



REPUBLIQUE DU BENIN
UNIVERSITE D'ABOMEY-CALAVI

=====*****=====

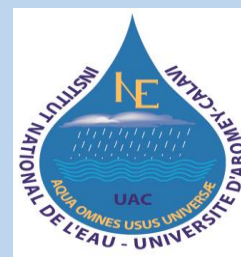
INSTITUT NATIONAL DE L'EAU

(INE)

DEPARTEMENT D'HYDROLOGIE ET GESTION DES
RESSOURCES EN EAU

Mémoire de fin de formation pour l'obtention du diplôme de Master
Professionnel

Spécialité : Ecohydrologie



**ELIMINATION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET
DES RESIDUS MEDICAMENTEUX DANS LES EAUX USEES
INDUSTRIELLES PAR ADSORPTION PHYSICO-CHIMIQUE
SUR LA KAOLINITE DE KETOU (BENIN)**

Présenté et soutenu en date du 09/10/2023 par :

ZABENE ZAGABE François

Devant le jury composé de :

Président :

Professeur ATOHOUN Guy

Membres :

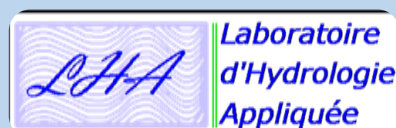
Professeur Waris Kéwouyèmi CHOUTI (Directeur du mémoire)

Dr. (MC) DOVONOU Edia Flavien (Examineur)

Dr. (MA) Simplicie KOUDJINA (Encadreur du mémoire)



Année académique : 2022-2023



Certification

Nous soussignés :

Professeur ATOHOUN Guy, Président du jury ;

Professeur Waris Kéwouyèmi CHOUTI, membre du jury (Directeur du mémoire) ;

Dr. (MC) DOVONOU Edia Flavien, membre du jury (Examineur) ;

Dr. (MA) Simplicite KOUDJINA, membre du jury (Encadreur du mémoire) ;

Jury chargé de juger le mémoire de fin de formation pour l'obtention du diplôme de Master Professionnel en Ecohydrologie de Monsieur **ZABENE ZAGABE François**, certifie que les différents apports, contributions et corrections énoncés au cours de sa soutenance dont le thème est « *Elimination des Eléments Traces Métalliques et Résidus Médicamenteux dans les Eaux Usées Industrielles par adsorption physico-chimique sur la Kaolinite de Kétou (Bénin)* » tenue le 09 Octobre 2023 de 09h à 11h, ont été intégrés au mémoire pour l'amélioration de la qualité scientifique et esthétique de ce dernier.

En foi de quoi, le présent certificat lui est délivré pour servir et valoir ce que de droit.

Président du jury

Professeur ATOHOUN Guy

Membres du jury

Dr. Waris Kéwouyèmi CHOUTI
Professeur titulaire

Dr. DOVONOU Edia Flavien
Maître de Conférences (MC)

Dr. Simplicite KOUDJINA
Maître-Assistant (MA)

In Memorium



NANKAFU Odile

Ma mère !

**Oui, tu es une bougie qui s'est éteinte,
avant que la moisson ne soit atteinte !**

**A la veille de mon départ pour le Bénin,
tu m'as souhaité le succès suivi,**

et pourtant tu doutais de ta survie !

A tout temps, je ressens ton absence.

Prie pour nous, ta descendance !

**Que la lumière de la face du Seigneur,
brille sur toi, afin que ton âme
repose en paix !**

Dédicace

Je dédie ce travail à toute personne
qui fait sa part, petite soit-elle, dans la lutte
contre la pollution de l'environnement.

ZABENE ZAGABE François

Remerciements

Le Master, maintenant au passé !

Un travail fascinant et fastidieux qui m'a demandé non seulement beaucoup d'efforts mais aussi de sacrifices. Plusieurs intervenants ont apporté du bois (visible ou invisible) pour attiser ce feu de victoire, auxquels je suis reconnaissant.

Je dis merci ;

A Dieu Tout Puissant, pour sa grâce sans cesse, sur moi et ma famille, ses voies restent insondables.

Au Centre d'Excellence d'Afrique pour l'Eau et l'Assainissement (C2EA), de m'avoir octroyé la bourse d'étude,

A l'Unité de Recherche en Sciences et Technologies Innovantes de Matériaux et de l'Environnement (URSTIME-ISP/Bukavu) qui à travers le Projet PRD-KCTN : Coltan du Kivu, financé par ARES, a payé une partie de frais des analyses au laboratoire.

Aux Professeur Waris Kéwouyèmi CHOUTI et Dr Simplicie KOUDJINA qui ont dirigé, et facilité l'aboutissement de ce travail. Vos conseils et guide scientifiques m'ont marqué énormément,

A toutes les autorités administratives et tous les enseignants de l'Institut National de l'Eau qui ont intervenu au cours de ce cursus de formation, grâce à vous, j'aurais à contribuer désormais à la résolution de la problématique liée à la qualité de l'eau ;

Aux membres du jury qui n'ont ménagé aucun effort pour accepter d'évaluer ce travail, vos commentaires et remarques me seront très bénéfiques ;

Aux animateurs du Laboratoire de Chimie-Physique, de Matériaux et Modélisation Moléculaire (LCP3M) de la FAST-UAC, du laboratoire de chimie de l'Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi (EPAC-UAC) et du LHA de l'INE-UAC, pour l'accueil, l'accompagnement et le soutien logistique accordé dans vos laboratoires durant mon stage académique pour effectuer mes expériences et analyses corolaires. Que le Professeur GBAGUIDI, le Dr CHITOU, le Dr. Ir. ADANDEDJI Firmin, le Doctorant GOUDJO Ferdinand, Mr Mouhamed BOURE et Mr Romaric ZANOOU se sentent remerciés.

Aux Responsables du service d'Assurance Qualité du CHU-MEL, qui m'ont permis d'échantillonner les eaux usées hospitalières dans les sites choisis.

Aux Professeurs MANO MACHUMU Innocent et MUVUNDJA AMISI Fabrice, dès ma première année à l'université, vous avez cru en moi, vous m'avez façonné et vous m'y

avez poussé même quand je souhaitais abandonner. Votre mentorat pour moi a dépassé l'adoption parentale. « ***Nyamuzinda abagishe, irhondo musarhule agaminja mwanjirire*** »

Aux membres du comité de gestion de l'ISP/Bukavu, anciens et actuels de m'avoir accordé ce temps d'absence au travail pour effectuer cette formation, et à tous les collègues enseignants du département de chimie-physique qui m'ont apporté de l'aide d'une manière ou d'une autre, jusqu'à ce que certains de vous ont exécuté gratuitement une partie de ma charge horaire, vous m'avez facilité la tâche, ceci m'a convaincu d'avoir une deuxième famille.

A l'Unité d'Enseignement et de Recherche en Hydrobiologie Appliquée, où j'ai posé mes premiers jalons dans l'Hydrologie, les travaux de terrain, les analyses et séminaires auxquels j'ai participé m'ont permis d'acquérir des compétences en chimie des eaux, motivant ma sélection par le C2EA.

A mon père ZAGABE Eugène, ma maman NTAKWINJA Julienne, ma belle-mère M'ZAGABE Odile et tous mes frères et sœurs des familles LUYANDO, CIKEZO et NYAKABINGU pour vos prières et apport social qui m'ont soutenu durant les moments impossibles,

A mon épouse RHUCHILONDINE ZABENE Fortunata d'avoir accepté d'endurer le célibat et prendre en charge seule la tâche de parent de nos enfants pendant que j'étais en formation. ***Tu mérites toute mon affection !***

A mes amis MBAYA SHIKIKA Alidor, MUGISHO NYAMBWE Didier, DJONMBE HOUNSALA Emmanuel et mon beau-frère DEGENDE qui m'ont soutenu moralement et financièrement pendant les jours durs.

A tous les camarades boursiers et boursières de la 1^{ère} et de la 2^{ème} cohorte C2EA et du département d'hydrologie et gestion des ressources en eau, en particulier ceux de l'écohydrologie pour cette vie d'apprentissage passée ensemble.

A tout un chacun, dont j'ai tu le nom pour son apport de loin ou de près.

Je suis reconnaissant !

Résumé

Dans le but de contribuer à la lutte contre la pollution des écosystèmes par les éléments traces métalliques et les résidus médicamenteux apportés par les eaux usées, nous avons investigué sur les conditions physico-chimiques qui favorisent leur adsorption par un géopolymère élaboré à base de la Kaolinite de Kétou (Bénin).

L'investigation quanto-chimique par des calculs avec la DFT, a montré que l'adsorption du Cuivre et du Paracétamol est exothermique selon un seul mode pour le cuivre avec une énergie de $-139,15 \text{ kJmol}^{-1}$ tandis que celle du Paracétamol se fait en deux modes, celui horizontal ayant une grande énergie ($-159,40 \text{ kJmol}^{-1}$), que le vertical ($-91,10 \text{ kJmol}^{-1}$). En chauffant la Kaolinite ayant adsorbé ces polluants, peut les libérer aux environs de 780 K et 435 K respectivement. L'optimisation par des tests en batch a donné des niveaux des paramètres suivants : masse : 70 mg de kaolinite, temps de contact : 30 min, vitesse d'agitation : 200 tr/min, pH = 8, température : 30°C pour 100 ml d'une solution de 4 ppm en Cu^{2+} et pour 100 ml d'une solution de 100 ppm de paracétamol, les niveaux sont : 50 mg, 30 min, 300 tr/min, pH = 9 et 25°C . Sous ces conditions le géopolymère adsorbe respectivement 90,8 % des ions Cu^{2+} et 71,69 % le Paracétamol. Cette adsorption ne conduit à aucun désordre dans la structure de la Kaolinite ($\Delta S < 0$), obéit au modèle pseudo-second ordre avec des $R^2 > 0,99$ et ses isothermes sont bien simulées par le modèle de Langmuir.

L'application sur les eaux usées hospitalières, a donné des taux d'abattement de $90,5 \pm 2,1\%$ pour le cuivre et $88,5 \pm 3,65\%$ pour le Paracétamol. La kaolinite est donc un adsorbant efficace et peut être utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu récepteur.

Mots clés : Adsorption, Kaolinite, Cuivre, Paracétamol, Eaux usées industrielles

Abstract

To contribute to the fight against the pollution of ecosystems by metallic trace elements and drug residues brought by wastewater, we have investigated the physicochemical conditions which favor their adsorption by a geopolymer made with Kaolinite from Kétou (Benin).

Quanto-chemical investigation by DFT calculations showed that the adsorption of copper and paracetamol is exothermic according to a single mode for copper with an energy of $-139.15 \text{ kJmol}^{-1}$ while that of Paracetamol deposition is made in two modes, the horizontal one having a high energy ($-159.40 \text{ kJmol}^{-1}$), then the vertical ($-91.10 \text{ kJmol}^{-1}$). By heating the Kaolinite having adsorbed these pollutants, it can release them at 780 K and 435 K respectively. Optimization by batch tests gave levels of the following parameters: mass: 70 mg of kaolinite, contact time: 30 min, stirring speed: 200 rpm, pH = 8, temperature: 30°C for 100 ml of a solution [$\text{Cu}^{2+} = 4 \text{ ppm}$], these same parameters have the following optimal levels for 100 ml of a solution of paracetamol (100 ppm): 50 mg, 30 min, 300 rpm, pH = 9 and 25°C. Under these conditions, the geopolymer remove respectively 90.8 % of the Cu^{2+} ions and 71.7 % of the Paracetamol. This adsorption does not lead to any disorder in its structure ($\Delta S < 0$), obeys the pseudo-second order model with $R^2 > 0.99$ and its isotherms are well simulated by the Langmuir model.

The application on hospital wastewater gave reduction rates of $90.5 \pm 2.1\%$ of copper and $88.5 \pm 3.65\%$ of Paracetamol. Kaolinite is therefore an effective adsorbent and can be used in the treatment of industrial wastewater before its discharge into the receiving environment.

