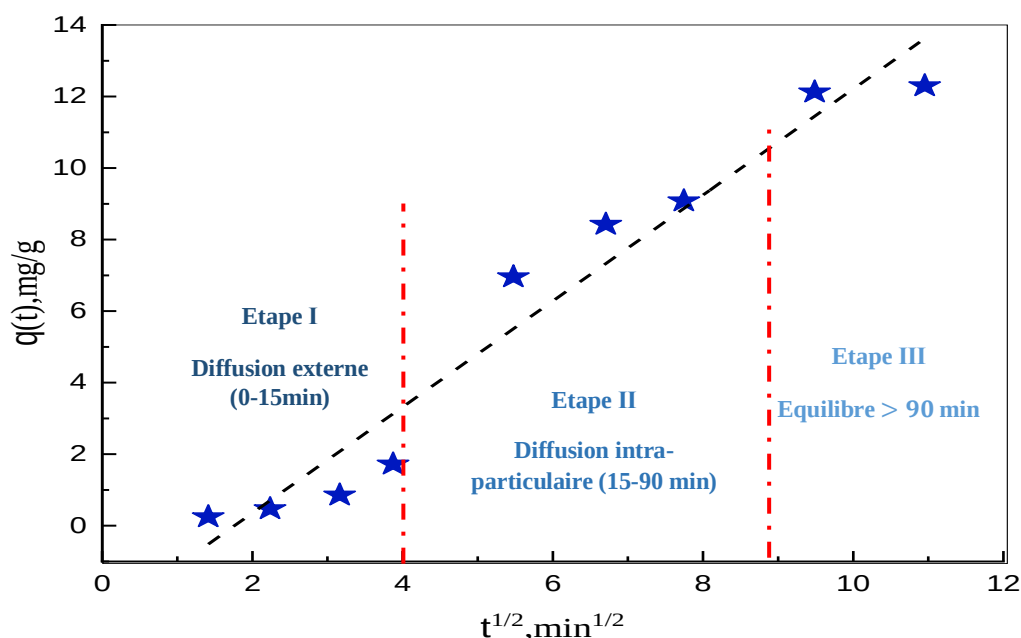


Figure III. 10: Modèle cinétique de « diffusion intra-particulaire », appliqué à l'adsorption de méthylprednisolone (MP) sur la MMT- KSF/Am, [MP] initial= 20ppm, $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $pH_i = 8,24$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 300$ tr/min.

Les paramètres obtenus via les différents modèles cinétiques sont regroupés dans le **tableau III.1** :

Tableau III. 1: Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption de méthylprednisolone (MP).

Modelés	Pseudo premier ordre	Pseudo-deuxième ordre	Diffusion intra-particulaire
Equations	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{t}{q_e}$	$q(t) = k_3 \cdot t^{1/2}$
	$K_1 = 0.0262 \text{ min}^{-1}$	$K_2 = 8 \times 10^{-5}$	$K_3 = 1,341 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$
	$q_{\text{(cal)}} = 11.73 \text{ mg/g}$	$q_{\text{(cal)}} = 41.7 \text{ mg/g}$	
	$q_{\text{(exp)}} = 12.296 \text{ mg/g}$	$q_{\text{(exp)}} = 12.296 \text{ mg/g}$	$C = -1.465$
	$R^2 = 0.805$	$R^2 = 0.198$	$R^2 = 0.895$

L'étude cinétique de l'adsorption de la méthylprednisolone (MP) sur la montmorillonite (MTT-KSF/Am) montre que le modèle pseudo-premier ordre présente un ajustement

moyen ($R^2 = 0,805$), indiquant que la vitesse dépend partiellement des sites actifs disponibles, surtout au début du processus. En revanche, le modèle pseudo-deuxième ordre donne un très mauvais ajustement ($R^2 = 0,198$) avec une valeur théorique de q_e très éloignée de la valeur expérimentale, ce qui exclut une chimisorption dominante. Le modèle de diffusion intra-particulaire présente le meilleur coefficient de corrélation ($R^2 = 0,895$), ce qui indique que la cinétique d'adsorption est principalement contrôlée par la diffusion des molécules à l'intérieur des pores de la montmorillonite.

III.4.3 Effet de pH du milieu

Le pH initial de la solution constitue un paramètre fondamental dans l'étude des phénomènes d'adsorption, exerçant une influence déterminante tant sur la structure et l'état ionique de l'analyte que sur la charge superficielle et la fonctionnalité de l'adsorbant. Ainsi, l'analyse de l'effet du pH permet de mieux comprendre les mécanismes impliqués et d'identifier les conditions optimales favorisant l'adsorption.

La figure III.11 ci-dessous représente la variation de la capacité d'adsorption ($q(t)$) de la méthylprednisolone (MP) par la MMT-KSF/Amidon en fonction du pH initial de la solution

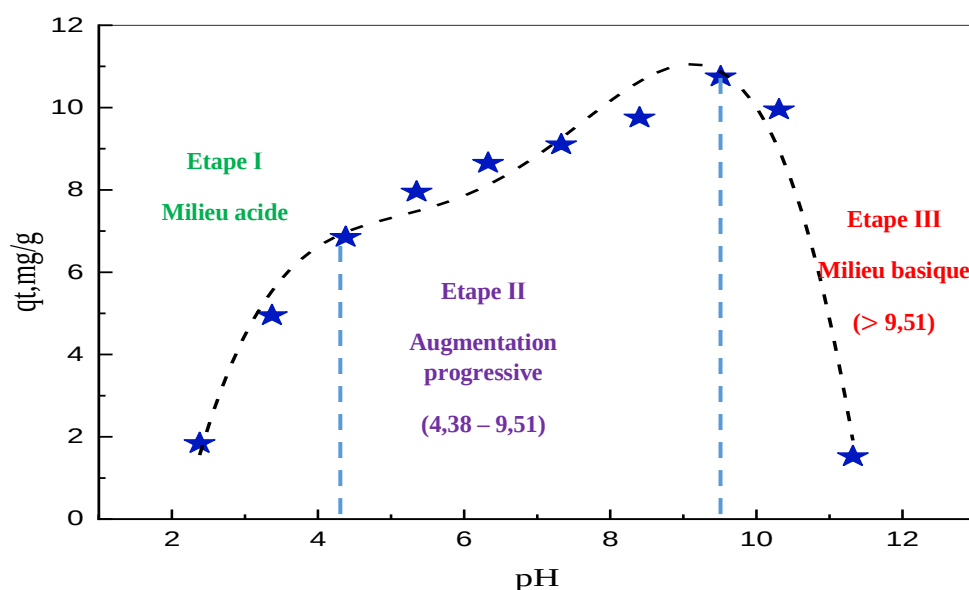


Figure III. 11: Effet du pH sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am, $[MP]_{initial} = 20 \text{ ppm}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 10 \text{ mL}$, $pH_i = 8,24$, $T = 20^\circ \text{C}$, $\phi = 300 \text{ tr/min}$.

Afin d'expliquer l'effet du pH sur le processus d'adsorption du méthylprednisolone (MP) sur la Montmorillonite KSF/Am, on note que le point du charge zéro PCZ de (MMT-KSF/Amidon) a été déterminé à $5,5 \pm 0,1$.

Donc, on peut conclure que :

- En milieu très acide, $\text{pH} = (2,38-4,38) \leq \text{pH}_{\text{PCZ}}$, dans cette gamme de pH, la capacité d'adsorption est faible (1,84 à 6,85 mg/g), cela explique principalement par la forte concentration en ions H^+ qui entre en compétition avec les molécules de méthylprednisolone pour les sites actifs de la montmorillonite.
- Zone intermédiaire à légèrement basique $\text{pH} = (4,38 \text{ à } 9,51)$, la capacité d'adsorption s'améliore progressivement pour atteindre une valeur maximale de 10,75 mg/g à $\text{pH} = 9,51$.
- pH fortement basique ($\text{pH} > 9,51$), la capacité d'adsorption diminue fortement jusqu'à 1,52 mg/g à $\text{pH} = 11,32$, due à la la compétition des ions OH^- avec les molécules adsorbées, une possible dégradation ou hydrolyse partielle du médicament, ainsi qu'une altération des sites actifs de la surface de la montmorillonite en milieu fortement alcalin.

