

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat en Sciences

Magister en Génie Chimique de l'ENP, Alger

Elimination du paracétamol par adsorption et électrocoagulation

Présenté par : Rachida CHEBLAOUI épouse ZOUGGARI

Sous la direction de Mme Faroudja Mohellebi, Professeure et Mr Nabil Mameri, Professeur

Présentée et soutenue publiquement le 10/12 /2025

Composition de jury :

Président	M	Malek OULD HAMOU	Pr	ENP
Directrice de Thèse	Mme	Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP
Co-Directeur de Thèse	M	Nabil MAMERI	Pr	ENP
Examinateur	M	Hakim LOUNICI	Pr	Univ. Bouira
Examinateur	M	Djamel EI-HADI	Pr	Univ. Blida 1
Examinateur	M	Mohamed Salah BENHABILES	MCA	Univ.Tizi Ouzou
Examinatrice	Mme	Ouardia Rebas	MCA	ENP

ENP 2025

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat en Sciences

Magister en Génie Chimique de l'ENP, Alger

Elimination du paracétamol par adsorption et électrocoagulation

Présenté par : Rachida CHEBLAOUI épouse ZOUGGARI

Sous la direction de Mme Faroudja Mohellebi, Professeure et Mr Nabil Mameri, Professeur

Présentée et soutenue publiquement le 10/12 /2025

Composition de jury :

Président	M	Malek OULD HAMOU	Pr	ENP
Directrice de Thèse	Mme	Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP
Co-Directeur de Thèse	M	Nabil MAMERI	Pr	ENP
Examinateur	M	Hakim LOUNICI	Pr	Univ. Bouira
Examinateur	M	Djamel EI-HADI	Pr	Univ. Blida 1
Examinateur	M	Mohamed Salah BENHABILES	MCA	Univ.Tizi Ouzou
Examinatrice	Mme	Ouardia Rebas	MCA	ENP

ENP 2025

Dédicaces

Ce travail est dédié à mes très chers parents, pour leur amour incommensurable, leur soutien indéfectible et pour tous les efforts et les sacrifices qu'ils ont déployés pour ma réussite. Que Dieu tout puissant les bénisse.

A mon mari, pour sa présence, son amour et ses conseils qui me poussent à donner le meilleur de moi – même tous les jours.

A mes enfants, qui étaient impatients de voir ce jour.

A mes chers frères et sœur, Soyez assurés de ma profonde gratitude pour votre affection et votre indéfectible soutien moral.

A tous mes amis et collègues et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Je remercie et exprime ma gratitude à Allah, qui m'a accordé la réussite et m'a donné la force tout au long de ces années pour réaliser ce projet.

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, dirigé par le Professeur Mohellebi Faroudja, ainsi que du Laboratoire de Biotechnologie environnementale et de Génie des Procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je remercie M. le Professeur Malek Ould Hamou d'avoir accepté de présider ce jury. Je remercie également M. Hakim Lounici, M. Djamel El-Hadi, M. Mohamed Salah Benhabiles, ainsi que Mme Ouardia Rebas d'avoir accepté d'examiner mon travail.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à ma Directrice de thèse, Professeur Faroudja Mohellebi (Département Génie Chimique) et à mon Co-Directeur de thèse, Professeur Nabil Mameri (Département de Génie de l'Environnement). Leur soutien constant, leur confiance et la qualité exceptionnelle de leur encadrement scientifique ont été essentiels et précieux à chaque étape de ma thèse. Je tiens à leur exprimer ici toute ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr Miroud Djamel, Mr Nibou Djamel et Mme Khanfer Khadidja (Professeurs à l'USTHB), à Mr Boutoumi Hocine (Professeur à l'Université de Blida 1) et à Mr Ould Hamou Abdelmalek (Professeur à l'ENP). Je leur suis très reconnaissante pour le soutien et les conseils qu'ils m'ont apportés tout au long de la réalisation de cette étude.

Mes remerciements s'adressent aussi au personnel du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, de l'Université de Blida 1 Saad Dahlab (Département de Génie des Procédés, Laboratoire de Méthodes physiques d'analyses), de l'Institut National de la Recherche Agronomique d'Algérie (INRA), du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de Bou Ismail (Tipaza), de l'Unité Pharmaceutique (SANOFI) d'Oued Smar (Algérie) et de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), pour leur aide précieuse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble du personnel des Départements de Génie Chimique, Génie de l'Environnement, Génie Minier et Génie Mécanique de L'Ecole Nationale Polytechnique qui, en fournissant le cadre et les ressources matérielles indispensables, ont grandement contribué à la bonne conduite de cette recherche.