Keywords: Adsorption, Kaolinite, Copper, Paracetamol, Industrial wastewater

Table des matières

Certification	i
<i>In Memorium</i>	ii
Dédicace.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé	vi
Abstract.....	vii
Liste de tableaux.....	xi
Liste des Figures	xii
Liste de Planches	xiv
Liste des Abréviations, Acronymes et Sigles	xv
INTRODUCTION	1
Chapitre 1 : GENERALITES SUR LES ARGILES ET LES METHODES D'ADSORPTION ...	7
1.1. GENERALITES SUR LES ARGILES.....	7
1.1.1. Définition et formation des argiles	7
1.1.2. Composition minéralogique.....	7
1.1.3. Structure et classes des Argiles	7
1.1.4. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement.....	11
1.1.5. Kaolinite	11
1.1.6. Etat de l'art sur la Kaolinite de Kétou	13
1.2. MECANISMES D'ADSORPTION.....	15
1.2.1. Généralités sur l'adsorption	15
1.2.2. Equilibre thermodynamique de l'adsorption.....	17
1.2.3. Equilibre et modélisation cinétique d'adsorption.....	18
1.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	19
1.2.5. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT)	21
Chapitre 2 : EAUX USEES, ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET RESIDUS MEDICAMENTEUX.....	24
2.1. EAUX USEES (UE).....	24
2.1.1. Regard mondial sur les eaux usées.....	24
2.1.2. Classification des EU	25
2.1.3. Méthodes de traitement des eaux usées	26
2.2. EAUX USEES INDUSTRIELLES (EUI)	26
2.2.1. Origine et composition des EUI.....	26
2.2.2. Classification des EUI	27
2.2.3. Paramètres de contrôle des EUI.....	27
2.2.4. Eaux Usées des Hôpitaux (EUH).....	28
2.3. ELEMENTS TRACES METALLIQUES (ETM)	28

2.3.1.	Définition et Sources des ETM	28
2.3.2.	Classification des ETM	29
2.3.3.	Toxicité, effet sur l'Homme et sur l'environnement des ETM.....	31
2.3.4.	Cuivre : un ETM abondant moins toxique	32
2.4.	RESIDUS MEDICAMENTEUX.....	34
2.4.1.	Définition et sources des RM dans l'environnement.....	34
2.4.2.	Toxicité et effets des RM sur l'Homme et l'environnement	34
2.4.3.	Traitement des EU contenant des RM.....	34
2.4.4.	Paracétamol	36
Chapitre 3 : APPROCHE EXPERIMENTALE.....		39
3.1.	ECHANTILLONNAGE DE L'ARGILE ET DES EAUX USEES	39
3.1.1.	Echantillonnage de l'argile	39
3.1.2.	Echantillonnage des Eaux Usées Industrielles (EUI)	40
3.2.	MATERIEL MINERAL DE TRAVAIL : GEOPOLYMER A BASE DE LA KAOLINITE	41
3.2.1.	Elaboration du géopolymère	41
3.2.2.	Caractérisation du Géopolymère	41
3.3.	MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE	42
3.3.1.	Matériel et appareils utilisés.....	42
3.3.2.	Produits chimiques	45
3.3.3.	Méthodes d'analyse	46
3.4.	PROTOCOLE EXPERIMENTAL DES ESSAIS D'ADSORPTION.....	50
3.4.1.	Description du Test en batch	50
3.4.2.	Détermination de l'effet de masse	51
3.4.3.	Détermination de l'effet de temps de contact.....	51
3.4.4.	Détermination de l'effet de la vitesse d'agitation	52
3.4.5.	Détermination de l'effet de pH.....	52
3.4.6.	Détermination de l'effet de la température.....	52
3.4.7.	Modélisation cinétique	53
3.4.8.	Modélisation des isothermes	53
3.4.9.	Elimination des ETM et RM dans les EUI par adsorption sur G-Ka.....	53
Chapitre 4 : RESULTATS ET DISCUSSION.....		56
4.1.	CALCUL PAR DFT	56
4.1.1.	Surface probable de déposition	56
4.1.2.	Effet quantique de la température sur l'adsorption.....	57
4.2.	OPTIMISATION DES PARAMETRES.....	58

4.2.1.	Effet de la masse	58
4.2.2.	Effet de temps de contact	60
4.2.3.	Effet de la vitesse d'agitation	61
4.2.4.	Effet du pH.....	62
4.2.5.	Effet de la température et étude thermodynamique	63
4.2.6.	Effet de la concentration initiale	65
4.3.	MODELISATION DE L'ADSORPTION	67
4.3.1.	Modélisation cinétique	67
➤	Cinétique d'adsorption	67
➤	Modèles cinétiques.....	68
4.3.2.	Modélisation des isothermes	71
➤	Isotherme d'adsorption.....	71
➤	Modèles de l'isotherme.....	71
4.4.	APPLICATIONS AUX EAUX USEES	75
4.4.1.	Abattement des paramètres physicochimiques des UE échantillonnées.....	75
4.4.2.	Abattement de la charge organique et inorganique	78
4.4.3.	Abattement du Cuivre et de Paracétamol	80
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		84

Liste de tableaux

Tableau 1-1 : Classification des argiles selon la composition chimique (Deng et al., 2002) ..	10
Tableau 1-2 : Quelques valeurs des surfaces spécifiques et des CEC des quelques argiles (Ajala et al., 2022).....	11
Tableau 1-3 : Composition en oxydes dans le Kaolin d'Etigbo (Laibi et al., 2017)	13
Tableau 1-4 : Différences entre la physisorption et la chimisorption (Khiredine, 2016).....	16
Tableau 2-1 : Les procédés de traitement utilisés et opérations unitaires associées (Simate et al., 2011).....	26
Tableau 2-2 : Concentrations des ETM acceptées dans les EUI à rejeter dans l'environnement (MEH, 2001)	28
Tableau 2-3 : Rapport entre les apports anthropiques et les apports naturels pour quelques ETM (Sihem, 2008).....	29
Tableau 2-4 : Place des ETM dans le Tableau Périodiques des éléments chimiques (Melle, 2013).....	30
Tableau 2-5 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du Cuivre (Sihem, 2008).....	32
Tableau 2-6 : Propriétés physico-chimiques du Paracétamol (Boulanouar, 2022).	36
Tableau 3-1 : Types et rôles de matériels et appareils utilisés	43
Tableau 3-2 : Produits chimiques et matériau minéral utilisés dans l'étude	45
Tableau 4-1 : Les énergies d'adsorption du Cu et Para sur la Kaolinite.....	57
Tableau 4-2 : Energie libre, Enthalpie et Entropie expérimentales liées à l'adsorption du Cu et de Para sur la Kaolinite	65
Tableau 4-3 : Paramètres cinétiques des modèles Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre d'adsorption du Cuivre (4 ppm) et Paracétamol (80 ppm).....	70
Tableau 4-4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich d'adsorption du Cu et Para sur le G-Ka	73
Tableau 4-5 : Taux de d'abattement des paramètres physicochimiques par le traitement des eaux usées par le G-Ka.....	78
Tableau 4-6 : Taux d'abattement de la DCO et de la DBO5 dans les EUH de CHU-MEL par le G-Ka	80
Tableau 4-7 : Taux d'abattement de la concentration en Cuivre et Paracétamol dans les eaux usées	81

Liste des Figures

Figure 1-1 : Structure du tétraèdre, de l'octaèdre et de leurs feuillets (Ekosse, 2000)	8
Figure 1-2 : Disposition des Oxygènes autour des atomes de Silicium du Tétraèdre et d'Aluminium de l'Octaèdre (Melle, 2007).	9
Figure 1-3 : Structure de la Kaolinite (Djeffal, 2008 ; Mohammad, 2007).....	12
Figure 1-4 : Diffractogramme DRX du Kaolin d'Etigbo (Laibi et al., 2017).....	14
Figure 1-5 : Thermogrammes ATD/TG du Kaolin d'Etigbo (Laibi et al., 2017)	14
Figure 1-6 : Divers processus de fixation d'un polluant à la surface de l'adsorbant (Melle, 2013).....	15
Figure 1-7 : Les étapes du mécanisme de l'adsorption (Abdelkader, 2017).....	17
Figure 1-8 : Classification des isothermes selon Giles (Giles et al., 1974).....	20
Figure 2-1 : Consommation de l'eau et production des eaux usées selon les secteurs d'usage d'eau (Sawadogo, 2018).....	24
Figure 2-2 : Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu (Khalfaoui, 2012)	33
Figure 2-3 : Diagramme de Pourbaix du Cuivre-eau (David, 2003 in Abdelkader, 2017)	33
Figure 2-4 : Chemin simple de parcours des résidus médicamenteux dans l'environnement (Thiebault, 2015).....	35
Figure 2-5 : Procédés d'élimination des RM dans les EU (Djemai & Boukrouk, 2020).....	35
Figure 2-6 : Structures et formes neutre et ionique du Para (Amalia et al., 2023).....	37
Figure 3-1 : Carte de la zone de prélèvement de la Kaolinite brute dans la mine d'Etigbo, Commune de Kétou, Bénin	39
Figure 3-2 : Carte de localisation du CHU-MEL (Site d'échantillonnage des eaux usées).....	40
Figure 3-3 : Diffractogrammes issus de l'analyse DRX des géopolymères élaborés (Dazogbo, 2022).....	42
Figure 3-4 : Courbe d'étalonnage pour la solution de Paracétamol $\lambda = 280 \text{ nm}$	48
Figure 3-5 : Surface libre de la Kaolinite de maille (001) obtenue selon les calculs de DFT. 50	
Figure 4-1 : Mécanisme d'adsorption du cuivre sur la surface de la Kaolinite.....	56
Figure 4-2 : Mécanisme d'adsorption du Paracétamol sur la surface de la Kaolinite.....	56
Figure 4-3 : Evolution de l'énergie de l'adsorption du Cuivre, de l'eau et du Para sur la Kaolinite en fonction de la température	58
Figure 4-4 : Evolution de l'effet de masse sur le rendement d'élimination.....	59
Figure 4-5 : Evolution du rendement d'élimination en fonction du temps de contact	60

Figure 4-6 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination des ETM et RM ..	61
Figure 4-7 : Effet du pH sur l'adsorption du Cuivre et du Paracétamol sur la Kaolinite	63
Figure 4-8 : Effet de la température sur l'adsorption du Cuivre et du Paracétamol sur le G-Ka	64
Figure 4-9 : Tracés selon la loi de Van't Hoff du profil de la constante de distribution (K_d) et la Température pour déterminer les énergies (libre, entropie et enthalpie).....	64
Figure 4-10 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cuivre par le G-Ka	66
Figure 4-11 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Paracétamol par le G-Ka	66
Figure 4-12 : Cinétique expérimentale de l'élimination du Cuivre par le G-Ka à différentes concentrations.....	67
Figure 4-13 : Cinétique expérimentale de l'élimination du Para par le G-Ka à différentes concentrations.....	68
Figure 4-14 : Modèles cinétiques de Lagergren et Blanchard de l'adsorption du Cuivre sur le G-Ka	69
Figure 4-15 : Modèles cinétiques de Lagergren et Blanchard de l'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka	69
Figure 4-16 : Simulation des modèles cinétiques d'adsorption du Cuivre sur le G-Ka.....	70
Figure 4-17 : Simulation des modèles cinétiques d'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka..	70
Figure 4-18 : Isothermes d'adsorption du Cuivre et du Paracétamol sur le G-Ka.....	71
Figure 4-19 : Modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du Cuivre sur le géopolymère de Kaolinite	72
Figure 4-20 : Modélisation de l'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka selon les modèles de Langmuir et Freundlich	72
Figure 4-21 : Profil du Facteur de séparation (R_L) du Modèle de Langmuir en fonction de la concentration	74
Figure 4-22 : Simulation des isothermes d'adsorption du Cuivre sur le G-Ka.....	74
Figure 4-23 : Simulation des isothermes l'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka.....	75
Figure 4-24 : Profils des paramètres physico-chimiques avant et après traitement des eaux usées prélevées au CHU-MEL selon différents sites	77
Figure 4-25 : Profils de la DCO et de la DBO5 avant et après traitement des eaux usées du CHU-MEL par le G-Ka.....	79
Figure 4-26 : Variation de la concentration du Cuivre et de Paracétamol comparée à la norme de rejet avant et après traitement par le G-Ka	80

Liste de Planches

Planche 3-1 : Sites prélevés : FS (Fosse septique), STEP (Station de traitement et d'eaux polluée) et mesure in situ (Mis) des paramètres physicochimiques (Photos prises par Zabene, 2023).....	41
Planche 3-2 : Transformation de l'argile : Argile brute (A) et géopolymère élaboré (B) (Dazogbo, 2022).....	41
Planche 3-3 : Valeurs obtenues lors de l'une des séances du calibrage du pH-mètre (A1 : pH 9,18 ; A2 : pH 4,00) et la coloration de la solution à l'ajout du cuVer1 (B1 : avant et B2 : après ajout) (Photos tirées par Zabene, 2023)	46
Planche 3-4 : Processus en cours de détermination de DCO (à gauche) et Matériel de DBO5 (à droite) (Photos prises par Zabene, 2023).	49
Planche 4-1 : Coloration des eaux usées avant (Eau brute) et après traitement (Proc Cu et Proc Para) par le géopolymère de Kaolinite (Photos tirées par Zabene, 2023).....	78