III.4.4 Effet de masse

La figure III.12 Présente l'effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la montmorillonite KSF. Le processus de l'adsorption a été réalisé en faisant varier la quantité initiale de l'adsorbant dans la zone : 1 à 50 mg de montmorillonite KSF/Amidon à une température ambiante (20°C), en utilisant un volume total de 10mL de solution de méthylprednisolone sous agitation mécanique (300 tr/min), avec une concentration du (MP) constante en solution à 20 ppm, pendant un temps de contact de 120 min.

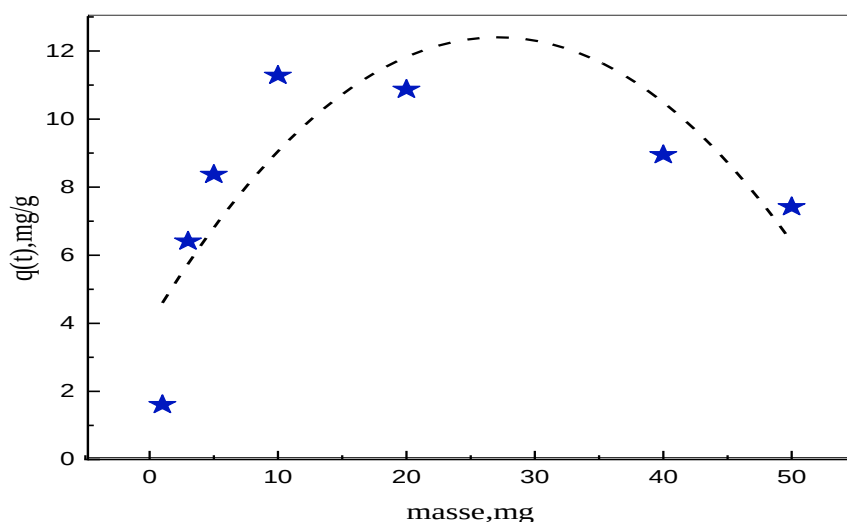


Figure III. 12: Effet de masse sur l'adsorption du methylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am, $[\text{MP}]_{\text{initial}} = 20\text{ppm}$, $\text{pH} = 8,24$, $V = 10\text{mL}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 300 \text{ tr/min}$

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption q_t augmente progressivement de : 1,61 mg/g pour une masse de 1 mg jusqu'à atteindre une capacité maximale de 11,28 mg/g pour une masse de 10 mg de montmorillonite KSF/Am. Cette augmentation initiale est attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant. En effet, lorsque la masse de la montmorillonite-KSF/Am augmente, la surface spécifique disponible devient plus importante, favorisant ainsi davantage l'interaction entre les molécules de méthylprednisolone et les groupements actifs présents à la surface de l'argile. La première région observée entre 1 et 5 mg correspond à une phase où la quantité d'adsorbant reste insuffisante pour adsorber efficacement l'ensemble des molécules présentes dans la solution.

Entre 5 et 10 mg, une augmentation rapide de la capacité d'adsorption est observée. Cette zone représente la région optimale où le rapport entre la concentration du polluant et le nombre de sites actifs devient favorable. La capacité maximale obtenue à 10 mg montre que cette masse constitue la quantité optimale de montmorillonite KSF/Am pour les expériences ultérieures. Au-delà de cette valeur, une diminution progressive de la capacité d'adsorption est observée 10,87 mg/g à 20 mg, 8,95 mg/g à 40 mg, 7,42 mg/g à 50 mg. Cette diminution peut être expliquée par plusieurs phénomènes :

- **Agrégation des particules** : L'augmentation excessive de la masse adsorbant favorise l'agglomération des particules d'argile, réduisant ainsi la surface active réellement accessible.
- **Chevauchement des sites actifs** : L'excès de particules peut entraîner un recouvrement partiel des sites d'adsorption.
- **Saturation de la concentration initiale** : La concentration du méthylprednisolone devient insuffisante face au grand nombre de sites disponibles.
- **Limitation du transfert de matière** : L'augmentation de la quantité solide peut ralentir la diffusion des molécules dans le milieu réactionnel.

III.4.5 Effet de concentration

L'effet de la concentration initiale du MP sur la montmorillonite (KSF) a été étudié en faisant varier la concentration initiale en méthylprednisolone MP entre de 2 à 100 mg/L, en laissant les autres paramètres fixes à savoir : la masse de la MMT-KSF/Amidon = 0,01g, le temps de contact = 120 min, pH = 8,24 et la vitesse d'agitation = 300 tpm.

La figure III.13 présente la variation de la capacité de sorption du méthylprednisolone (MP) en fonction de sa concentration initiale, sur la MMT-KSF/Amidon.

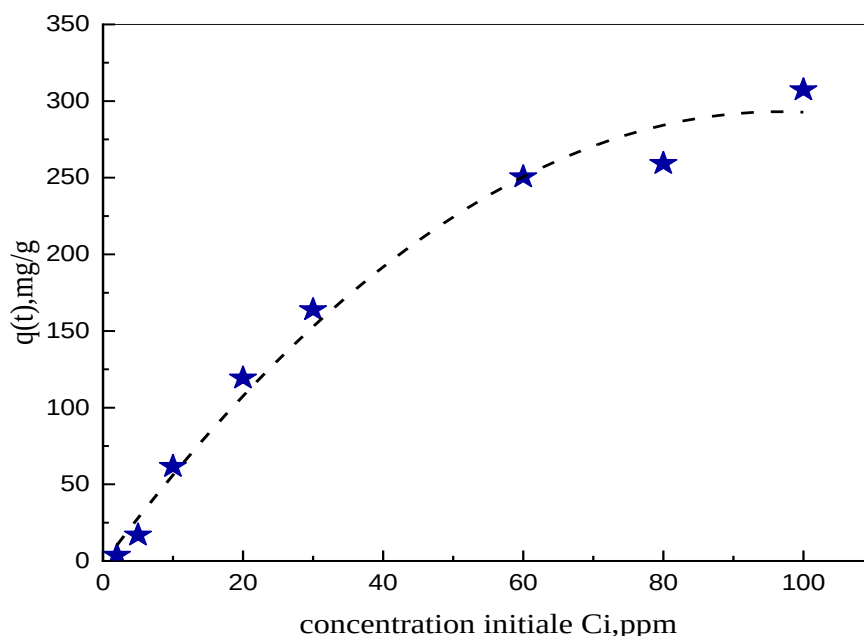


Figure III. 13: Effet de concentration initiale de (MP) sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am, $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $pH_i = 8,24$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\phi = 300$ tr/min

La figure III.13, montre l'effet de la concentration initiale de la méthylprednisolone (MP) sur sa capacité d'adsorption par la montmorillonite –KSF/Amidon. On observe que la quantité adsorbée $q(t)$ augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale C_i .

- **Étape 1 : faibles concentrations, 2–10 ppm :** À faible concentration, le nombre de molécules de méthylprednisolone dans la solution est limité. La probabilité de contact entre les molécules du médicament et les sites actifs de la montmorillonite KSF/Am est donc faible. La capacité passe de 3,69 mg/g à 61,61 mg/g. Cette augmentation montre que les sites actifs commencent à être occupés progressivement.
- **Étape 2 : concentrations intermédiaires, 10–30 ppm :** Dans cette zone, la capacité augmente rapidement de 61,6 mg/g à 163,86 mg/g. Cette augmentation est due à une force motrice plus importante du transfert de matière. Le gradient de concentration entre la solution et la surface de l'adsorbant devient plus élevé, ce qui favorise la diffusion de

la méthylprednisolone vers la surface et les pores de la montmorillonite.

- **Étape 3 : fortes concentrations, 60–100 ppm** : À forte concentration, q_t continue d'augmenter de 250,56 mg/g à 307,30 mg/g. Cependant, l'augmentation devient moins régulière, ce qui indique une approche progressive de la saturation des sites actifs. Les sites les plus accessibles et les plus énergétiques sont occupés en premier, puis les molécules restantes doivent diffuser vers des sites moins accessibles.