Résumés

ملخص : إزالة الباراسيتامول عن طريق الامتراز والتخثير الكهربائي

في هذه الدراسة، تم استخدام طريقتين لتطهير المياه الملوثة بالباراسيتامول: الامتراز، في وضع الدفعة، على البنتونيت الجزائري الطبيعي (BN) والمنشط (BA) باستخدام كلوريد الصوديوم 1 مolar (BANaCl) وحمض الهيدروكلوريك 8% (BAHCl)، والتخثير الكهربائي ثنائي القطب باستخدام أقطاب كهربائية من الألومينيوم. تم إجراء تحليلات BET و FRX و EDX / MEB و DRX / ATR و FTIR / ATG لعينات الطين الثلاث لفهم أفضل لتأثير هذه التنشيطات على عملية التطهير. ظهر دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية أن التنشيط يؤدي إلى انخفاض في نسبة الرطوبة وزيادة في المسامية. بالإضافة إلى ذلك، ساهم التنشيط في زيادة المساحة السطحية من 27.46 متر مربع/جرام (BN) إلى 41.63 متر مربع/جرام (BANaCl) وإلى 99.81 متر مربع/جرام (BAHCl). تم إعطاء نسبة مهمة جدًا من السيليكون والألومينيوم بواسطة FRX يكشف MEB عن تغيير في البنية المورفولوجية للبنتونيت. يكشف DRX عن وجود عدة مراحل طينية ويظهر تحليل FTIR / ATR / OH وجود نطاقات اهتزاز مميزة لمجموعة OH والسيليكا. أظهرت الاختبارات في وضع الدفعة أن هذا الامتراز هو ظاهرة سريعة تعتمد على عدة عوامل: نوع الممترز، التركيز الأولي للملوث، وقت التلامس، كثافة الممترز ودرجة حرارة الوسط. تتبع حركة الامتراز نموذج حركي من الدرجة الأولى الزائفة (في حالة تركيزات الباراسيتامول 10 و 30 ملغم/لتر) والدرجة الثانية الزائفة (في حالة تركيز الباراسيتامول 100 ملغم/لتر). يبدو أن نموذج Sips هو الأنسب لوصف امتراز الباراسيتامول على BAHCl. كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية عن قيم سالبة لطاقة جيبس الحرجة (ΔG^0) والإنتالبي (ΔH^0)، مما يدل على جدوى وطبيعة عفوية لعملية امتراز الباراسيتامول على BAHCl. سمحت اختبارات التخثير الكهربائي بابراز تأثير المعلمات التشغيلية المختلفة (تركيز الملح ، كثافة التيار، الأنس الهيدروجيني، المسافة بين الأقطاب، درجة حرارة الوسط، التركيز الأولي للملوث) على معدل إزالة الباراسيتامول. تم الحصول على معدلات إزالة عالية للتركيزات المنخفضة. سمح الامتراز متبعًا بالتخثير الكهربائي، وكذلك اقتران التقنيتين، بإزالة الكاملة للباراسيتامول في النفايات السائلة الصيدلانية المقدمة من SAIDAL.

الكلمات المفتاحية : الامتراز، البنتونيت، التوصيف، التنشيط الكيميائي، الباراسيتامول، التخثير الكهربائي، النفايات الصيدلانية.

Abstract: Elimination of paracetamol by adsorption and electrocoagulation

In this study, two removal methods were used to decontaminate water containing paracetamol: adsorption, in batch mode, on natural Algerian bentonite (BN) activated (BA) with 1 M NaCl (BANaCl) and 8% HCl (BAHCl) and bipolar electrocoagulation using aluminium electrodes. BET, FRX, EDX/MEB, DRX, FTIR/ATR and ATG analyses of the three clay samples were carried out in order to better understand the impact of these activations on this decontamination. A study of the physico-chemical properties showed that activation led to a reduction in moisture content and an increase in porosity. In addition, activation increased the specific surface area from $27.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BN) to $41.63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BANaCl) and $99.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BAHCl). The FRX revealed an important proportion of silicon and aluminum. MEB revealed a change in the morphological structure of the bentonites. XRD revealed the presence of several clay phases

Résumés

and FTIR/ATR analysis showed the presence of vibration bands characteristic of the OH group and silica. Tests in batch mode showed that this adsorption is a rapid phenomenon that depends on several factors: the type of adsorbent, the initial concentration of the pollutant, the contact time, the mass of adsorbent and the temperature of the medium. The adsorption kinetics follow the pseudo-first-order kinetic model (for paracetamol concentrations of 10 and 30 mg. L⁻¹) and the pseudo-second-order model (for a paracetamol concentration of 100 mg. L⁻¹). The Sips model appears to be the most suitable for describing the adsorption of paracetamol on BAHCl. The thermodynamic study revealed negative values for the Gibbs free energy (ΔG^0) and enthalpy (ΔH^0), indicating the feasibility and spontaneous nature of the paracetamol adsorption process on BAHCl. The electrocoagulation tests highlighted the influence of various operational parameters (salt concentration, current density, pH_i, inter-electrode distance, temperature of the medium, initial pollutant concentration) on the paracetamol removal rate. High removal efficiencies were obtained for low concentrations. High removal efficiencies were obtained for low concentrations. Adsorption followed by electrocoagulation and the combination of the two techniques resulted in complete elimination of paracetamol from a pharmaceutical effluent supplied by SAIDAL.