Liste des Abréviations, Acronymes et Sigles

Sigle/ Acronyme	Signification	Sigle/ Acronyme	Signification
°C	Degré Celsius	μS/cm	Microsiemens par centimètre
APHA	American Public Health Association	CTAB	Bromure cétyletriméthyl ammonium
Ce	Concentration à l'équilibre	DBO5	Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours
CE	Conductivité Electrique	DCO	Demande Chimique en Oxygène
CEC	Capacité d'Echange Cationique	DFT	Density Functional Theory
CHU-MEL	Centre Hospitalier Universitaire de la Mère et de l'Enfant de la Lagune	DGAE	Direction Générale des Affaires Economiques
CNHU-HKM	Centre National Hospitalier et Universitaire Hubert Koutoukou Maga	Eh	Potentiel Rédox
Co	Concentration initiale	éq.ch/L :	Équivalent-chimique par litre
Cu ²⁺	Ion Cuivrique ou Cuivre (II)	eV	Electron volt
ETM	Elément Trace Métallique	H + G	Huile + Graisse
EU	Eaux Usées	LHA	Laboratoire d'Hydrologie Appliquée
EUH	Eaux Usées des Hôpitaux	MES	Matières En Suspension
EUI	Eaux Usées Industrielles	mg/g	Milligramme par gramme
G-Ka	Géopolymère élaboré à base de la Kaolinite	mL	Millilitre
K	Degré Kelvin	mol/L	Mole par litre
MEHU	Ministère de l'Environnement, de l'Habitat et de l'Urbanisme	OBEMINE S	Office Béninois des Mines
MEM-Bénin	Ministère de l'Eau et de Mines du Bénin	PF	Perte au Feu
mg/L	Milligramme par litre	ppm	Partie par million
MOF-5	Metal- Organic Framework -5	R (%)	Rendement en pourcentage
OD	Oxygène dissout	STEP	Station de Traitement d'Eau Polluée
Para	Paracétamol	T°C	Température en °C
pH	Potentiel en Hydrogène	TDS	Total Disolved Solids
Qe	Quantité absorbée à l'équilibre	T-Oc-T	Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre
Qm	Quantité absorbée maximale	tr/min	Tour par minute
RM	Résidus Médicamenteux	UCIIME	Unité de Chimie Inorganique, d'Ingénierie des Matériaux et de l'Environnement

INTRODUCTION

La quantité d'eaux usées produites et leur charge polluante globale, sont en augmentation constante dans le monde entier (UN Water, 2017) et la demande en eau ne fait qu'augmenter dans son ensemble par l'accroissement démographique, dont le pic prévisible atteindra 9,6 milliards d'habitants en 2050 (Bloom, 2020). Selon le Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau de 2017 du sommet de *Place de Fontenoy*, tenu à Durban, il est probable que plus de 80% des eaux usées du monde soient rejetées sans traitement vu l'écart qu'il y a dans le taux de traitement des eaux usées entre les pays à revenu élevé (70%) (Zhu et al., 2018) et les pays à faible revenu (8%) quelle que soit leur nature (UN Water, 2017).

En plus de la matière organique (Mama et al., 2011; Yessoufou et al., 2017) et des microorganismes pathogènes rencontrés, les eaux usées sont chargées des produits phytosanitaires (pesticides), des hormones, des résidus médicamenteux (Sopoh et al., 2021) et micropolluants tels que les éléments traces métalliques (Kaki et al., 2011; Yehouenou, 2013) et bien d'autres substances toxiques causant des maladies à forte teneur (une fois, dépassant le seuil) pour les humains et les animaux (Henry, 2007; Kengni et al., 2012).

Plusieurs auteurs ont souligné que les eaux usées industrielles dans certaines villes du Bénin finissent leur parcours dans les plans et cours d'eau douce (Dogbè & Fiogbé, 2014 ; Elegbede et al., 2020 ; Houemenou, 2020 ; Yehouenou, 2013) bien que certaines usines et hôpitaux comme la SOEBBRA, SOTIBE, Racine Bénin, ... disposent des stations d'épuration. Pourtant le Décret n°2001-109 du 4 Avril 2001 fixant les normes de rejet des eaux résiduaires en République du Bénin, interdit à son Article 3 ; le rejet des eaux usées industrielles dans les caniveaux d'évacuation des eaux pluviales et poursuit à son Article 4 ; le rejet d'eaux usées dans un milieu récepteur doit être conforme aux exigences contenues dans le permis de déversement (MEHU, 2001).

Le traitement des eaux usées industrielles représente, donc, de nos jours et dans les années à venir si rien n'est fait, l'un des défis majeurs liés à l'eau auquel le Bénin doit faire face vu la rareté des STEP et la nature limitée de leur capacité de traitement avec efficacité douteuse (Suanon et al., 2016).

La pollution des ressources en eau par les éléments traces métalliques (ETM) et résidus médicamenteux au Bénin est déjà réelle et plusieurs recherches en ont fait l'objet.

Yehouenou, (2013), a constaté que la variation de la teneur en ETM est plus forte à Ganvié (40,98 %), suivi de Sô-tchanhoué (40,65 %) et Ahouansoni (26,70 %) dans le lac Nokoué et

est due aux activités effectuées dans ces zones qui sont les sources de contamination en ces ETM. En 2020, Gbaguidi et al. (2020) ont rencontré de fortes teneurs en zinc (340 mg/kg), en cadmium (7 mg/kg), en plomb (60,75 mg/kg), et en cuivre (8,25 mg/kg) dans les sédiments du lac Toho. Elegbede et al., (2020) constatèrent dans la suite que, les teneurs en ETM dans les produits halieutiques provenant du lac Nokoué sur le marché dépassent le seuil toléré de plomb et de cuivre pour les échantillons de poissons et de crevettes (2,85 mg/kg). Les teneurs en cadmium chez les poissons dépassent les normes dans les 80 % des cas (0,1 à 0,3 mg/kg). La récente étude de Dovonou et al. (2022), signale également la présence du Pb (0,25 mg/L), du Cu (1,35 mg/L), du Zn (0,33 mg/L) et du Cd (0,015 mg/L) dans le lac Azili.

Aussi, plus de 150 produits pharmaceutiques circulent sur le marché au Bénin, répartis en plusieurs catégories. Parmi eux, les résidus de l'aspirine, du paracétamol, de l'ibuprofène, du diazépam, du diclofénac et de la carbamazépine sont plus rencontrés dans la matrice environnementale (Yessoufou et al., 2016). Todedji et al., (2020), effectuèrent une caractérisation physico-chimique et toxicologique des eaux usées des centres hospitaliers du département du littoral (Cotonou). Ils constatèrent qu'hormis le pH, la température et la CE, tous les autres paramètres avaient des valeurs supérieures aux normes de rejet dans l'environnement avec une DBO₅ de 86,33 mgO₂/L et une DCO de 164,54 mgO₂/L. En évaluant l'efficacité de traitement des eaux usées par les STEP des Centres Hospitaliers dans le même département du littoral en 2021, ces auteurs trouvèrent que ces STEP sont inefficaces dans certaines zones et pour certains polluants, c'est le cas par exemple de la concentration en cuivre qui était de 2,81 mg/L à l'entrée de la STEP de Centre National Hospitalier Universitaire Hubert Koutoukou Manga (CNHU-HKM) mais n'a été rabattue qu'à 2,7 mg/L, demeurant supérieure à la norme de rejet fixée à 2,5mg/L, soit un taux d'abattement de 3,91% seulement.

La présence de ces micropolluants dans les milieux naturels est une exposition à des risques écotoxicologiques pour la santé de l'Homme via la chaîne trophique auquel il appartient par bioaccumulation. Dans le milieu aquatique, ces risques peuvent conduire à la féminisation des poissons (Gross-Sorokin et al., 2006), de lésions rénales et une altération de leurs branchies causées par le diclofénac (Poiger et al., 2001), des effets neurotératogènes pour l'Homme (Olney et al., 2000), de cancer et bien d'autres maladies.

Dans ces conditions, Vaessen & Brentführer (2015) soutiennent que la prévention constitue alors le seul moyen pour éviter ou limiter les conséquences de la détérioration des ressources en eau en appliquant de traitement des eaux.

Plusieurs méthodes ont été mises en jeu pour éliminer les micropolluants dans les effluents en occurrence la flottation ionique, l'extraction par membrane émulsionnée (Duangchan et al., 2023 ; Sawadogo, 2018 ; Sengupta et al., 2007) , l'extraction par solvant (Bodjona et al., 2018), l'osmose inversée, le traitement électrochimique, oxydation avancée (Lambert et al., 2014 ; Meunier et al., 2004 ; Xiu et al., 2020), le traitement à l'ammoniac aqueux quasi critique à basse température (Krason & Pietrzak, 2018) et l'adsorption par un solide (Gu et al., 2019) comme le charbon actif, l'argile, la poudre (ou cendre) des racines ou des noix,... (Bahia, 2018 ; Kayode et al., 2021), coprécipitation (Li et al., 2020), traitement biologique (Todedji et al., 2021), etc.

Ces méthodes utilisées sont coûteuses et d'application difficile. L'utilisation de la technique d'adsorption qui est considérée comme un traitement de choix, reste freinée par le prix élevé du matériau adsorbant et la durée d'adsorption (Gu et al., 2019). Le développement de cette technique est alors tourné vers les adsorbants moins coûteux, disponibles et facilement utilisables (Djeffal, 2008). Parmi ces adsorbants, les argiles augurent une piste de soulagement et constituent un grand intérêt ; dans l'élimination de métaux traces dans les eaux usées (Hoyer et al., 2015 ; Ünügül & Nigiz, 2022). Dans la classe des argiles, le pouvoir adsorbant de la Kaolinite a été étudié et abouti à des résultats satisfaisants (Djeffal, 2008 ; Chouchane et al., (2016). Cependant, le recours à la Kaolinite comme adsorbant des ETM et des RM par des industriels est encore freiné par le fait que la mise au point d'un mode opératoire descriptif, efficace et harmonisé n'est encore au rendez-vous bien que certaines recherches actuelles s'y intéressent. Des investigations ont été effectuées sur la Kaolinite de Kétou et ont révélé son pouvoir sur l'élimination des colorants organiques, c'est le cas de l'adsorption à 80% du Bleu de Méthyle en utilisant 0,7 mg/L (Dazogbo, 2022) et l'adsorption du Rouge-Congo au même taux avec un ratio de 0,8 mg/L (Zanou, 2022).

Constatant les résultats satisfaisants de l'élimination des colorants organiques par les géopolymères élaborés à base de la Kaolinite de Kétou, il devient nécessaire de déterminer leurs capacités d'élimination des ETM et des RM dans les eaux usées industrielles en déterminant les conditions opératoires qui permettent l'obtention des rendements meilleurs. Etant donné que l'adsorption est fonction des plusieurs paramètres (pH, température, granulométrie, ratio massique, la concentration de la d'adsorbat, la vitesse d'agitation, etc.) et que le rendement varie selon que l'un ou l'autre paramètre varie, la détermination de valeurs optimales de ces paramètres est très cruciale afin de rendre la méthode plus rentable et applicable.

Cette expérimentation nécessite une orientation théorique pour comprendre en amont et en aval le comportement des adsorbats sur les surfaces de la Kaolinite et en même temps le mécanisme d'adsorption, les limites et conditions d'adsorption et celles qui conduisent à la désorption. L'analyse quanto-chimique est l'une des meilleures approches par des calculs utilisant la Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT) pour permettre de prédire ces événements afin de faciliter les expérimentations (Hounfodji, 2021).

En guise d'avancer les approches-solutions de la problématique de la pollution des écosystèmes par les eaux usées, le présent projet de recherche intitulé : « ***Elimination des Eléments Traces Métalliques et Résidus Médicamenteux dans les Eaux Usées Industrielles par adsorption physico-chimique sur la Kaolinite de Kétou (Bénin)*** » apparaît sur la scène scientifique.

Cette étude se justifie par le fait que la pollution des écosystèmes par des ETM et les RM les plus usuels est déjà effective et nuisible, les sources sont bien connues, d'où les approches solution doivent être envisagées en recourant aux méthodes écologiques (moins polluantes) pour préserver l'environnement dont dépend la santé humaine.

L'intérêt de cette recherche se manifeste dans le soulagement que la mise au point d'une méthode moins couteuse, non toxique, facile à se ravitailler peut apporter aux industriels et agents de santé publique dans les coûts liés au traitement des eaux usées d'une part et d'autre part, l'apport d'une valeur ajoutée à cette argile de Kétou.

Son intérêt scientifique est couvert par sa contribution à l'amélioration des connaissances sur la propriété de sorption de la Kaolinite.

L'objectif général de cette étude est d'optimiser la fixation des ETM et des RM par la Kaolinite afin d'améliorer la méthode et augmenter le rendement d'adsorption.

Cependant, de manière spécifique, ce travail vise à :

1. déterminer théoriquement les mécanismes d'adsorption (surfaces de contact, énergies et types d'attaque) des ETM et RM sur la Kaolinite, par des calculs de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) ;
2. déterminer par expérimentation, les paramètres optimaux, les types de modèle de la cinétique et d'isotherme auxquels obéit l'adsorption des ETM et RM par le géopolymère élaboré à base de la Kaolinite ;
3. appliquer le mode opératoire optimisé sur les EUI en quantifiant le taux d'abattement des ETM, des RM et des paramètres physicochimiques des EUI par le géopolymère.