III.4.6 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption telle que l'isotherme de Langmuir, Freunlich, Temkin..., permet de définir les propriétés d'interaction des molécules adsorbées avec la surface d'adsorbant. Pour déterminer le modèle qui représente notre système, nous avons expérimenté avec les modèles suivants : Langmuir, Le modèle de Freundlich et celui de Temkin.

III.4.6.1 Modèle de Langmuir

Le model de Langmuir est décrit mathématiquement par l'équation suivant :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

q_e : C'est la capacité d'adsorption maximale sur un monocouche (mg/g).

C_e : est la concentration d'équilibre du soluté (mg/L).

q_m est la capacité d'adsorption du monocouche (mg/g), et K_L est la constante de Langmuir liée à l'énergie et à l'affinité de sites de liaison d'adsorption (L/mg).

La valeur maximale d'adsorption q_m et les constants K_L sont déterminées graphiquement en traçons le rapport C_e/q_e en fonction de C_e .

La modélisation des résultats expérimentaux par l'équation de Langmuir est présentée sur la figure III.14.

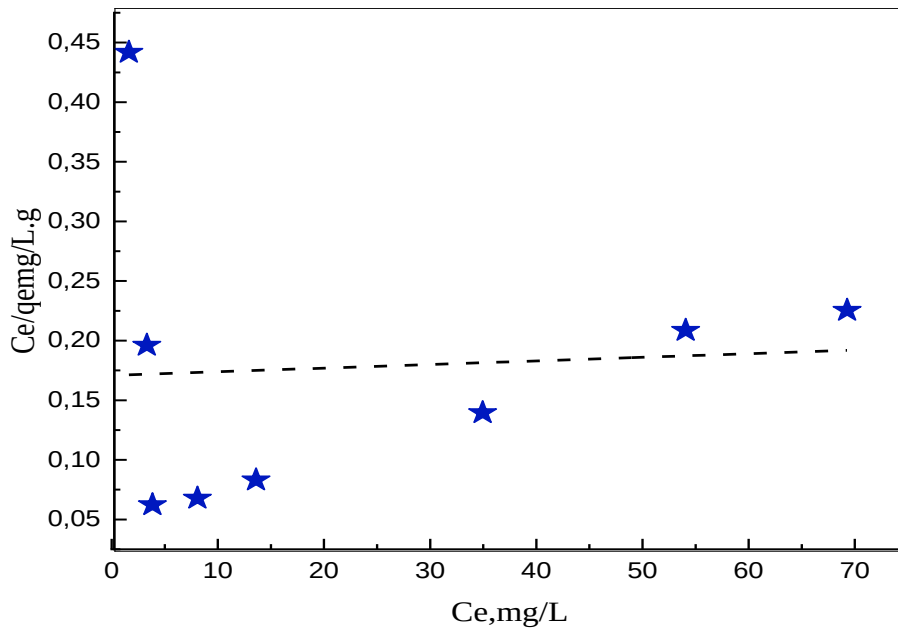


Figure III. 14: Isotherme de Langmuir linéaire pour l'extraction du du méthylprdnisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am, m = 0,01 g, V = 10mL, pHi=8,24, T = 20°C, $\phi = 300\text{tr/min}$

III.4.6.2 L'isotherme de Freundlich

Le model de Frenudlich est décrit mathématiquement par l'équation suivant :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (6)$$

Avec : **q_e**: C'est la capacité d'adsorption maximale sur un monocouche (mg/g).

C_e : est la concentration d'équilibre du soluté (mg/L).

K_f: est la constante ou le maximum de Freundlich capacité d'absorption (L/mg).

1/n_f : constantes tenant compte la capacité d'adsorption. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

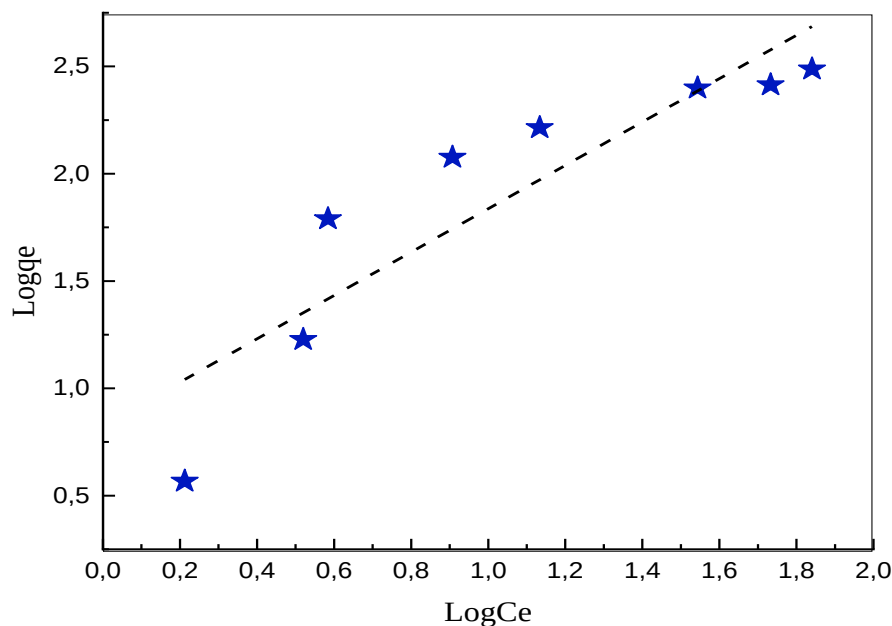


Figure III. 15: Isotherme de Freundlich pour l'extraction du du methylprdnisolone (MP) sur la MMT-KS/Am, m = 0,01 g, V = 10mL, pH_i=8,24, T = 20°C, ϕ = 300tr/min.

III.4.6.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin repose sur l'idée que l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat n'est pas constante : la chaleur d'adsorption diminue de façon linéaire à mesure que la surface se recouvre de molécules. Cette relation est exprimée par la forme linéarisée suivante (7) :

$$q_e = B \ln(C_e) + B \ln(K_T) \quad (7)$$

Dans cette équation :

- K_T (L/g) représente la constante d'équilibre associée à l'énergie de liaison maximale.
- B est une constante liée à la chaleur d'adsorption. Elle se calcule par la relation $B = \frac{RT}{bt}$, où R est la constante des gaz parfaits (8,3145 J/.mol.K), T la température absolue (K) et $1/b_T$ le potentiel d'adsorption du matériau.

En pratique, ces différents paramètres sont extraits graphiquement en traçant la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction du logarithme népérien de la concentration résiduelle ($\ln C_e$) qui présente dans la **figure III.16**.

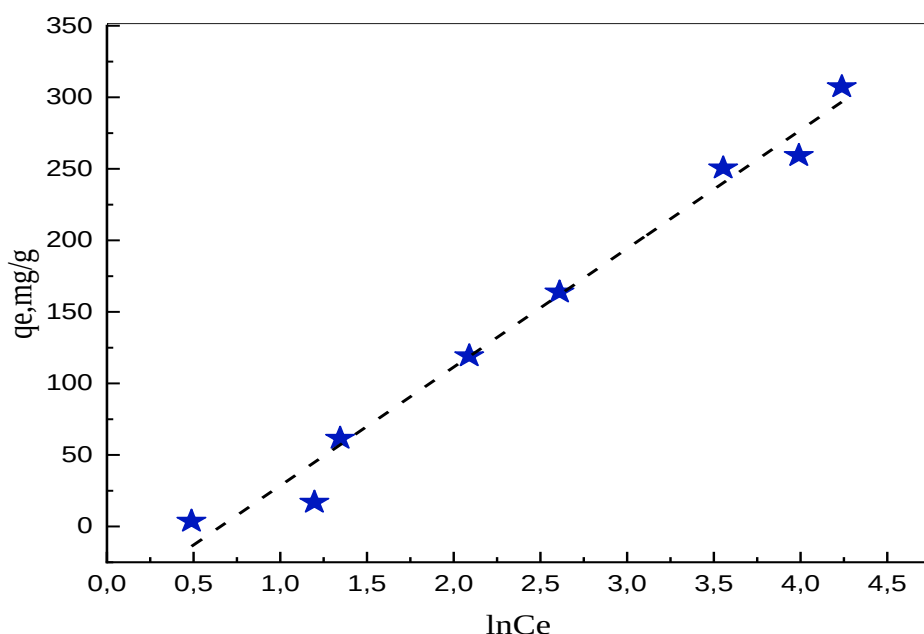


Figure III. 16: Isotherme de Temkin pour l'extraction du méthylprednisolone (MP) sur la MMT-KSF/Am, $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $pHi=8,24$, $T = 20^{\circ}C$, $\phi = 300$ tr/min.