Keywords: Adsorption, Bentonite, Characterization, Chemical activation, Paracetamol, Electrocoagulation, Pharmaceutical rejection

Résumé : Elimination du paracétamol par adsorption et électrocoagulation

Dans cette étude, deux modes d'élimination ont été utilisés pour décontaminer une eau chargée en paracétamol : l'adsorption, en mode batch, sur bentonite algérienne naturelle (BN) et activée (BA) avec NaCl 1 M (BANaCl) et HCl 8 % (BAHCl) et l'électrocoagulation bipolaire utilisant des électrodes en aluminium. Les analyses BET, FRX, EDX/MEB, DRX, FTIR/ATR et ATG des trois échantillons d'argile ont été réalisées afin de mieux comprendre l'impact de ces activations sur cette décontamination. L'étude des propriétés physico-chimiques montre que l'activation conduit à une diminution du taux d'humidité et à une augmentation de la porosité. En outre, l'activation a participé à l'augmentation de la surface spécifique de 27,46 m². g⁻¹ (BN) à 41,63 m².g⁻¹ (BANaCl) et à 99,81 m².g⁻¹ (BAHCl). Une importante proportion de silicium et d'aluminium est donnée par la FRX. Le MEB révèle une modification de la structure morphologique des bentonites. La DRX affirme la présence de plusieurs phases argileuses et l'analyse FTIR/ATR montre une présence des bandes de vibrations caractéristiques du groupement OH et de la silice. Les essais en mode batch ont montré que cette adsorption est un

Résumés

phénomène rapide qui dépend de plusieurs facteurs : le type d'adsorbant, la concentration initiale du polluant, le temps de contact, la masse d'adsorbant et la température du milieu. La cinétique d'adsorption suit le modèle cinétique de pseudo-premier ordre (cas des concentrations en paracétamol de 10 et de 30 mg. L⁻¹) et de pseudo-second ordre (cas de la concentration en paracétamol de 100 mg. L⁻¹). Le modèle de Sips semble être le plus adapté pour décrire l'adsorption du paracétamol sur BAHCl. L'étude thermodynamique a mis en évidence des valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) et de l'enthalpie (ΔH^0) ce qui dénote de la faisabilité et de la nature spontanée du processus d'adsorption du paracétamol sur BAHCl. Les essais en électrocoagulation ont permis de mettre en évidence l'influence de divers paramètres opérationnels (concentration en sel, densité de courant, pH_i, distance inter électrodes, température du milieu, concentration initiale du polluant) sur le taux d'élimination du paracétamol. Des rendements élevés d'élimination ont été obtenus pour les faibles concentrations. La modélisation des cinétiques d'élimination du paracétamol par électrocoagulation bipolaire et ce, pour des concentrations initiales en polluant allant de 0,5 mg. L⁻¹ à 100 mg. L⁻¹ a montré que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est celui qui s'adapte au mieux aux résultats expérimentaux obtenus. L'isotherme d'adsorption est représenté au mieux par le modèle de Freundlich. L'étude thermodynamique a révélé la faisabilité du processus avec une tendance endothermique.

L'adsorption suivie par l'électrocoagulation ainsi que le couplage des deux techniques ont permis une élimination complète du paracétamol dans un effluent pharmaceutique fourni par SAIDAL.