S'inspirant des études antérieures du domaine, nous avons mené cette investigation selon les hypothèses suivantes :

1. l'adsorption de composés organiques (RM) serait régulée par les interactions faibles de type Van der Waals selon deux plans : l'attaque horizontale étant plus spontanée que celle verticale, tandis que l'adsorption des composés inorganiques (ETM) serait guidée par l'attraction électrostatique ionique en un seul mode et les deux seraient endothermiques.
2. l'optimum d'élimination exigerait un milieu très acide, dans des basses températures avec une vitesse d'agitations supérieure à la plus grande envisagée lors d'une floculation de potabilisation de l'eau (180 tr/min), un ration massique inférieur à 0,1 g/L du géopolymère pour une cinétique de pseudo-premier ordre selon le modèle d'isotherme de Freundlich pour RM, ce pendant une cinétique de pseudo second ordre suivant le modèle d'isotherme de Langmuir pour les ETM.
3. l'élimination de la charge polluante dans les eaux usées industrielles par la Kaolinite serait très élevée avec un rendement dépassant 80%.

Cette recherche se limite à une investigation quanto-chimique sur les surfaces, mode de contact et énergie de l'adsorption d'abord. Dans la suite, elle considère la modélisation de l'élimination des ETM et RM par le géopolymère fabriqué à base de la Kaolinite d'Etigbo pendant un temps de contact de 72 heures, par une adsorption en solution aqueuse contenant des Cu^{2+} et une autre contenant le paracétamol. Elle se termine par l'application aux eaux usées industrielles non traitées collectées au Centre Hospitalier Universitaire de la ville de Cotonou. L'optimisation a concerné les paramètres suivants : la Masse, le Temps de contact, la Vitesse d'agitation, le pH, la Température et la Concentration initiale. L'effet de traitement de l'eau usée par la Kaolinite a été évalué sur les paramètres tels que : le pH, l'Eh, la CE, le TDS, la Salinité, la DBO5, la DCO et la concentration en Cuivre et Paracétamol.

Mettant en apostrophe l'introduction et la conclusion, ce travail est structuré en quatre chapitres. Le premier présente les Généralités sur les argiles et les mécanismes d'adsorption, le deuxième s'intéresse aux eaux usées, aux Eléments Traces Métalliques, et aux Résidus Médicamenteux, le troisième décrit l'approche expérimentale en présentant les sites d'échantillonnage et scrutant les méthodes et matériel utilisés et le dernier présente et discute les résultats obtenus.

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES ARGILES ET LES METHODES D'ABSORPTION

Généralités sur les argiles

Kaolinite

Etat de l'art sur la Kaolinite de Kétou

Mécanismes d'adsorption

Chapitre 1 : GENERALITES SUR LES ARGILES ET LES METHODES D'ADSORPTION

1.1. GENERALITES SUR LES ARGILES

1.1.1. Définition et formation des argiles

Connu depuis l'aube de temps, le mot « argile » dérive du mot grec « argilo » dont la racine « *argos* » signifie blanc, ou du latin « *argila* » qui veut dire argile. Cette nomenclature est due à la couleur du matériau utilisé en céramique, découvert sur les berges du fleuve Amour en Russie orientale (Zahaf, 2017).

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 2 μm quelle que soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (Ferhat, 2012).

Selon Hillier (1995), le processus de formation des argiles les repartit en argiles sédimentaires et argiles résiduelles. Celles qui sont formées à partir des boues déposées dans les bassins marins ou plus rarement lacustres ; sont des argiles sédimentaires, tandis que les argiles résiduelles sont formées par l'altération de certaines roches en particulier par leur dissolution sous l'effet d'eau chargée de gaz carbonique sans aucun déplacement, poursuit Dill, (2017).

1.1.2. Composition minéralogique

Les argiles sont formées de très fines particules minérales dont les plus communes sont la kaolinite, l'halloysite (kaolinite hydratée), la montmorillonite, l'illite, la vermiculite (Djeffal, 2008), et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...)(Choumane, 2015). Ces minéraux peuvent être déposés sur place, formant une argile résiduelle (argiles à silex, argiles de décalcification) ou être transportés par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (argiles des fonds océaniques) (Samaked, 2008 in Zanou, 2022).

Les argiles sont en général des aluminosilicates en feuillets constitués de couches d'alumines (Al_2O_3) et de silice (SiO_2), reliées par les atomes d'oxygène(O) et groupes d'atomes d'hydroxyde (OH) mis en commun, répondant à la formule générale : $(\text{SiO}_2)_m(\text{Al}_2\text{O}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_p$ (Abdelkader, 2017; Harrat, 2007).

1.1.3. Structure et classes des Argiles

La structure des argiles est issue de celles des nanoparticules qui les composent. Ces dernières sont formées d'un empilement de feuillets élémentaires constitués par l'association de deux unités structurales de base : le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'alumine et éventuellement de magnésium (Gu et al., 2019).

➤ Couche tétraédrique

C'est la couche ayant une unité structurale tétraédrique formée de quatre oxygènes et d'un cation central Si^{+4} (SiO_4^{4-} , dominant) et/ou Al^{3+} (AlO_4^{5-} , fréquent) et/ou Fe^{3+} (FeO_4^{5-} , occasionnel). La liaison entre les unités tétraédriques est le résultat de la mise en commun de trois sommets dont chaque oxygène en est le porteur : quatre oxygènes (oxygènes basaux, le quatrième étant l'oxygène apical)(Zahaf, 2017). Les oxygènes basaux forment un plan d'oxygène de symétrie hexagonale (**Figure 1-1**). La formule générale de cet ensemble est un polymère anionique $n [(-\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}]$ (Bahia, 2018).

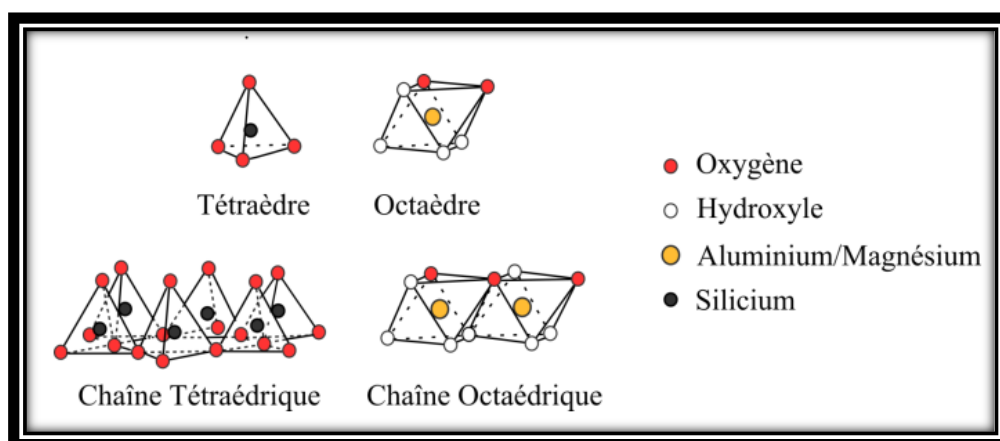


Figure 1-1 : Structure du tétraèdre, de l'octaèdre et de leurs feuillets (Ekosse, 2000)

➤ Couche octaédrique

Elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement Al^{3+} et/ou Fe^{3+} et/ou Mg^{2+} et/ou Fe^{2+} , lui conférant ainsi une coordinance VI (Zahaf, 2017). Si tous les sites octaédriques sont occupés, principalement par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins. La couche est dite trioctaédrique. Si les cations des octaèdres sont principalement trivalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins (**Figure 1-1**). La couche est dite dioctaédrique. La formule générale de ce groupement est $n [\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n [\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ (Myriam, 2020).

Dans les deux structures, le Si et l'Al, qui sont les éléments essentiels, sont entourés d'oxygènes et d'hydroxyles (**Figure 1-2**), constituant ainsi le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante.

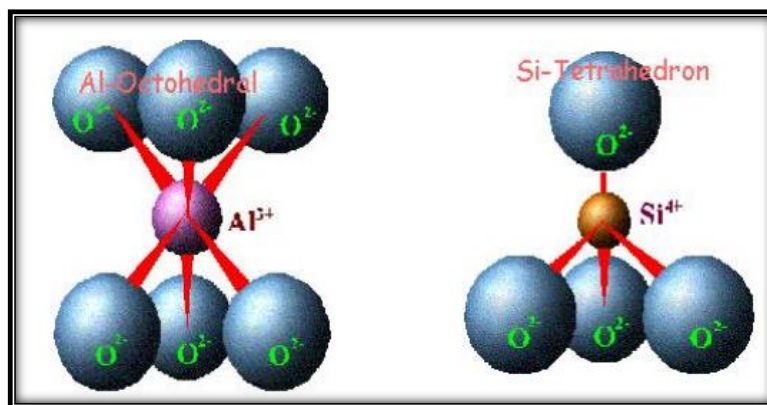


Figure 1-2 : Disposition des Oxygènes autour des atomes de Silicium du Tétraèdre et d'Aluminium de l'Octaèdre (Melle, 2007).

Partant de leur structure, l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) classe les argiles trois grandes familles, dans les quelles, on retrouve des sous-catégories qui dépendent de plusieurs autres paramètres dont notamment : la nature du feuillet octaédrique, la charge de la couche, et la présence d'eau dans l'espace entre les couches (Brindley, 1966 ; Guggenheim et al., 2006).

➤ **Famille du Tétraèdre -Octaèdre (1T : 1Oc)**

Les argiles de cette famille sont formées de feuillets comprenant une couche tétraédrique dont les sommets sont occupés par le Si, tandis que dans ceux de la couche octaédrique l'Al s'y loge. L'épaisseur de cette couche est d'environ 7 Å (Zahaf, 2017). La kaolinite est l'argile, la plus rencontrée de cette famille, qui est un polymorphe de l'halloysite et de la Dickite.

➤ **La famille du Tétraèdre-Octaèdre- Tétraèdre (2T : 1Oc)**

Est une famille dont les argiles correspondantes ont un feuillet octaédrique relié à deux feuillets tétraédriques, avec une épaisseur d'environ 10 Å, il s'agit de la famille caractéristique des illites. Lorsqu'il n'y a pas eu une substitution cationique entre Si^{4+} par Al^{3+} , le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire.

➤ **La famille de Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre-Octaèdre libre (2T :1Oc :1Oc')**

Dans cette famille, les argiles sont constituées d'une couche T-Oc-T et un autre feuillet octaédrique non relié entre eux, avec une épaisseur d'environ 14 Å. On y trouve les matériaux de la famille des chlorites, pour qui la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire (El-Denglawey et al., 2022).

A cette classification structurale, une classification chimique a été complétée selon la composition de l'argile, dont les grandes classes (Adeyi et al., 2019 ; Errais, 2011 ; Deng et al., 2002) sont reprises dans le **Tableau 1-1**.

Tableau 1-1 : Classification des argiles selon la composition chimique (Deng et al., 2002)

PRINCIPALES FAMILLES		ESPECES MINERALES		
		Composants principaux		
		Si et Al	Si et Mg	Si et Fe
MINERAUX A 2 COUCHES		Kaolinite , Dictite, Halloysite	Antigorite	Greenalite, Berthiérine
MINERAUX A 3 COUCHES	Illites	Illite, Vermiculite	Ladickite, Vermiculite, Saponite	Glauconite
	Montmorillonites	Montmorillonite, Beidellite	Stevenite	Montronite
	Pyrophyllite et talc	Pyrophyllite	Talc	
	Interstratifiés	Illite-montmorillonite	Corrensite	Berthiérine-chlorite
MINERAUX A 4 COUCHES	Chlorite	Sudoite	Penninite	Thuringite
MINERAUX FIBREUX(Palygorskites)		Attapulgit	Sépiolite	

Les argiles manifestent des propriétés suivantes, dues aux caractéristiques telles que ; la dimension des particules ; la structure minéralogique particulière (structure phylliteuse) ; la densité de charge électrique négative constante sur les surfaces de base ; et le caractère amphotère des hydroxydes formés aux extrémités des feuillets.

➤ **Surface spécifique et Capacité d'échange cationique**

La surface spécifique d'un matériel est la surface développée par l'ensemble des grains (Mekibes, 2012). Elle s'exprime en m^2/g et varie selon le type de minéral et de pH. La capacité d'échange cationique (CEC) est due au déficit de charges positives au sein de la structure des argiles qui est compensé par la présence des cations interfoliaires (exemple : Na^+ , Ca^{2+} , ...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface (Hendershot & Duquette, 1985), et cela peut conduire à l'apparition des charges superficielles de surface. De manière générale, la tendance suivie par l'échelle d'affinité entre les cations compensateurs et l'argile est la suivante (Amacher et al., 1990) : $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ et $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

➤ D'autres propriétés comme : les charges de surfaces argileuses, la plasticité, la porosité, la taille et forme, des propriétés colloïdales sont disposées par argiles.

Le **Tableau 1-2** regroupe les surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.

Tableau 1-2 : Quelques valeurs des surfaces spécifiques et des CEC des quelques argiles (Ajala et al., 2022)

Types d'argiles	Surface interne	Surface externe	Surface totale	CEC
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-10
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

La caractérisation des argiles fait recours à plusieurs méthodes à savoir l'analyse dilatométrique, l'analyse granulométrique, la diffraction aux rayons X(DRX), la spectrométrie de fluorescence des rayons X(XRF), l'analyse thermique (gravimétrie-ATG ou différentielle-ATD), la microscopie électronique à balayage (MEB) la spectroscopie infra-rouge (IR), etc., dont la plupart sont décrites par Skoog et al., (2014). Leur choix est fonction de l'objectif du chercheur et l'instrumentation disponible. Notons que ces méthodes ne sont précises au même degré et ne donnent pas la même information.