Les paramètres obtenus via les différents isotherme sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III. 2: Paramètres des isothermes d'adsorption relatifs à l'adsorption du MP par la MTT-KSF/Amidon.

Isothermes	Langmuir	Freundlich	Temkin
Equations	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qmK_L} + C_e \frac{1}{qm}$	$\text{Log} q_e = \text{log} K_f + \frac{1}{n} \text{log} C_e$	$q_e = B \ln(C_e) + B \ln(K_T)$
	$R^2=0,004$	$R^2=0,8095$	$R^2=0,9829$
	$Q_m = 5,59$ mg/g	$n= 0,99$ mg/g	$B_1=82,8515$
	$K_L= 596$ L/mg	$K_f= 6,71$ mg/g	$K_T= 0,52$ mg/g

L'étude comparative des trois modèles d'isothermes révèle que le modèle de Temkin représente le mieux, le comportement d'adsorption du MP sur la montmorillonite (KSF), affichant le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 = 0,9829$). Ce résultat suggère que la surface de l'adsorbant est énergétiquement hétérogène et que la chaleur d'adsorption diminue

progressivement à mesure que les sites se saturent. Le modèle de Langmuir se révèle en revanche totalement inadéquat ($R^2 = 0,004$), ce qui écarte l'hypothèse d'une adsorption uniforme en monocouche. Le modèle de Freundlich, avec un $R^2 = 0,8095$, offre une description partielle du phénomène mais demeure insuffisant pour rendre compte de la complexité des interactions observées dans ce système [46].

III.4.7 Effet de température

L'influence de la température est un paramètre déterminant dans les mécanismes d'adsorption, d'autant plus que les rejets pharmaceutiques peuvent varier en température selon les procédés industriels. L'analyse de ce facteur est essentielle pour définir la nature thermodynamique de l'interaction entre l'adsorbant et le micropolluant, permettant ainsi de distinguer un processus exothermique d'un processus endothermique.

Dans le cadre de ce travail, l'efficacité d'élimination de la méthylprednisolone (MP) a été évaluée sur une plage de température allant de 293 K à 333 K (soit 20 °C à 60 °C). Les variations de la capacité d'adsorption en fonction de la chaleur, illustrées par la **Figure III.17** permettent d'interpréter l'évolution de l'affinité du polluant pour la surface active de l'adsorbant.

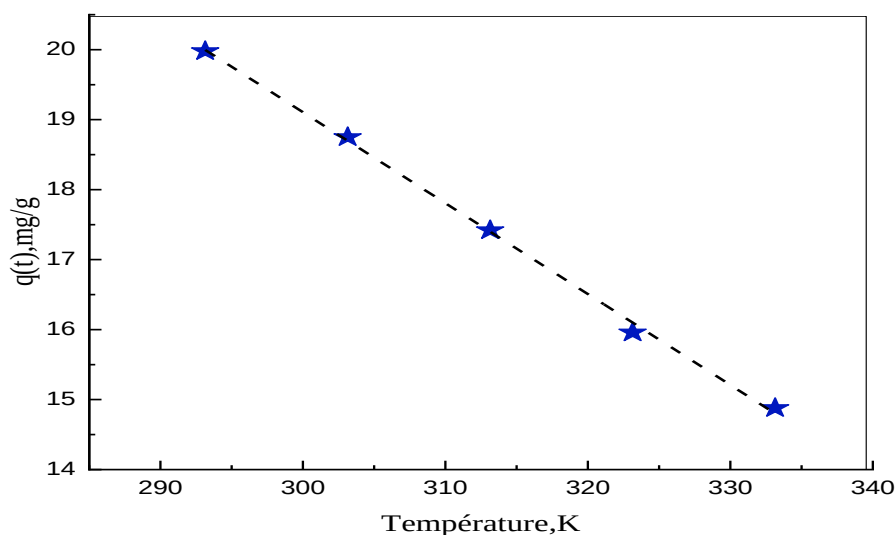


Figure III. 17: Effet de température sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) par la MMT-KSF/Am, $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $pH = 8,24$, $\phi = 300$ tr/min.

D'après la **figure III.17**, L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption de la méthylprednisolone par la montmorillonite KSF/Amidon a été réalisée entre 20 et 60°C, afin d'évaluer l'influence de l'énergie thermique sur le processus adsorptif. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption diminue progressivement avec l'augmentation de la

température, passant de 19,98 mg/g à 20°C à 14,88 mg/g à 60°C, ce qui indique que l'augmentation de la température affecte négativement le phénomène d'adsorption. Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de l'agitation thermique des molécules de méthylprednisolone en solution, ce qui réduit leur stabilité à la surface de la montmorillonite-KSF et favorise leur désorption partielle. À basse température (20–30°C), les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat restent plus stables, favorisant ainsi une adsorption plus importante grâce aux forces de Van der Waals, aux liaisons hydrogène ainsi qu'aux interactions électrostatiques faibles entre les groupements hydroxyles et carbonyles du méthylprednisolone et les sites actifs de la montmorillonite-KSF. Lorsque la température augmente (30–60°C), l'agitation moléculaire devient plus importante, entraînant une diminution progressive de l'affinité entre la surface adsorbante et les molécules adsorbées [50].

III.4.8 Etude thermodynamique

L'enthalpie libre (ΔG° , kJ/mol) de l'enthalpie (ΔH° , kJ/mol) et de l'entropie (ΔS° , J/mol.K) sont des paramètres thermodynamiques importants à prendre en compte pour l'évaluation appropriée de tout processus d'adsorption et permet de caractériser l'aspect énergétique de l'interaction. Les formules suivantes sont utilisées pour déterminer ces paramètres thermodynamiques :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (9)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

R est la constante du gaz (8,314 J/mol/K).

Où : T est la température absolue (K°).

K_c : le coefficient de distribution, il est calculé par l'équation :

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g). C_e : la concentration de polluant restante dans la solution à l'équilibre (mg/L).

Chapitre III : Partie résultat et discussions

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie ont été calculées à partir du graphique linéaire représentant la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$, qui présente dans la **figure III.18**.

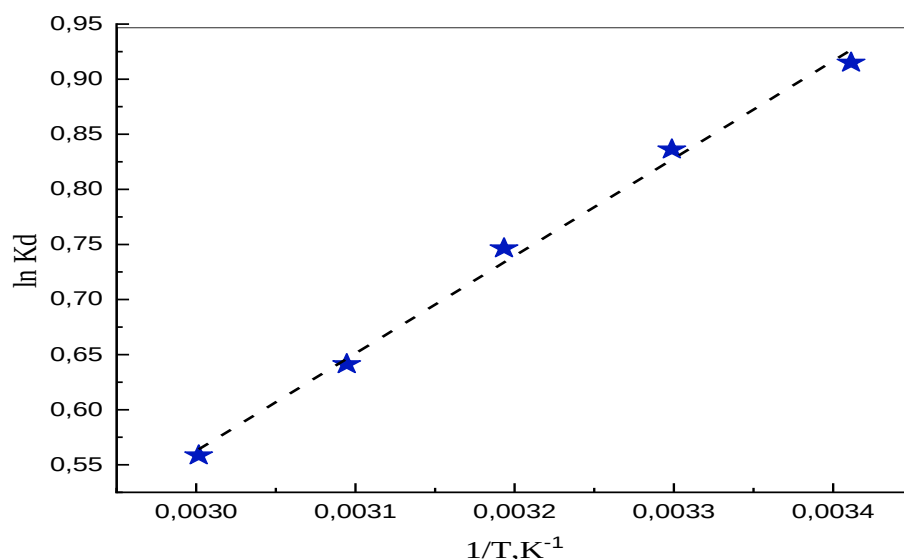


Figure III. 18: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'extraction du methylprdnisolone (MP)) sur la MMT-KSF/Am , $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $pHi=8,24$, $\phi = 300$ tr/min.