Mots clés : Adsorption, Bentonite, Caractérisation, Activation chimique, Paracétamol, électrocoagulation, rejet pharmaceutique.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des Symboles et Abréviations	
Introduction générale.....	24
Partie 1 : Revue bibliographique.....	27
Chapitre 1 : Pollution des ressources en eau par les produits pharmaceutiques.....	28
1.1 Introduction.....	29
1.2 Les polluants émergents.....	29
1.3 Les micropolluants d'origine pharmaceutique.....	31
1.3.1 Les eaux usées : source principale de la contamination, par les résidus des médicaments, de l'environnement aquatique.....	32
1.4 Transfert et mutation des résidus pharmaceutiques dans l'environnement.....	34
1.5 Présence des RdM dans les eaux de surface et les eaux souterraines.....	35
1.6 Présence des RdM dans les sols.....	36
1.7 Présence de résidus de médicaments dans l'environnement : Quels sont les risques ?	36
1.8 Le paracétamol (acétaminophène).....	37
1.8.1 Propriétés physiques et chimiques.....	37
1.8.2 Toxicité et effets indésirables.....	38
1.8.3 Présence et devenir du paracétamol dans l'environnement.....	39
1.9 Législation européenne relative à la pollution de l'eau.....	40
1.10 Législation algérienne relative à la pollution de l'eau.....	41
1.11 Conclusion.....	41
Chapitre 2 : Méthodes de traitement des effluents : <i>L'adsorption et L'électrocoagulation</i>.....	43
2.1 Introduction.....	44
2.2 L'adsorption.....	45
2.2.1 Définition.....	45
2.2.2 Facteurs influençant l'adsorption.....	46
2.2.3 Mécanisme de l'adsorption.....	58
2.2.4 Classification des isothermes d'adsorption.....	60
2.2.5 Modélisation des isothermes.....	63
2.2.6 Modélisation des cinétiques.....	65
2.2.7 Thermodynamique de l'adsorption.....	68
2.2.8 Activation des argiles.....	69
2.2.9 Quelques capacités d'adsorption du paracétamol sur différents adsorbants.....	72
2.3 L'électrocoagulation.....	75
2.3.1 Principe de l'électrocoagulation (EC).....	75
2.3.2 Réactions électrochimiques aux électrodes.....	77
2.3.3 Production d'hydrogène.....	77
2.3.4 Comportement de l'aluminium en solution.....	78

Sommaire

2.3.5 Loi de Faraday.....	79
2.3.6 Principaux facteurs affectant le traitement par électrocoagulation.....	80
2.3.7 Application de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux polluées.....	85
2.3.8 Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation.....	85
2.3.9 Couplages de procédés EC-ADS.....	87
2.4 Conclusion.....	87
Partie 2 : Expérimentation.....	89
Chapitre 3 : Matériels, protocoles et techniques d'analyse et d'identification.....	90
3.1 Introduction.....	91
3.2 Le produit pharmaceutique ciblé : Le paracétamol.....	91
3.3 Cas de l'adsorption.....	91
3.3.1 Préparation de la matière argileuse.....	91
3.3.2 Activation de la bentonite (BN).....	92
3.3.3 Techniques de caractérisation du matériau argileux.....	94
3.3.4 Protocole expérimental des essais d'adsorption sur bentonite.....	101
3.4 Cas de l'électrocoagulation.....	103
3.5 Couplage de l'ADS et de l'EC.....	104
3.6 Conclusion.....	106
Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique et structurale de la bentonite.....	108
4. Caractérisation physico-chimique et structurale des échantillons de bentonite.....	109
4.1 Introduction.....	109
4.2 Caractérisation physico-chimique des trois échantillons d'argile.....	109
4.3 Caractérisation chimique et structurale des trois échantillons d'argile.....	117
4.4 Conclusion.....	126
Chapitre 5 : Elimination du paracétamol par le procédé d'adsorption.....	128
5. Elimination du paracétamol par le procédé d'adsorption.....	129
5.1 Introduction.....	129
5.2. Paramètres influençant l'adsorption	129
5.2.1 Influence de la nature du traitement de l'argile, de la concentration initiale en paracétamol et du pH _i de la solution.....	129
5.2.2 Influence de la masse d'adsorbant.....	134
5.2.3 Influence de la vitesse d'agitation.....	134
5.2.4 Influence de la température.....	135
5.2.5 Modélisation des cinétiques et isothermes d'adsorption.....	137
5.3 Analyse des spectres FTIR/ATR des bentonites avant et après adsorption du paracétamol.....	144
5.4 Conclusion.....	145
Chapitre 6 : Elimination du paracétamol par le procédé d'électrocoagulation.....	147
6.1 Introduction.....	148
6.2 Paramètres influençant l'électrocoagulation.....	148
6.2.1 Effet de l'ajout de sel.....	148
6.2.2 Effet de la densité de courant.....	155
6.2.3 Effet du pH initial.....	157

Sommaire

6.2.4 Effet de la distance inter électrodes.....	161
6.2.5 Effet de la température.....	163
6.2.6 Effet de la concentration initiale en paracétamol.....	167
6.3 Modélisation des cinétiques de l'élimination du paracétamol par électrocoagulation..	168
6.3.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	168
6.3.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	169
6.4 Etude thermodynamique.....	170
6.5 Comparaison entre les deux modes de purification.....	171
6.6 Élimination du paracétamol d'un rejet pharmaceutique par couplage de procédé.....	172
6.7 Conclusion.....	173
Conclusion générale.....	175
Références bibliographiques.....	179
Production Scientifique.....	202

Confidentiel