1.1.4. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles interviennent dans la réduction de problèmes environnementaux liés à la pollution, ce qui fait que leurs applications augmentent toujours. Laibi et al. (2017) énumèrent certaines à savoir :

- le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (Rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl en 1986) ;
- le rôle de rétention vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- utilisé en pharmacie ;
- etc.

Suite aux propriétés d'adsorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des polluants dans les eaux naturelles et dans les sols. Dans le cadre de ce travail, nous voulons étudier cette propriété pour la Kaolinite de Kétou, ce qui fait que nous y présentons plus de détails dans la suite.

1.1.5. Kaolinite

La Kaolinite est une roche provenant de l'altération par l'humidité « kaolinisation » des roches à feldspaths et des granites. La kaolinite se trouve dans les roches argileuses comme le kaolin

ou dans les roches magmatiques (Djeffal, 2008). C'est une argile de type 1/1(T- Oc), qui signifie qu'un feuillet de kaolinite est formé de deux couches (**Figure 1-3**) :

- une couche octaédrique (Oc) ; $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$ (sept atomes pour six sommets plus l'aluminium au centre). Les OH et l'Oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.
- une couche tétraédrique ; SiO_4 (cinq atomes pour quatre sommets plus le Silicium au milieu). Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche.

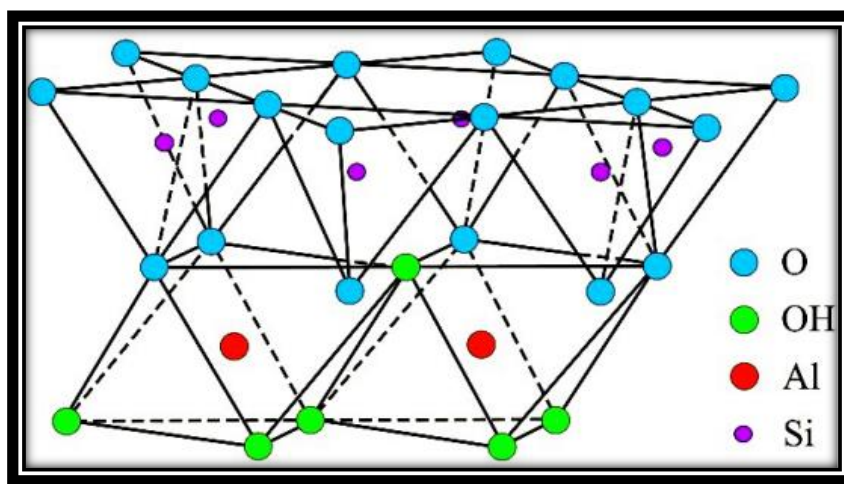


Figure 1-3 : Structure de la Kaolinite (Djeffal, 2008 ; Mohammad, 2007)

On reconnaît à la Kaolinite (Kaolin en général) les caractéristiques telles que : une couleur blanche ou proche du blanc, bien que cette couleur puisse varier selon les impuretés accompagnatrices comme le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes, sulfures et carbonates (Chen et al., 2000 ; Thiebault, 2015), une forme de minces feuillets de $\sim 2\mu\text{m}$ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés (Wilson, 2006 in Mohammad, 2007), une capacité d'échange cationique de 3-6 méq/100g (Errais, 2011), pour une surface spécifique dont l'intervalle peut être de 5 - 20 m^2/g (Harrat, 2007) ou 10-20 m^2/g (Ajala et al., 2022) et la surface interne quasiment nulle. La dureté sur l'échelle de Mohs est comprise entre 1 et 2 ($\sim 1,5$), c'est ainsi qu'elle n'est pas abrasive (Bouras, 2003). L'eau absorbée est éliminée vers 100°C . A 600°C , la kaolinite perd son eau de cristallisation pour donner la métakaolinite. A 980°C environ on a la transformation de la métakaolinite en mullite et Al_2O_3 . Finalement vers 1200°C on peut observer la transformation rapide de la silice en cristobalite et la réaction entre Al_2O_3 et SiO_2 . Le produit de cette réaction est encore la mullite (Koneshloo, 2007).

1.1.6. Etat de l'art sur la Kaolinite de Kétou

La synthèse des travaux du ministère de l'eau et des mines du Bénin sur les potentialités minières du Bénin dans l'aspect de l'exploitation du Kaolin (MEM-Bénin, 2021), retient les éléments suivants : la zone qui recèle le Kaolin comprend trois secteurs : Adjozounmè, Ohizinhan et Adakplamè situés respectivement à 4 km, 20 km et 12 km du centre-ville de la commune de Kétou, Département de l'Ouémé, située à 150 km environs de Cotonou.

Après la mise en évidence du Kaolin par des puits réalisés par OBEMINES (1982) vingt-trois sondages d'un métrage global de 408,1 m ont été réalisés. Pendant la campagne de 1977-1978, effectuée par IR BREDIA, au total, trente-huit puits cumulant une profondeur totale de 277,9 m ont été réalisés dans la zone d'Adjozounmè. Près de 90 % des puits foncés sur ce prospect ont traversé une couche de Kaolin de 2 à 6 m d'épaisseur, à une profondeur variant de 4 à 8 m. En 1982, les travaux de l'ONU ont mis en évidence un puissant niveau de Kaolin dans l'ensemble altéré et pollué à Ohizinhan.

De ces essais de prospection, il se dégage des analyses géochimiques et mécaniques suivantes : existence d'un gisement de Kaolin blanc de forme elliptique avec un axe long d'environ 600 m et d'un axe court d'environ 350 m ; avec un coefficient de recouvrement de 1,8 favorable à une exploitation à ciel ouvert économiquement rentable, dont la plus grande partie de ce Kaolin est polluée, colorée surtout en jaune, en rose, en rouge, etc. Celui d'Adjozounmè peut être utilisé en céramique industrielle entre 25 à 50%.

Laibi et al., (2017) ont effectué des recherches sur le Kaolin de la localité d'Etigbo (Kétou) et de Baka (Parakou). Les résultats de ces recherches permettent d'avoir des connaissances sur la caractérisation du Kaolin d'Etigbo qui fait l'objet de cette étude à savoir :

- i) la teneur en matière organique du Kaolin d'Etigbo est de 2,65%, légèrement supérieure au seuil de 2% et est acceptable en géotechnie (IFSTTAR, 1987), sa composition granulométrique est de : Argile : 43,5 %, Limon : 53,5 % et Sable : 3 %, ce qui le rend dans la classe de sol limono-argileux.
- ii) l'analyse chimique révèle que le Kaolin d'Etigbo est aluminosilicaté selon la composition chimique suivante :

Tableau 1-3 : Composition en oxydes dans le Kaolin d'Etigbo (Laibi et al., 2017)

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total
(%)	39,37	30,90	13,20	0,02	0,10	<LD*	0,03	0,21	1,58	0,24	13,91	99,56

*Limite de détection

- iii) la DRX a montré la prédominance de la Kaolinite à 78, 2 %, suivie de l'Hématite à 13,2 %, en suite le Quartz (7,0 %), en fin l'Anatase (1,6 %), l'Illite et la Microcline n'ont pas été détectées (**Figure 1-4**).

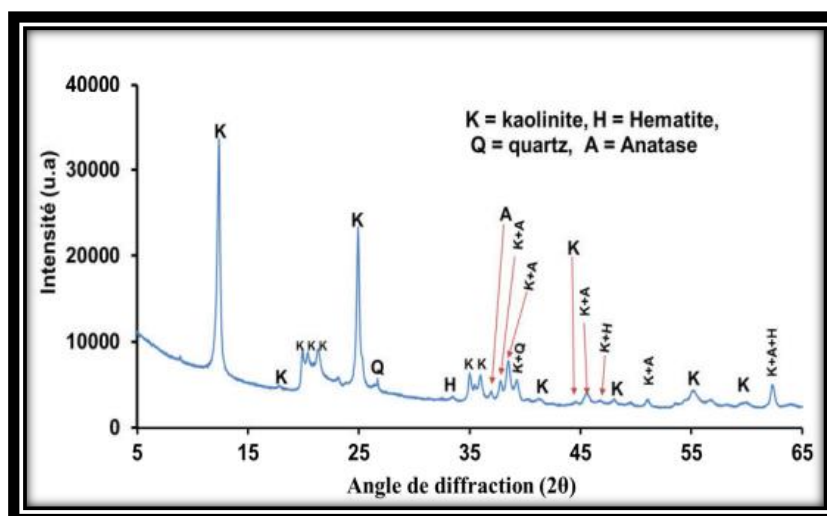


Figure 1-4 : Diffractogramme DRX du Kaolin d'Etigbo (Laibi et al., 2017)

- iv) l'analyse thermographique (ATD et TG) ont montré l'existence de cinq pics (**Figure 1-5**) dont deux pics endothermiques : le premier à 56, 22°C conduisant à la perte de l'eau hygroscopique, et le second à 513°C marquant la déshydroxylation de la kaolinite et formation de la métakaolinite. Trois pics exothermiques, le premier à 326,58°C impliquant la combustion de la matière organique, le deuxième à 985°C pouvant être associé à la formation de Mullite ou de spinelle et le dernier à 1212°C supposé attribué à la formation d'une deuxième génération de mullite (Sorgho et al., 2019).

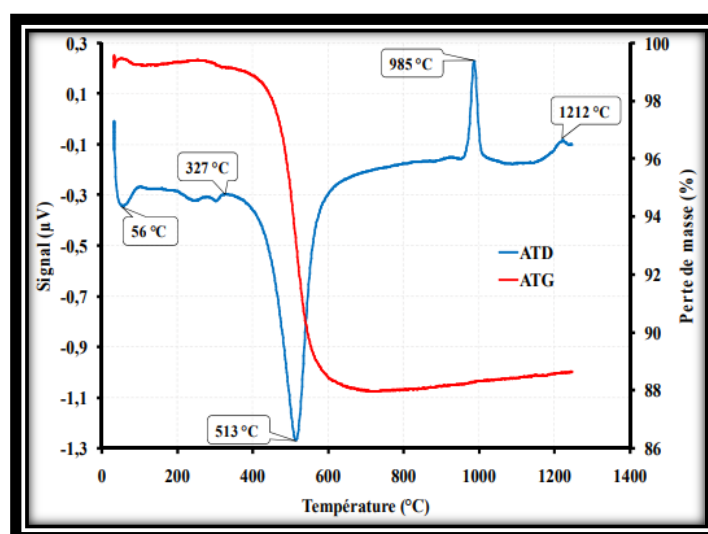


Figure 1-5 : Thermogrammes ATD/TG du Kaolin d'Etigbo (Laibi et al., 2017)

Thierry (2019) a observé que dans l'exploitation de l'argile dans la commune d'Agbangnizoun, 45 % des ménages vivent des revenus de l'exploitation de l'argile. La préoccupation majeure de la population est le revenu immédiat à tirer quels qu'en soient le coût social qu'entraîne l'activité d'une part, et le prix environnemental à payer d'autre part.

1.2. MECANISMES D'ADSORPTION

1.2.1. Généralités sur l'adsorption

Plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer ce qu'est l'adsorption. Sun et Meunier (2003) l'ont définie comme un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant.

Le processus de transfert de phase est largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances de phases fluides (gaz ou liquides). A cet effet, les polluants (des molécules ou des ions) des eaux à purifier, se fixent à la surface de l'adsorbant employé selon divers processus (Figure 1-6).

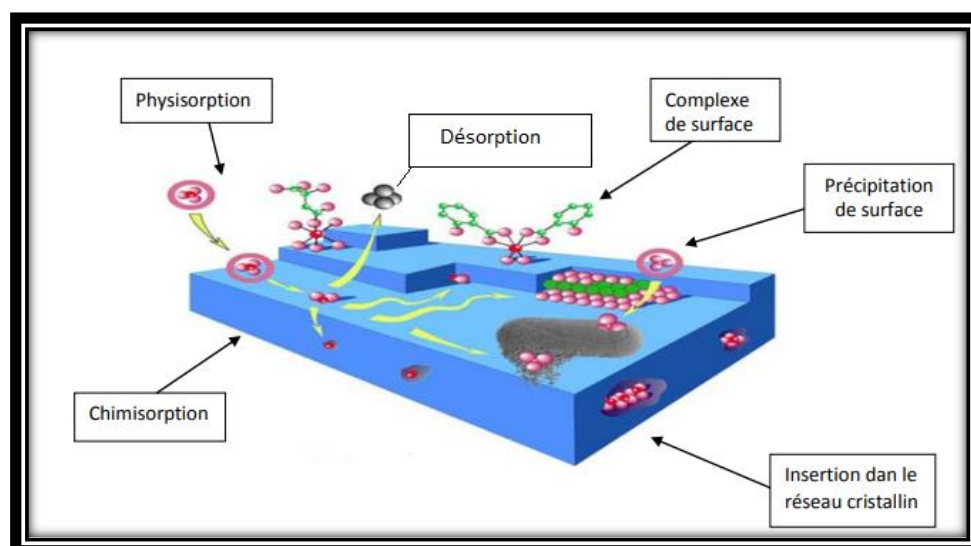


Figure 1-6 : Divers processus de fixation d'un polluant à la surface de l'adsorbant (Melle, 2013)

On distingue deux types d'adsorption.