Les résultats présents dans le **tableau III.3** suivant :

Tableau III. 3: Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du MP par la MTT-KSF/Amidon.

T(K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)	R^2
293,15	-7,63	-0,0174	-2,52919	0,9947
303,15			-2,35519	
313,15			-2,18119	
323,15			-2,00917	
333,15			-1,83319	

L'étude thermodynamique confirme cette tendance puisque la valeur négative de l'enthalpie standard indique que le processus est exothermique, tandis que la faible valeur absolue de cette enthalpie (<40 kJ/mol) suggère une adsorption principalement physique. La valeur négative de l'entropie standard traduit une diminution du désordre à l'interface solide-

solution après adsorption, ce qui signifie que les molécules deviennent plus organisées à la surface de la montmorillonite-KSF/Amidon. Par ailleurs, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs, variant de -2,52 à -1,83 kJ/mol, montrent que l'adsorption reste spontanée à toutes les températures étudiées, bien que la spontanéité diminue progressivement avec l'augmentation de la température. Ce comportement est cohérent avec plusieurs travaux rapportés dans la littérature, notamment ceux de [51].

III.4.9 Effet de vitesse d'agitation

Afin d'examiner l'effet de l'agitation sur le processus d'adsorption, la vitesse a été variée de 50 à 300 tr/min. La **figure III.19** illustre l'évolution de la capacité d'adsorption du méthylprednisolone (MP) par la montmorillonite (MMT(KSF)/Amidon) en fonction de ce paramètre.

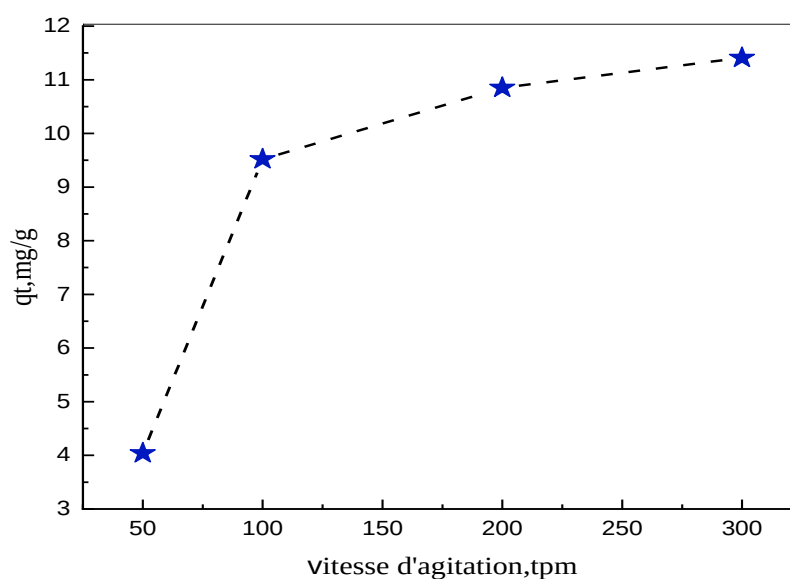


Figure III. 19: Effet de vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthylprednisolone (MP) par la MMT-KSF/Am, $m = 0,01$ g, $V = 10$ mL, $pH_i = 8,24$.

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthylprednisolone par la montmorillonite KSF/Amidon montre une augmentation progressive de la capacité d'adsorption lorsque la vitesse passe de 50 à 300 tpm. À faible agitation (50 tpm), la capacité est relativement basse avec $q_t = 4,04$ mg/g, ce qui peut être expliqué par une mauvaise dispersion des particules de montmorillonite-KSF/Amidon dans la solution et par la présence d'une couche limite liquide épaisse autour de l'adsorbant, limitant le transfert des molécules de

méthylprednisolone vers les sites actifs. Lorsque la vitesse augmente à 100 tpm, q_t atteint 9,52 mg/g, indiquant une amélioration importante du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi qu'une diminution de la résistance au transfert de masse externe. À 200 tpm, la capacité augmente encore jusqu'à 10,85 mg/g, ce qui traduit une meilleure diffusion des molécules vers la surface et probablement vers les pores et espaces interfoliaires de la montmorillonite-KSF/Amidon.

III.4.10 Etude de régénération

La régénération de la montmorillonite KSF/Amidon a été évaluée afin de déterminer sa capacité de réutilisation après adsorption de la méthylprednisolone. Les résultats de cette étude sont présents dans la **figure III.20**. L'efficacité d'adsorption a été calculée par l'équation suivant :

$$R(\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

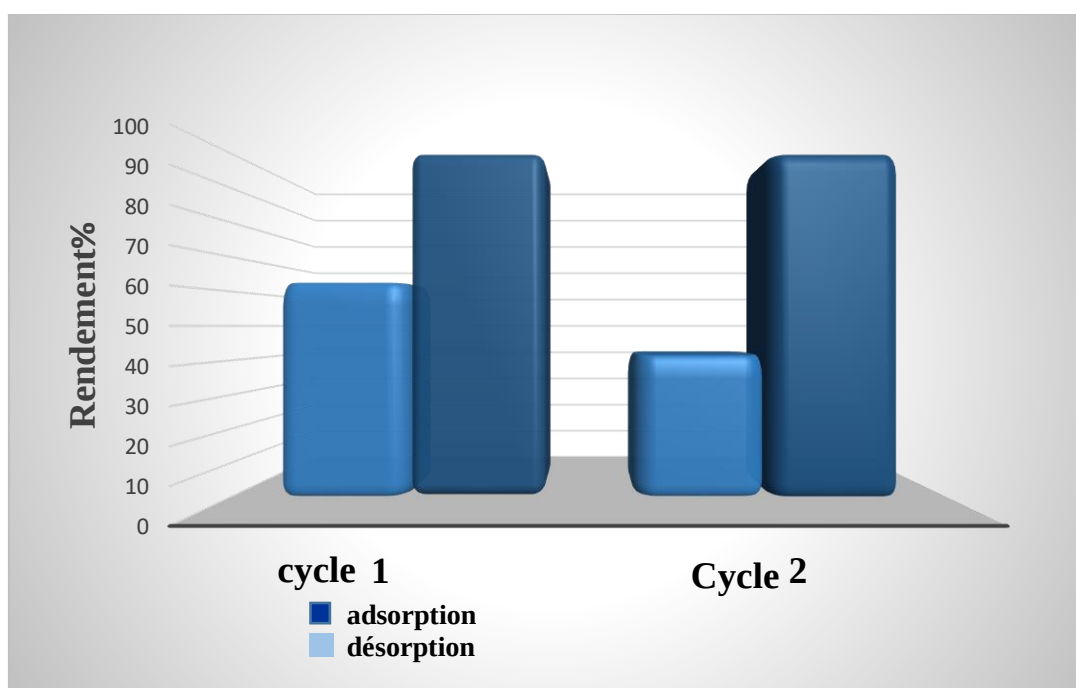


Figure III. 20 : Cycles d'adsorption et de désorption du méthylprednisolone (MP) par la Montmorillonite(KSF).

Les résultats de régénération montrent une baisse progressive du rendement d'adsorption, passant de 62,6 % lors du premier cycle à 41,5 % au second. Cette diminution traduit une désorption incomplète du méthylprednisolone (MP), une partie des molécules restant piégée dans les pores et les espaces interfoliaires de la montmorillonite (KSF), rendant leur extraction difficile par le solvant de régénération. Ce phénomène s'explique par la nature

des interactions établies entre le MP et la surface de l'adsorbant, notamment les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques, qui confèrent une certaine résistance à la désorption

III.5 Étude de l'ozonation catalytique par la montmorillonite KSF imprégnée au cuivre (MMT-KSF/Cu)

L'ozonation catalytique est une technique avancée d'oxydation permettant d'améliorer la dégradation des polluants organiques grâce à la génération d'espèces hautement réactives, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Dans cette étude, la montmorillonite KSF imprégnée au cuivre (MMT-KSF/Cu) a été utilisée comme catalyseur hétérogène afin d'améliorer l'efficacité de l'ozonation de la méthylprednisolone (MP) en solution aqueuse.