➤ L'adsorption physique ou Physisorption

La physisorption est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van Der Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant. Ce phénomène se produit à basse température et pour des énergies de l'ordre de 10 kcal/mol tout au plus (Errais, 2011).

➤ L'adsorption chimique ou Chimisorption

Est une adsorption qui résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge (Kayode et al., 2021). Une chaleur d'adsorption élevée caractérise l'adsorption chimique. Dans le **Tableau 1-4** sont regroupées les principales caractéristiques de la physisorption et la chimisorption.

Tableau 1-4 : Différences entre la physisorption et la chimisorption (Khiredine, 2016)

Propriété	Physisorption	Chimisorption
Type des liaisons	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	< 10 kJ/mol	> 25 kJ/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par un accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature de l'adsorbat)
Distance entre les molécules et la surface du solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Type de formation et Energie de saturation	Multicouche 0 et 40 kJ/mol	Monocouche ≥ 40 kJ/mol
La nature d'adsorption	Dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant.	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat.

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Les étapes les plus rencontrées d'un phénomène d'adsorption sont (**Figure 1-7**) : (1) la diffusion externe (-très rapide-, correspond au transfert du soluté, molécules de la phase liquide à la surface externe de l'adsorbant), (2) la diffusion interne (-rapide-, les particules de fluide pénètrent dans les pores ; elle dépend du gradient de concentration du soluté), (3) la diffusion de surface (-lente-, correspond à la fixation des molécules à la surface des pores et (4) l'adsorption proprement dite (Akçay, 2006 ; Djemai & Boukrouk, 2020 ; Wang et al., 2007).

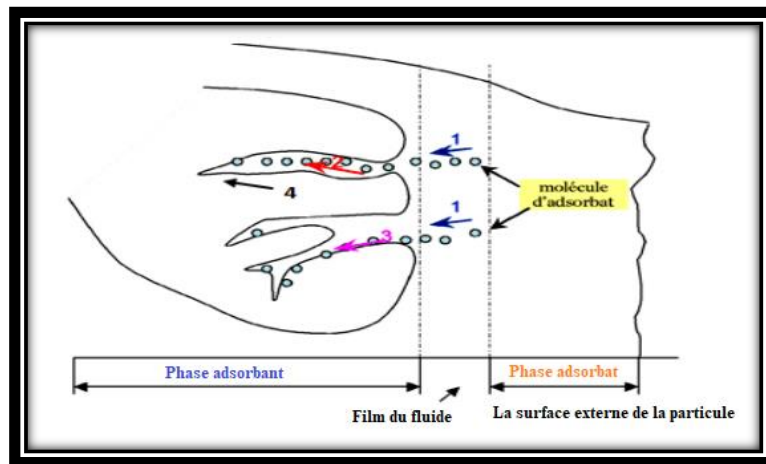


Figure 1-7 : les étapes du mécanisme de l'adsorption (Abdelkader, 2017)

Le mécanisme et le phénomène d'adsorption sont liés aux caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat (Melle, 2013) :

➤ **facteurs liés à l'adsorbat**

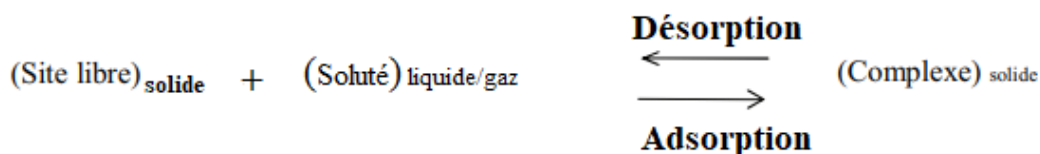
Le rendement d'adsorption augmente lorsque : 1) la polarité diminue ; 2) la concentration de l'adsorbat augmente ; 3) l'ionisation ou la dissociation diminue ; 4) la solubilité diminue ; 5) la température augmente (l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température, cependant, l'adsorption physique est exothermique).

➤ **facteurs liés à l'adsorbant**

Les propriétés suivantes de l'adsorbant jouent sur l'adsorption : 1) la surface spécifique ; 2) la distribution des tailles de pores ; 3) la nature physico-chimique de la surface ; 4) le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

1.2.2. Equilibre thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide est un équilibre qui peut être représenté par l'équation chimique :



Ainsi l'adsorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K^0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k_1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k_{-1}). La variation d'enthalpie libre (ΔG) est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stœchiométriques. Elle peut être exprimée par la relation de l'**Equation 1-1** (Boucekkine et al., 2008).

$$\text{Équation 1-1 : } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} * a_{\text{soluté}}} \quad \text{et} \quad K^\circ = \frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} * a_{\text{soluté}}}$$

ΔG° : Variation de l'énergie libre standard, $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$, T = température en degré Kelvin et a = activité en mol/L. Au début de la réaction, ΔG est négative et devient nulle quand on atteint l'équilibre. Ainsi à l'équilibre, l'Équation 1-1 devient :

Équation 1-2 : $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$. Si $\Delta G^\circ < 0$, $K^\circ > 1$: la réaction est spontanée. Aussi à l'équilibre, la ΔG° est la différence entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption (E_1) et de désorption (E_{-1}) d'après l'Équation 1-3.

$$\text{Équation 1-3 : } \Delta G^\circ = E_1 - E_{-1}$$

Sachant que l'énergie d'activation est reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la loi d'Arrhenius donnée par l'Équation 1-4 (Skoog et al., 2014).

$$\text{Équation 1-4 : } k = D * e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}, \text{ avec } D : \text{ le coefficient de fréquence des collisions.}$$

En combinant les Equations 1-1, 1-2 et 1-3, on établit la relation donnée par l'Équation 1-5 entre la variation de l'énergie libre de la réaction en fonction de la constante de vitesse selon les deux réactions (adsorption, désorption).

$$\text{Équation 1-5 : } \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{et donc} \quad K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{Co - Ce}{Ce} * \frac{V}{m}$$

Co et Ce étant respectivement la concentration initiale et à l'équilibre de soluté (adsorbat), V est le volume en litre et m : la masse de l'adsorbant. Seule la température devient le paramètre directeur et limitant de l'adsorption pour devenir réversible et passer à la désorption en fonction du mode : physisorption ou chimisorption.

1.2.3. Equilibre et modélisation cinétique d'adsorption

Au cours du phénomène d'adsorption, la cinétique est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée Q_t à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . La capacité d'adsorption est la quantité de substrat (Q_a) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée, elle est donnée par la relation de l'Équation 1-6 (Umoh et al., 2014).

$$\text{Équation 1-6 : } Q_a = V * \frac{Co - Ce}{m}$$

Q_a = capacité d'adsorption (mg/g), V = volume de la solution en L, Co et Ce = concentration de l'adsorbat respectivement à l'état initial et à l'état d'équilibre, m = masse de l'adsorbant en g.

Pour modéliser l'équilibre cinétique d'adsorption, plusieurs modèles peuvent être appliqués tels que : le modèle de diffusion externe, le modèle de diffusion intra-particulaire, le modèle d'Elovich, le modèle de diffusion dans le film liquide, le modèle de pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre, seuls les deux derniers seront développés car ils sont les plus couramment utilisés et ont fait l'objet de cette étude pour modéliser l'adsorption des ETM et RM par le G-Ka.

i) **Modèle du pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren**

Proposé en 1818 par Lagergren, il est le plus ancien de tous les modèles. Il est considéré que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité (Q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (Chouchane et al., 2013). Le modèle suit la loi est exprimée par l'**Equation 1-7**.

$$\text{Equation 1-7 : } \frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Avec t = temps (min) et K_1 = la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-premier ordre. L'intégration de cette équation donne l'**Equation 1-8** qui permet de déduire la constante K_1 et R^2 par le tracé de la courbe : $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$.

$$\text{Equation 1-8 : } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

ii) **Modèle du pseudo-second ordre ou modèle de Blanchard**

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Ce modèle est traduit par la loi de Blanchard présentée par l'**Equation 1-9** (Zahaf, 2017).

$$\text{Equation 1-9 : } \frac{dQ_t}{dt} = K_2 * (Q_e - Q_t)^2$$

K_2 = constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-second ordre (g/min/mg). L'intégration de l'Equation 1-9 donne l'**Equation 1-10** qui est l'équation de la courbe $t/Q_t = f(t)$ par laquelle on déduit la valeur de K_2 et R^2 .

$$\text{Equation 1-10 : } \frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2} * \frac{1}{Q_e^2} \right) + \frac{t}{Q_e}$$

1.2.4. **Modélisation des isothermes d'adsorption**

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée (Q_e (mg/g)) sur un solide en fonction de la concentration (C_e (mg/l)) du composé adsorbable à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$, à une température donnée. Un grand nombre d'isothermes d'adsorption a été développé, leur classification dépend de certains critères selon les auteurs. C'est ainsi que Giles et al.(1974)

les a classées en quatre types pour l'adsorption liquide-solide (**Figure 1-8**) selon leur forme et la pente initiale de la courbe à savoir :

- sigmoïde (S1 et S2) : indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.
- langmuir (L) : implique que l'adsorption est à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.
- haute affinité (H) : ne commence pas à zéro mais une valeur positive, indiquant une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- constante partition (C) : sous forme d'une ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage.

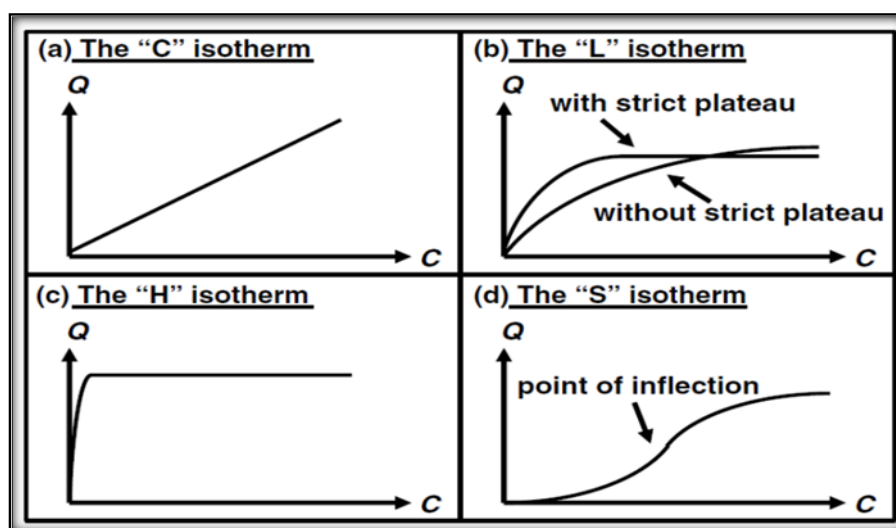


Figure 1-8 : Classification des isothermes selon Giles (Giles et al., 1974)

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature, où les modèles sont distingués comme suit :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich) ;
- les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Redlich-Peterson) ;
- les modèles à quatre paramètres ou plus.

Dans le cadre de ce travail, nous avons modélisé l'adsorption des ETM et RM sur la Kaolinite par deux modèles, celui de Langmuir et celui de Freundlich.

i) Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir se base sur le fait que tous les sites d'adsorption sont homogènes et qu'il n'existe aucune interaction entre les particules adsorbées en surface, ce qui implique qu'une adsorption d'équilibre maximale correspond à une monocouche saturée de particules adsorbées à la surface s'écrit sous la forme suivante (Langmuir, 1918) :

$$\text{Équation 1-11 : } Q_e = \frac{Q_{\max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$$

Où C_e , est la concentration du soluté à l'équilibre en solution (mg. L^{-1}), Q_e est la capacité d'adsorption pour le soluté (mg. g^{-1}).

$Q_{\max}$: la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}) et K_L est la constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

La forme linéaire de ce modèle est donnée à l'**Equation 1-12** et le tracé de la courbe $1/Q_e = f(1/C_e)$ permettent de calculer les valeurs de $Q_{\max}$ et K_L .

$$\text{Équation 1-12: } \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L * Q_{\max}} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

ii) Modèle de Freundlich

Ce modèle est utilisé dans le cas de formation des multicouches adsorbées sur la surface, avec des sites parfois hétérogènes dont leurs énergies de fixation sont différentes.

Le modèle est illustré par l'**Equation 1-13** (Freundlich, 1907) :

$$\text{Équation 1-13 : } Q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où Q_e est la capacité d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e est la concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L^{-1}), K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité. La forme linéaire de la relation de Freundlich (**Equation 1-14**) et le tracé du graphe $\log Q_e = f(\log C_e)$ conduisent à la déduction de ces constantes.

$$\text{Équation 1-14 : } \log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

1.2.5. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT)

D'après Chermette, (1996) la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou Density Functional Theory-DFT- en anglais) est une méthode de calcul théorique basée sur la physique quantique et l'électromagnétisme qui permet d'étudier les structures négatoniques des systèmes composés de plusieurs atomes et d'en déduire leurs propriétés physico-chimiques. Combinée avec des méthodes de physique numérique, elle constitue la base de plusieurs méthodes de calcul **ab-initio** (approche **Bottom-up** contraire à la modélisation expérimentale qui est une approche **Top-down**) les plus efficaces et les plus utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres qui définissent les propriétés de divers matériaux et leurs structures.

Dans le cadre de la DFT, on peut calculer directement $\Delta F = F_s - F_l$ en considérant le solide proche de la fusion comme un liquide non uniforme et en calculant les fonctions de corrélation associées à partir du développement de Taylor autour des fonctions de corrélation liquide. Pour calculer la ΔF , plusieurs approximations sont nécessaires (Jeanmairet, 2017) : (1) la troncature du développement de Taylor à un ordre donné, généralement le deuxième ordre, (2) la description de la phase solide, à savoir le choix d'une description de la fluctuation de densité solide d'un réseau cristallin et d'un type d'alliage et (3) dernière approximation concerne le calcul des fonctions de corrélation (C_g). Deux théories à N corps sont utilisées : l'Approximation Sphérique Moyenne (MSA) et l'approximation dite (Améliorée) de la Chaîne Hypernettée ((I)HNC). La résolution des équations de Walter Kohn, dans l'investigation sur DFT, fait recours à la méthode d'itérations avec un algorithme, cependant dans le cas où l'on tient compte des cortèges de négatons, on utilise des méthodes pseudopotentielles, de même aussi la méthode similaire Projected Augmented Wave (PAW) utilisant un logiciel ABINIT (Badawi et al., 2009). En intégrant d'autres propriétés dans le calcul, la DFT a désormais plusieurs variantes à savoir : la Spin-DFT (SDFT), la Current-DFT(CDFT), la Time Dependent DFT (TD-DFT), la Relativistic DFT(R-DFT), la Density Functional Perturbation Theory (DFPT) et la Two Component DFT (TCD-DFT)(Bagayoko, 2014 ; ORIO, 2007).

CHAPITRE 2 :

EAUX USEES, ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET RESIDUS MEDICAMENTEUX

Les Généralités sur les Eaux usées (EU)
Les Eléments Traces Métalliques (ETM)
Les Résidus Médicamenteux (RM)

Chapitre 2 : EAUX USEES, ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET RESIDUS MEDICAMENTEUX

2.1. EAUX USEES (UE)

2.1.1. Regard mondial sur les eaux usées

La déclaration d'UN Water (2017), dans son rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau est interpellant : « *l'augmentation des rejets d'eaux usées non traitées, combinée au ruissellement agricole et au traitement inadéquat des eaux résiduelles de l'industrie, ont entraîné la dégradation de la qualité de l'eau dans le monde* ». Au cours de ce siècle, un volume important d'effluents industriels a été déversé directement dans les cours d'eau ou dans les réseaux de collecte. Selon Newswire (2017), à l'échelle globale, deux millions de tonnes d'effluents industrielles sont déversés dans les voies navigables et environ 90% de ces eaux usées sont rejetées sans traitement dans les rivières, les lacs ou les océans dans les pays en développement. Le contraste rencontré en est que le moins consommateur d'eau (**Figure 2-1**) est de fois le plus producteur d'eaux usées et ces dernières peuvent en être très toxique que celles émanant des autres secteurs d'usage de l'eau (Sawadogo, 2018).

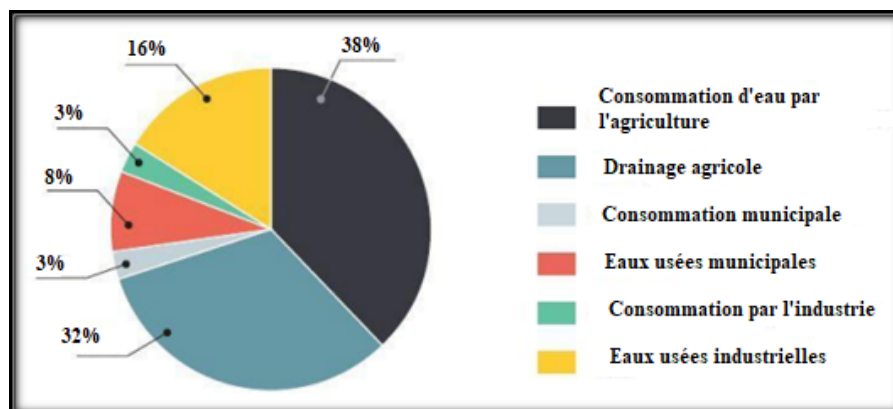


Figure 2-1 : Consommation de l'eau et production des eaux usées selon les secteurs d'usage d'eau (Sawadogo, 2018)

Le terme « Eaux usées » au sens le plus large, désigne toutes les eaux à évacuer des zones bâties. D'autre part les eaux usées sont définies par rapport à leur origine, il s'agit des eaux rejetées après leurs utilisations dans les activités domestiques, industrielles, artisanales ou agricoles et celles déversées à la suite d'évènements pluvieux (Hammar & Maibèche, 2010). Les eaux usées sont très souvent considérées plus comme une nuisance (effets nocifs pour la santé humaine, impacts négatifs sur l'environnement, répercussions néfastes sur les activités économiques), à éliminer plutôt qu'une ressource. Pourtant, elles constituent une source non négligeable de substances valorisables : eau, énergie, nutriments, matières organiques et

autres sous-produits (UN Water, 2017). Elles représentent une composante importante du cycle de l'eau et doivent être gérées dans l'ensemble du cycle de gestion de l'eau : à partir du prélèvement, du traitement, de la distribution, de la collecte et du traitement après utilisation de l'eau douce, jusqu'à sa réutilisation et son retour ultérieur à l'environnement.

2.1.2. Classification des EU

Les eaux usées sont généralement classées en trois grandes catégories suivantes :

➤ domestiques

Elles regroupent les eaux vannes et les eaux grises qui proviennent de toutes autres activités ménagères comme la vaisselle, la lessive, etc. (Megnikpa, 2011). Des millions de personnes dans le monde dépendent des fosses septiques pour gérer leurs eaux usées provenant des toilettes, des produits d'entretien ou cosmétiques, des peintures, des médicaments, des solvants, des huiles de vidanges, des hydrocarbures, etc. Ces matières confèrent aux eaux usées domestiques une teneur élevée en matières en suspension, en matières organiques en azote et en phosphore (Hammar & Maibeche, 2020). Elles peuvent contaminer les eaux souterraines ou superficielles si les fosses septiques ne sont pas étanches. La solution demeure de penser à un système de traitement des eaux polluées, pour connecter les égouts afin de lutter contre la pollution (Ferhat, 2012).

➤ pluviales (et de ruissellement).

Sont l'ensemble des eaux qui ruissellent après des pluies dans les canalisations ou sur le sol, chargées de plusieurs matières et polluants selon leur parcours et de fois mélangées aux eaux domestiques si le système d'assainissement n'est pas séparatiste, ce qui est un grand risque de contamination du réceptacle (Henry, 2007). Lors de précipitations, elles se chargent des polluants captés dans l'air atmosphérique (des gaz, des aérosols, des composés chimiques volatiles inclus dans les vapeurs d'eau) occasionnant des pluies acides, mais aussi de la pollution du sol superficiel (route, décharge sauvage)(Ottosen et al., 2005).

➤ industrielles

Ce sont des eaux qui proviennent des activités des unités de production industrielle pour combler les besoins humains. Les processus de fabrication utilisent l'eau de façon considérable, cela constitue tout de même un volume d'eau résiduaire important. Leur composition est extrêmement variable, peut contenir des matériaux plus nocifs selon les produits fabriqués et les matières ou substances chimiques entrant dans le circuit de production (Sawadogo, 2018).

2.1.3. Méthodes de traitement des eaux usées

Les différents critères environnementaux, économiques et sociaux doivent être prises en compte lors de la mise en place d'un système de traitement d'eaux usées. L'objectif étant de sélectionner un procédé qui est assez flexible pour faire face à d'importantes fluctuations de la charge organique et d'autres paramètres tout en gardant les coûts d'investissement et les charges d'exploitation aussi bas que possible (Brito et al., 2007). Le **Tableau 2-1** reprend les différents procédés et leurs opérations unitaires utilisés pour traiter les eaux usées dont les principes sont spécifiques à chacun et leur choix pour l'utilisation est fonction de la nature du micropolluant à éliminer. Par exemple, la matière particulière est éliminée par voie physique, celle organique dissoute par procédé chimique ou biologique tandis que les minéraux sont éliminés soit par procédé chimique ou physique, ce qui fait que les principales méthodes de traitement des effluents aqueux chargés de polluants organiques et inorganiques restent discutables.

Tableau 2-1 : Les procédés de traitement utilisés et opérations unitaires associées (Simate et al., 2011)

Procédé	Opérations unitaires
Physique	Screening, Broyage, Egalisation de flux, Sédimentation, Flottation, Filtration
Chimique	Précipitation chimique, Adsorption, Désinfection, Chloration, Oxydation avancée
Biologique	Boues activées, Lagunes aérées, Filtres percolâtes, Rotation contacteurs biologiques, Digestion anaérobie

2.2. EAUX USEES INDUSTRIELLES (EUI)

2.2.1. Origine et composition des EUI

Les eaux usées industrielles tel que signalé ci-haut, regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement.

Le DECRET N°2001-109 DU 4 AVRIL 2001 (MEHU, 2001), fixant les normes de qualité des eaux résiduaires en République du Benin, considère comme Eaux Usées Industrielles : les eaux qui transportent des substances solides, liquides ou gazeuses provenant d'un procédé ou d'un établissement industriel.

Le type d'industrie est un facteur très influant sur la composition et la concentration des effluents industriels (Zhu et al., 2018). C'est ainsi que, Wood et al., (2016) soutiennent qu'en plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux traces, et d'autres micropolluants. Ces composés sont sous trois formes reconnues par Gu et al., (2019): les matières en suspensions (MES) ; les matières colloïdales ; les matières dissoutes. Les matières dissoutes sont responsables de la salinité et de diverses autres caractéristiques des EUI.

2.2.2. Classification des EUI

Les EUI sont réparties en quatre classes (Kostyantyn, 2014) suivantes, bien qu'elles soient variables selon les pays :

- eaux de procédés industriels provenant des secteurs industriels,
- lixiviat des sites d'enfouissement,
- effluent d'un site de traitement des boues ou de matières résiduelles ;
- rejets d'hôpitaux et de laboratoires, excluant les postes de soins infirmiers.

2.2.3. Paramètres de contrôle des EUI

Le DECRET N°2001-109 DU 4 AVRIL 2001, fixant les normes de qualité des eaux résiduaires en République du Benin répartie les paramètres de suivi en deux catégories :

i) paramètres conventionnels :

La DBO₅, la DCO ; les MES, les H + G, le pH, la température et les coliformes fécaux ;

ii) paramètres non conventionnels :

Phosphore total et azote total (défini comme azote total Kjeldahl : NTK) ;

iii) paramètres ou contaminants toxiques :

Les contaminants nuisibles à l'environnement ou d'une toxicité reconnue ; cas des ETM, des pesticides, ...

Les valeurs guides reconnues à l'article 14 du Décret en question pour les ETM sont reprises dans le **Tableau 2-2**.

Tableau 2-2 : Concentrations des ETM acceptées dans les EUI à rejeter dans l'environnement (MEH, 2001)

Paramètres	Concentration moyenne journalière (mg/L)	Quantité limite de rejet pour exemption (g/j)
Arsenic	0,5	1
Cadmium	1,0	5
Chrome hexavalent	0,1	1
Chrome total	2,5	5
Cuivre	2,5	5
Mercure	0,03	0,1
Nikel	2,5	5
Plomb	1,0	5
Zinc	5,0	20

2.2.4. Eaux Usées des Hôpitaux (EUH)

Les effluents hospitaliers sont constitués de plusieurs catégories des eaux usées, celles qui sont communes aux domestiques et d'autres spécifiques aux activités de soins de santé. Les rejets domestiques, sont essentiellement porteurs de pollution organique. Ces rejets se répartissent en « eaux vannes » et eaux ménagères. La deuxième composante regroupe les rejets liquides spécifiques aux activités médicales comprennent principalement : les effluents des services de soins qui contiennent des désinfectants, des détergents, des résidus médicamenteux (antibiotiques, anticancéreux, etc.), des rejets contenant des métaux (révélateurs et fixateurs de radiographies) ou encore des rejets contenant des germes pathogènes qui sont souvent poly-résistants aux antibiotiques : germes présents dans les rejets humains (salmonelles, etc.), bactéries responsables des infections nosocomiales (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, etc.), des virus ou des parasites. Selon l'annuaire des statistiques sanitaires de 2012, la consommation en produits pharmaceutiques au Bénin est croissante et a doublé de 2004 à 2012 (Hounfodji, 2021). Ces médicaments, une fois administrés, se retrouvent pour la plupart dans les lacs et lagunes.