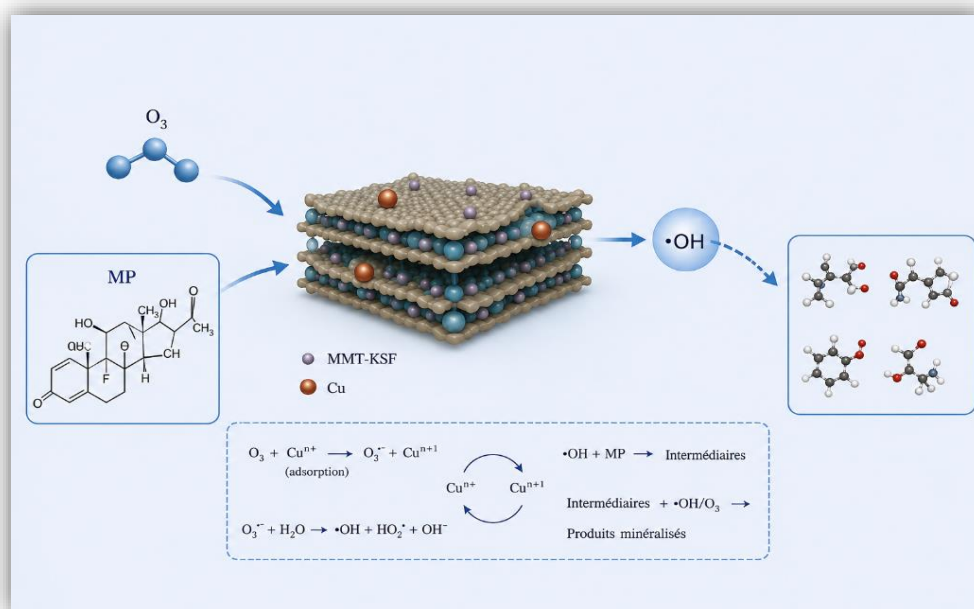


Figure III. 21: Mécanisme de L'ozonation catalytique

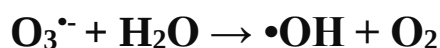
III.5.1 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur la dégradation de la méthylprednisolone a été étudié lors de l'ozonation catalytique en présence de la montmorillonite KSF imprégnée au cuivre (MMT-KSF/Cu). Deux débits d'ozone ont été considérés afin d'évaluer l'influence de la quantité d'ozone injectée dans le milieu réactionnel : un faible débit ($0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) et un débit élevé ($0,3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$).

Les résultats montrent que le rendement d'élimination augmente progressivement avec le temps de traitement pour les deux débits étudiés. Durant les premières minutes de réaction, la vitesse

de dégradation est importante en raison de la forte disponibilité des molécules d'ozone dissoutes et des sites actifs présents à la surface du catalyseur. Au fur et à mesure de la réaction, la concentration de méthylprednisolone diminue et la vitesse de dégradation devient plus faible jusqu'à l'obtention d'un pseudo-équilibre.

L'amélioration observée est attribuée à la présence du cuivre qui favorise la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), espèces très oxydantes capables de dégrader efficacement les molécules organiques réfractaires.



Les radicaux hydroxyles possèdent un potentiel d'oxydation élevé ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), ce qui permet une dégradation plus rapide de la méthylprednisolone comparativement à l'ozonation conventionnelle.

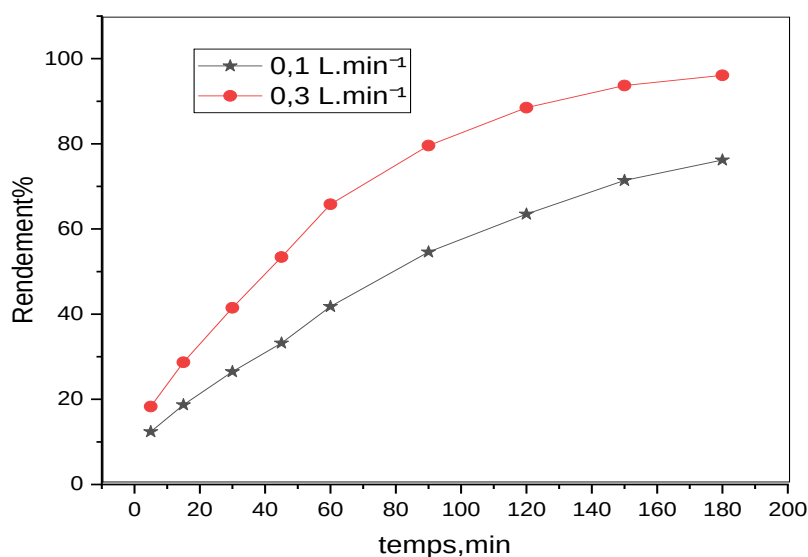


Figure III. 22: Effet du temps sur l'ozonation catalytique (MMT-KSF/Cu)

L'augmentation du débit d'ozone de 0,1 à 0,3 L.min⁻¹ améliore significativement les performances de l'ozonation catalytique. Après 180 min de traitement, le rendement passe de 76,2 % à 96,1 %. Cette amélioration est due à une concentration plus élevée d'ozone dans le milieu réactionnel, favorisant la génération des radicaux hydroxyles à la surface du catalyseur

MMT-KSF/Cu. Le débit élevé permet ainsi une oxydation plus rapide et plus complète de la méthylprednisolone.

III.5.2 Effet du pH (Débit d'ozone = 0,1 L.min⁻¹)

L'influence du pH initial de la solution sur l'efficacité de l'ozonation catalytique de la méthylprednisolone en présence du catalyseur MMT-KSF/Cu a été étudiée à un débit d'ozone constant de 0,1 L.min⁻¹.

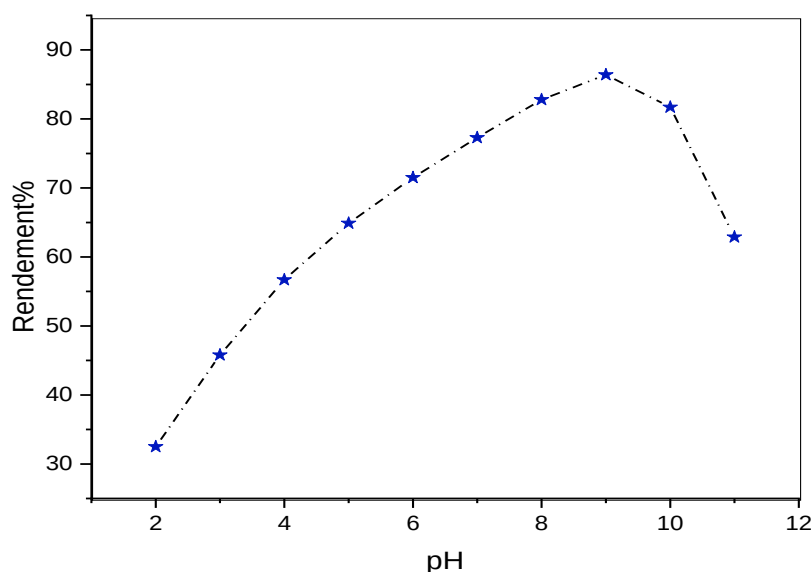


Figure III. 23: Effet du pH sur l'ozonation catalytique (MMT-KSF/Cu) à débit de 0,1L.min⁻¹.

Les résultats montrent que le rendement de dégradation dépend fortement du pH du milieu. En milieu fortement acide (pH 2–3), les rendements restent relativement faibles en raison de la stabilité élevée de l'ozone moléculaire et de la faible production des radicaux hydroxyles. Lorsque le pH augmente, la décomposition de l'ozone est favorisée, ce qui conduit à une génération accrue des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), responsables de l'oxydation rapide de la méthylprednisolone. Le rendement maximal est observé en milieu légèrement basique (pH $\approx$ 9), où la production des espèces oxydantes est optimale. Au-delà de cette valeur, une légère diminution du rendement est observée. L'augmentation du rendement entre pH 2 et pH 9 confirme que les conditions basiques favorisent la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles. Le rendement passe ainsi de 32,5 % à pH 2 à 86,4 % à pH 9, soit une augmentation de plus de 50 points. En revanche, à pH 11, le rendement diminue à 62,9 %, ce qui indique que des valeurs de pH trop élevées ne sont pas favorables au processus d'oxydation catalytique.

Chapitre III : Partie résultat et discussions

Par conséquent, **pH = 9** peut être considéré comme la valeur optimale pour l'élimination de la méthylprednisolone par ozonation catalytique en présence de MMT-KSF/Cu à un débit d'ozone de **0,1 L.min⁻¹**.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail a été consacré à l'élimination de la méthylprednisolone par adsorption sur une montmorillonite KSF modifiée par un biopolymère naturel, l'amidon, complétée par une étude comparative portant sur l'ozonation catalytique. L'investigation des différents paramètres opératoires a permis de déterminer les conditions optimales gouvernant l'adsorption de ce composé pharmaceutique.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont mis en lumière les conclusions suivantes :

Première partie : Étude de l'adsorption :

- La caractérisation du composite montmorillonite-KSF/Amidon par spectroscopie FTIR a mis en évidence des interactions entre les groupements hydroxyles de l'amidon et les sites actifs de la montmorillonite-KSF, confirmant ainsi la réussite de la modification de surface.
- L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que l'amidon a pénétré et/ou recouvert certaines zones poreuses de l'argile, modifiant ainsi sa morphologie de surface.
- Le point de charge nulle du composite MMT(KSF)/Amidon a été déterminé à $5,5 \pm 0,1$.
- L'étude préliminaire a montré que la présence de l'amidon favorise la dispersion des particules argileuses en réduisant l'agglomération des feuillets, rendant ainsi les molécules de méthylprednisolone plus accessibles aux sites actifs de l'adsorbant.
- L'analyse cinétique a démontré que le temps optimal d'adsorption est de 120 min, permettant d'atteindre une capacité d'adsorption maximale de $q = 12,129 \text{ mg/g}$. Par ailleurs, le modèle de diffusion intra-particulaire s'est avéré le plus adapté pour décrire la cinétique du processus, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,895$.
- Le pH initial naturel de la solution de méthylprednisolone ($\text{pH} = 8,24$) a été identifié comme la condition optimale pour l'adsorption de cette molécule sur le composite MMT-KSF/Amidon.
- La capacité d'adsorption de la méthylprednisolone atteint son valeur maximale pour une masse d'adsorbant MMT-KSF/Amidon de 0,01 g.
- L'application des modèles d'isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Temkin est le mieux adapté à la description du processus, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9829$.
- L'étude thermodynamique confirme que l'adsorption de la méthylprednisolone sur le composite montmorillonite KSF/Amidon est un processus spontané, exothermique et de

Conclusion générale

nature essentiellement physique (physisorption). La température optimale favorisant la meilleure capacité d'adsorption a été fixée à 20 °C.

- S'agissant des conditions hydrodynamiques, la vitesse d'agitation optimale est de 300 tr/min.
- L'analyse de la désorption a mis en évidence les limites de l'éthanol en tant qu'agent de régénération pour ce type de procédé.

Au terme de ce travail, les résultats obtenus ont démontré que la modification de la montmorillonite KSF par l'amidon a contribué significativement à l'amélioration des performances d'adsorption du matériau, grâce à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles et au renforcement des interactions physicochimiques entre l'adsorbant et les molécules de méthylprednisolone.

Deuxième partie : Ozonation catalytique :

L'efficacité de l'ozonation catalytique de la méthylprednisolone augmente avec le débit d'ozone et le pH du milieu. Les meilleures performances sont obtenues à pH 9 et avec un débit d'ozone élevé, grâce à une production importante de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Ces conditions favorisent une dégradation rapide et efficace du polluant.

Perspectives : Dans le prolongement de ce travail, les recherches futures s'orienteront vers l'optimisation des procédés de préparation de matériaux à base de nanofibres, ainsi que vers une analyse et une caractérisation approfondies des échantillons obtenus. Une attention particulière sera portée au prélèvement d'échantillons d'eau issus de milieux naturels appropriés, afin d'évaluer les performances du matériau dans des conditions réelles de contamination. Par ailleurs, la synthèse et la mise en forme de matrices de nanofibres constitueront une étape clé du développement futur de cet adsorbant. Enfin, des expériences d'adsorption complémentaires seront menées en vue de déterminer avec précision les concentrations en polluants et d'affiner la compréhension des mécanismes d'interaction entre les nanofibres et les micropolluants pharmaceutiques ciblés, dont la méthylprednisolone.

Ces perspectives s'inscrivent dans une démarche globale visant à proposer des solutions de traitement des eaux plus performantes, durables et adaptées aux exigences environnementales actuelles.

Références

Références

- [1] Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., et al . (2010). Global water pollution and human health. *Annual review of environment and resources*, 35, 109-136.
- [2] Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environmental health perspectives*, 107(Suppl 6), 907.
- [3] Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- [4] Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- [5] Guo, Y. X., Liu, J. H., Gates, W. P., & Zhou, C. H. (2020). Organo-modification of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 68(6), 601-622.
- [6] Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of hydrology*, 389(3-4), 416-428.
- [7] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- [8] Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), 114-131.
- [9] Mujtaba, G., Ullah, A., Khattak, D., et al . (2023). Simultaneous adsorption of methylene blue and amoxicillin by starch-impregnated MgAl layered double hydroxide: Parametric optimization, isothermal studies and thermo-kinetic analysis. *Environmental Research*, 235, 116610.
- [10] Corbin, G., Vulliet, E., Lanson, B., et al. (2021). Adsorption of Pharmaceuticals onto Smectite Clay Minerals.
- [11] Tao, W., Zheng, X., Liu, P., Zhang, Y., Di, B., et al. (2025). Occurrence and removal of pharmaceuticals in hospital wastewater and the contribution to wastewater treatment plants. *Environmental Research*, 279, 121752.
- [12] Khajavian, M., Jang, J. H., Kwon, J. Y. et al. (2026), Harnessing interpretable machine learning: SHapley additive exPlanations (SHAP)-driven insights, transformative impact, and controversies in adsorption-based environmental remediation. *Inorganic Chemistry Communications*, 116269.
- [13] Akhtar, J., Amin, N. A. S., & Shahzad, K. (2016), A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12842-12860.

[14] NA Castro. (2019). Occurrence et produits de transformation des résidus de médicaments dans l'environnement aquatique (milieu et organismes) par approche ciblée et non-ciblée en spectrométrie de masse, Thèse de doctorat, Université de Montpellier.

[15] Kumar, V., Bansal, V., Madhavan, A., et al. (2022). Active pharmaceutical ingredient (API) chemicals: a critical review of current biotechnological approaches. *Bioengineered*, 13(2), 4309-4327.

[16] Orliaguet, G., Gall, O., & Benabess-Lambert, F. (2013). Nouveautés concernant les anti-inflammatoires stéroïdiens et non stéroïdiens. *Le Praticien en Anesthésie Réanimation*, 17(5), 228-237.

[17] Faure, S. (2009). Anti-inflammatoires stéroïdiens. *Actualités pharmaceutiques*, 48(487), 51-56.

[18] Goyal, R. N., Oyama, M., Umar, A. A., et al. (2007). Determination of methylprednisolone acetate in biological fluids at gold nanoparticles modified ITO electrode. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 44(5), 1147-1153.

[19] Arif, A., Hussain, S., Rajput, S. N., et al. (2024). Nanoscale lipid-methylprednisolone conjugates: Effective anti-inflammatory, antioxidant, and analgesic agents. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 101, 106251.

[20] Diem, R., Hobom, M., Maier, K., et al. (2003). Methylprednisolone increases neuronal apoptosis during autoimmune CNS inflammation by inhibition of an endogenous neuroprotective pathway. *Journal of Neuroscience*, 23(18), 6993-7000.

[21] Lucena, R., & Aranzana, M. S. C. (Eds.). (2021). *Analytical sample preparation with nano- and other high-performance materials*. Elsevier.

[22] Lessehal-Miloudi, H., Tayeb, A., Boos, A. (2014). *Extraction liquide-solide de Cu(II) et de Zn(II) par des silices hybrides organiques-inorganiques dopées par des ligands acides*. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(S2), 2028-2508.

[23] Miraoui, A. *Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm (III)) par des extractants magnétiques*. (2016), Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.

[24] Benmansour, Y. *Extraction liquide-solide d' UO_2^{2+} par divers matériaux organiques et inorganiques. Optimisation des procédés*. (2022), Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.

[25] Mohammad A. Al-Ghouti, Dana A. (2020), Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of Hazardous Materials* 393, 122-133.

- [26] Oyelude, E. O., Awudza, J. A., Twumasi, S. K. (2018). Removal of malachite green from aqueous solution using pulverized teak leaf litter: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemistry Central Journal*, 12(1), 81.
- [27] A. Gadiri, Synthèse et caractérisation du polyvinylpyrrolidone application à la rétention des métaux, (2018), Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [28] Srivastava, S., & Goyal, P. (2010). Novel biomaterials: decontamination of toxic metals from wastewater. *Springer Science & Business Media*.190.
- [29] Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 13, 43-51.
- [30] Ehiomogbe, P., Ahuchaogu, I. I., & Ahaneku, I. E. (2021). REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS. *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering*, 14(4).
- [31] Nandiyanto, A. B. D., Girsang, G. C. S., Maryanti, R., et al . (2020). Isotherm adsorption characteristics of carbon microparticles prepared from pineapple peel waste. *Communications in Science and Technology*, 5(1), 31-39.
- [32] Wang, J., & Guo, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(21), 1837-1865.
- [33] Dali, Nacer. (2021). Influence des cations échangés sur la Modification Structurale des Argiles et des Bentonites. Thèse de doctorat, Université de Mascara, Algérie.
- [34] Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2013). Cadmium (Cd^{2+}) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6210-6221.
- [35] Dehmani, Y., El Khalki, O., Mezougane, H., et al(2021), *Comparative study on adsorption of cationic dyes and phenol by natural clays*, *Chemical Data Collections*, 33, 1-2.
- [36] Bergaya, F., Lagaly, G., (2013), *General introduction : clays, clay minerals, and clay science*, in: *Developments in Clay Science*, Elsevier, 1,1–19.
- [37] Carretero, M.I., Pozo, M., (2010), *Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II : Active ingredients*, *Applied Clay Science*, 47(3–4), 171–181.
- [38] Xiao, Z., Gu, X., Huang, J., Liu, L., Yuan, S.,(2025),*Montmorillonite-enhanced micro- and nanocomposites for targeted and controlled oral drug delivery systems*, 107713,130-160.
- [39] Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., (2016), *Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: a review*, *Applied Clay Science*, 123, 239–258.

- [40] FZ Benhachem, H Mahroug, K Oukebdane et al, (2025), Enhanced adsorption properties of Algerian bentonite modified by starch and glycerol for methylene blue and methyl red retention, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 90 (4), 513–527.
- [41] HN Van, HC Van, TL Hoang, DKV Nguyen, et al, (2020), The starch modified montmorillonite for the removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 7212-7223.
- [42] Molu, Z. B., & Yurdakoç, K. (2010). Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(1-2), 50-60.
- [43] Su, K., Deng, S. Q., Wang, Q., Li, L. X., et al. (2022). Adsorption of Cr (VI) on Montmorillonite modified by starch and lanthanum. *Global NEST Journal*, 24(2), 344-349.
- [44] Baccar, R., et al. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated clay adsorption. *Journal of Hazardous Materials*.
- [45] Wang, J., et al. (2018). Adsorption of pharmaceutical pollutants onto modified clays. *Applied Clay Science*.
- [46] Kaur, M., & Datta, M. (2014). Diclofenac sodium adsorption onto montmorillonite: adsorption equilibrium studies and drug release kinetics. *Adsorption Science & Technology*, 32(5), 365-387.
- [47] del Mar Orta, M., Martín, J., Medina-Carrasco, S., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2019). Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic, isotherm and pH studies. *Applied Clay Science*, 173, 107-114.
- [48] Kyzas, G. Z., Koltsakidou, A., Nanaki, S. G., Bikiaris, D. N., & Lambropoulou, D. A. (2015). Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. *Science of the Total Environment*, 537, 411-420.

Résumé :

Parmi les polluants émergents, les anti-inflammatoires stéroïdes présentent des risques écologiques majeurs en raison de leur forte consommation et de leur toxicité. Dans ce contexte, l'adsorption s'impose comme une méthode efficace et moins coûteuse pour éliminer ces polluants. Ainsi le recours à des adsorbants modifiés suscite un intérêt croissant grâce à leur capacité à améliorer les performances d'adsorption par rapport aux adsorbants naturels. Ce travail vise à étudier l'adsorption du médicament (Méthylprednisolone) en solution aqueuse par une montmorillonite-KSF modifiée par un biopolymère qui est l'amidon. Le matériau préparé a été caractérisé par différentes méthodes tel que (IR, MEB). L'adsorption a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, notamment le (pH du milieu, le temps de contact et la concentration en médicament...). Pour améliorer nos résultats de recherche, nous avons examiné les isothermes de Freundlich, Langmuir et Temkin, les cinétiques ainsi que la dimension thermodynamique de l'adsorption. D'après l'ensemble de ces résultats, l'adsorbant modifié a démontré une efficacité significative à éliminer le médicament, atteignant une capacité maximale de 12,129mg/g. En complément, la méthode d'ozonation a démontré une grande efficacité dans la décomposition du médicament, soulignant l'avantage de l'association adsorption-ozonation pour la gestion des contaminants pharmaceutiques.

Abstract:

Among emerging pollutants, steroidal anti-inflammatory drugs pose major environmental risks due to their high consumption and toxicity. In this context, adsorption is emerging as an effective and less expensive method for removing these pollutants. The use of modified adsorbents has thus generated increasing interest due to their ability to improve adsorption performance compared to natural adsorbents. This work aims to study the adsorption of the drug methylprednisolone in aqueous solution by montmorillonite-KSF modified with a biopolymer, starch. The prepared material was characterized by various methods such as infrared spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Adsorption was studied as a function of several parameters, including the pH of the medium, contact time, and drug concentration. To improve our research results, we examined the Freundlich, Langmuir, and Temkin isotherms, the kinetics, and the thermodynamic dimensions of the adsorption. Based on these results, the modified adsorbent demonstrated significant efficacy in removing the drug, achieving a maximum capacity of 12.129 mg/g. In addition, the ozonation method demonstrated high efficacy in breaking down the drug, highlighting the advantage of combining adsorption and ozonation for managing pharmaceutical contaminants.

الملخص:

من بين الملوثات الناشئة، تشكل الأدوية الستيرويدية المضادة للالتهابات مخاطر بيئية جسيمة نظراً لاستهلاكها المرتفع وسميتها. في هذا السياق، يبرز الامتزاز كطريقة فعالة وأقل تكلفة لإزالة هذه الملوثات. وقد ازداد الاهتمام باستخدام المواد المازة المعدلة لقدرتها على تحسين أداء الامتزاز مقارنة بالمواد المازة الطبيعية. يهدف هذا العمل إلى دراسة امتزاز دواء ميثيل بريدنيزولون في محلول مائي باستخدام مونتموريلونيت KSF-المعدل ببوليمر حيوي، وهو النشا. تم توصيف المادة المُحضَّرة باستخدام طرق مختلفة مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM). درست عملية الامتزاز كدالة لعدة عوامل، بما في ذلك الرقم الهيدروجيني للوسط، وزمن التلامس، وتركيز الدواء. ولتحسين نتائج بحثنا، فحصنا متساويات الامتزاز لفروندليش، ولانغمير، وتيمكين، وحركية الامتزاز، وأبعاده الديناميكية الحرارية. بناءً على هذه النتائج، أظهر الممتز المعدل فعالية ملحوظة في إزالة الدواء، حيث بلغت سعته القصوى 12.129 ملغم/غم. إضافةً إلى ذلك، أظهرت طريقة الأوزون فعالية عالية في تفكيك الدواء، مما يُبرز ميزة الجمع بين الامتزاز والأوزون في معالجة الملوثات الدوائية.