2.3. ELEMENTS TRACES METALLIQUES (ETM)

2.3.1. Définition et Sources des ETM

Les métaux lourds désignent les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 (au nombre de 65 éléments). Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces (c.-à-d. $[\text{ETM}] < 1000 \text{ } \mu\text{g/g}$) (Choumane, 2015). Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité et de globalisation (Bodjona et al., 2018). On parle d'éléments traces lorsque la teneur d'un élément dans la croûte terrestre est

inférieure à un pour mille. Cette notion est à distinguer de celle de micro-élément qui caractérise un élément dont la concentration moyenne dans les organismes vivants est inférieure à 100 mg/kg de matière sèche (Lachassagne, 2014).

Deux sources sont à l'origine de la présence des ETM dans l'environnement ; naturelles et anthropogènes.

i) Sources naturelles

Elles sont moins contributives, parmi elles, Germaneau et al. (1996) énumèrent les importantes suivantes : l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. Signalons cependant que les principales sources de mercure atmosphérique, par exemple, proviennent du dégazage des terres et des océans (Ziyath et al., 2011).

ii) Sources anthropiques

Parmi elles on regroupe : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux (solides et liquides), les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration (Habib & Samah, 2013). Le **Tableau 2-3** donne une idée sur le rapport entre la contribution de sources anthropiques et naturelles en ETM dans l'environnement.

Tableau 2-3 : Rapport entre les apports anthropiques et les apports naturels pour quelques ETM (Sihem, 2008)

Elément	Flux Anthropique/ Flux Naturel (%)
Cadmium	1,897
Mercure	27,500
Chrome	1,610
Arsenic	2,786
Plomb	34,583

2.3.2. Classification des ETM

➤ Du point du chimique

Deux classifications sont envisagées :

- Selon les lois périodiques, les éléments formant des cations en solution sont des métaux repris dans le **Tableau 2-4**. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f

de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'Yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain.

Tableau 2-4 : Place des ETM dans le Tableau Périodiques des éléments chimiques (Melle, 2013)

Bloc s		Métaux lourds : densité > 5g/ml Métalloïde associé aux ETM										Bloc p					
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

ii) Nieboer & Richardson (1980) ont proposé une nouvelle classification des ETM, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments.

- ❖ Classe A : regroupe les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène (Carboxyle, Carbonyle, Alcool, Phosphate, Phosphodiester, etc.)
- ❖ Classe B : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre (Thiol, Disulfure, Thioéther, Amine),
- ❖ Classe C (intermédiaire) : regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe B et C, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe C peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels. L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels des métaux lourds au sein du matériel biologique (Le Goff et al., 2004).

➤ Du point de vue Biologique

Deux types sont distingués en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

(i) Les métaux essentiels

Sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre, du nickel, du zinc, du fer.

(ii) Les métaux toxiques

Ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb, du mercure et du Cadmium.

2.3.3. Toxicité, effet sur l'Homme et sur l'environnement des ETM

Bien que les ETM soient le plus souvent présents dans l'eau à l'état de trace, ils sont classés parmi les polluants dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes. Il existe plusieurs types de métaux lourds dont la toxicité est mortelle, comme le mercure qui se fait facilement absorber par la peau, les poumons, l'estomac et l'intestin, et provoque un affaiblissement du système immunitaire (Le Goff et al., 2004).

Par ailleurs, comme l'ont souligné Nafiou et al. (2021) la toxicité d'un ETM dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du Mn (VII) et de l'As (III) qui sont plus toxiques que le Mn (II) et l'As (V), l'arsénobétaïne et de l'arsénocholine, sont moins toxiques que l'aspirine et peuvent donc être consommés sans aucun risque. L'étain semble anodin et est depuis toujours au contact des aliments, sans conséquences, tandis que les méthylétains, butylétains et phénylétains sont plus dangereux, voire redoutables s'ils sont trisubstitués.

De même, l'infiltration du plomb d'un sol pour atteindre les eaux souterraines dépend de la spéciation chimique du plomb dans ce sol. Les formes inorganiques du Cr présentent des effets radicalement différents selon son état d'oxydation (Cr^{3+} n'est pas toxique alors que Cr^{6+} est un cancérigène de classe A). L'OMS (2017) a déclaré qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causées directement ou indirectement par la pollution environnementale. La présence des éléments traces métalliques dans les matrices environnementales, selon Suanon et al. (2016) et Poiger et al. (2001) est une des conséquences de leur mise en solution dans l'eau, c'est la biodisponibilité, dont les principales cibles sont les phytoplastons, zooplastons et les faunes ichtyologiques (Zhang et al., 2019). Par ailleurs les sédiments contaminés peuvent devenir une réserve dans les fonds aquatiques, contaminer les annélides et autres macroinvertébrés qui

les peuplent et servir ainsi de source secondaire de micropolluants à l'interface sédiment- eau suite à leur relargage dans l'eau toutes les fois que les conditions physicochimiques le permettent et peut constituer une menace pour le milieu (Morel et al., 2012).

2.3.4. Cuivre : un ETM abondant moins toxique

De numéro atomique 29, le Cuivre est un métal mou, malléable de couleur rougeâtre, il est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd, sa concentration est comprise entre 45 et 70 mg/kg. Il peut être retrouvé dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8 %) soit sous forme d'oxyde de sulfure (Hammar & Maibèche, 2010). Dès l'antiquité, les Egyptiens ont confirmé le rôle primordial du cuivre et l'ont marqué du symbole de la pérennité de la vie (Le Goff et al., 2004).

Il est présent dans la nature sous forme de deux isotopes stables : ^{63}Cu (69,17 %), ^{65}Cu (30,83 %). A l'état élémentaire, le cuivre possède trois valences : +1, +2, et +3, et les espèces les plus courantes sont les valences +1 (ion cuivreux) et +2 (ion cuivrique). Les principales caractéristiques physico-chimiques du Cuivre sont présentées dans le **Tableau 2-5**.

Tableau 2-5 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du Cuivre (Sihem, 2008)

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
Electronégativité de Pauling	1,9	Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C	Isotopes	2
Température d'ébullition	2595°C	Potentiel standard	+0,522 V (Cu ⁺ /Cu) +0,345 V (Cu ²⁺ /Cu)
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,128 nm	Rayon ionique	0,096 nm (Cu ⁺) ; 0,069 nm (Cu ²⁺)
Energie de première ionisation	743,5 kJ/mol	Energie de deuxième ionisation	1946 kJ/mol

Il est plus soluble dans les eaux acides et précipite sous forme de Cu(OH)₂ au-delà de pH > 7. Cependant au pH caractéristique de l'eau douce et à des teneurs typiques en carbone inorganique, la plus grande partie du cuivre soluble est présente sous forme de complexes de carbonates cuivriques (Gidas, 1998 in Abdelkader, 2017) .

La spéciation du cuivre donne plusieurs espèces dont leurs fractions varient en fonction du pH. La **Figure 2-2** présente un exemple de cette variation dans une solution de concentration 0.01M.

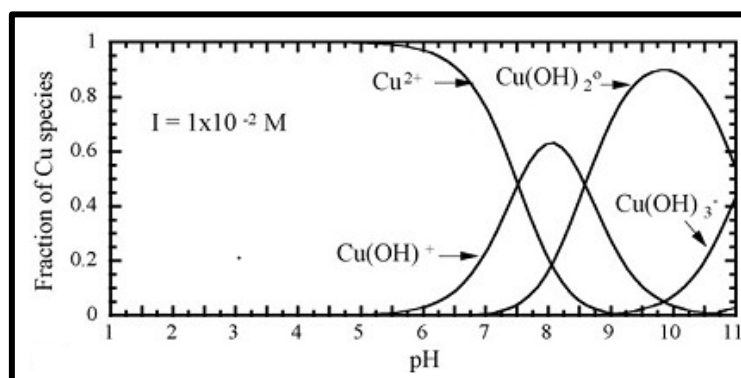


Figure 2-2 : Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu (Khalfaoui, 2012)

Ces spéciations sont réparties dans le diagramme de Pourbaix du cuivre obtenu en portant le potentiel rédox en fonction du pH (**Figure 2-3**). Ce diagramme nous permet de prévenir la spéciation sous laquelle se trouve le cuivre pour prévenir sa toxicité.

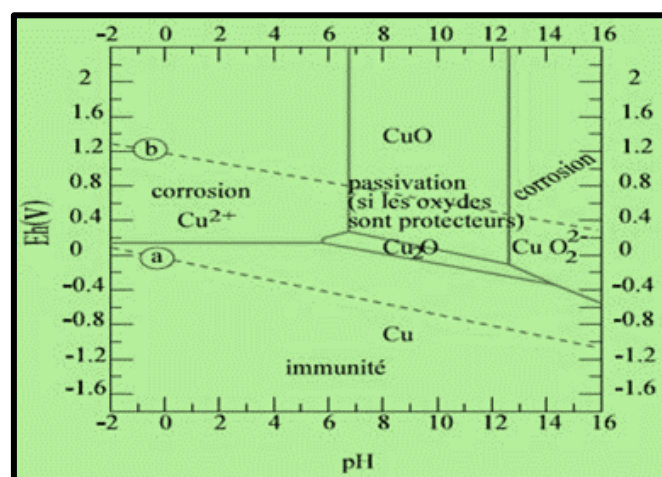


Figure 2-3 : Diagramme de Pourbaix du Cuivre-eau (David, 2003 in Abdelkader, 2017)

Chez l'Homme, trop de cuivre peut causer des problèmes de santé importants. On connaît des contaminations humaines et animales dès l'âge du bronze, autour notamment des anciennes mines de cuivre (Djeffal, 2008). La toxicité du cuivre se manifeste par l'apparition de léthargie (sommolence), des symptômes de toxicité aiguë manifestés par des diarrhées, nausées, vomissements, irritations intestinales. 1 g/L de CuSO_4 constitue une dose mortelle ; pour plus de 44 mg/l d'eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites (Lachassagne, 2014). Dans l'environnement, le maximum du cuivre, rencontré dans les plantes, est de 15 ppm, au-delà, il peut causer des actions sur les racines des plantes, altérer leur développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire causant le lessivage de certains ions (K^+ ; PO_4^{3-}) (Piadeh et al., 2014).

2.4. RESIDUS MEDICAMENTEUX

2.4.1. Définition et sources des RM dans l'environnement

Les résidus médicamenteux constituent un ensemble des molécules (molécules initiales, métabolites et produits de transformation) issues de la production, de l'usage thérapeutique ou de l'élimination des médicaments destinés à un usage thérapeutique humain ou animal (Meriem & Mouad, 2017).

Les voies d'entrée des composés pharmaceutiques dans les matrices environnementales sont multiples. Alighardashi et al., (2008) cités par Boulanouar (2022), retiennent que les RM peuvent provenir des sources ponctuelles telles que les effluents de station d'épuration, des eaux usées d'industrie pharmaceutique ou encore de lixiviats de décharge. Cependant, les stations d'épuration des eaux usées (STEP) sont considérées comme la principale source de dissémination des substances médicamenteuses dans l'environnement car elles ne sont pas conçues pour traiter ce genre de polluants. Les voies d'entrée des résidus médicamenteux dans l'environnement sont résumées dans la **Figure 2-4**.

2.4.2. Toxicité et effets des RM sur l'Homme et l'environnement

Nombreuses recherches ont prouvé l'impact des RM sur l'Homme, la flore et la faune. Il a été constaté que même à faibles concentrations, les résidus des médicaments auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec notamment des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques. Concernant les effets potentiels sur l'Homme, les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la β -œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, et du cancer de la prostate (Fatta-Kassinos et al., 2011). Alors que, les hormones sont actives à des concentrations bien plus faibles, proches du nanogramme par litre (Pereira et al., 2020). Il en est de même pour le diclofénac qui est reconnu responsable de la mort de 10 millions de vautours en Asie durant les années 2000 (Kümmerer, 2009).

2.4.3. Traitement des EU contenant des RM

Les procédés d'élimination des contaminants pharmaceutiques ou alors les micropolluants émergents des eaux usées peuvent être globalement classés dans les trois sous-catégories, à savoir (Khalfaoui, 2012) : 1) les traitements biologiques, 1) les procédés d'oxydation avancés (POA) et 3) ceux sollicitant les technologies à changement de phase. Les POA utilisent la réactivité élevée des radicaux HO° dans les réactions d'oxydation, qui sont capables de réaliser la minéralisation des polluants. Les technologies à changement de phase sont des processus où les contaminants sont transférés d'une phase à une autre, les principaux

exemples comprennent les processus d'adsorption et les techniques membranaires. Illustrons par la **Figure 2-5**, le schéma de distinction de ces procédés disponibles pour l'élimination des contaminants médicamenteux des eaux usées.

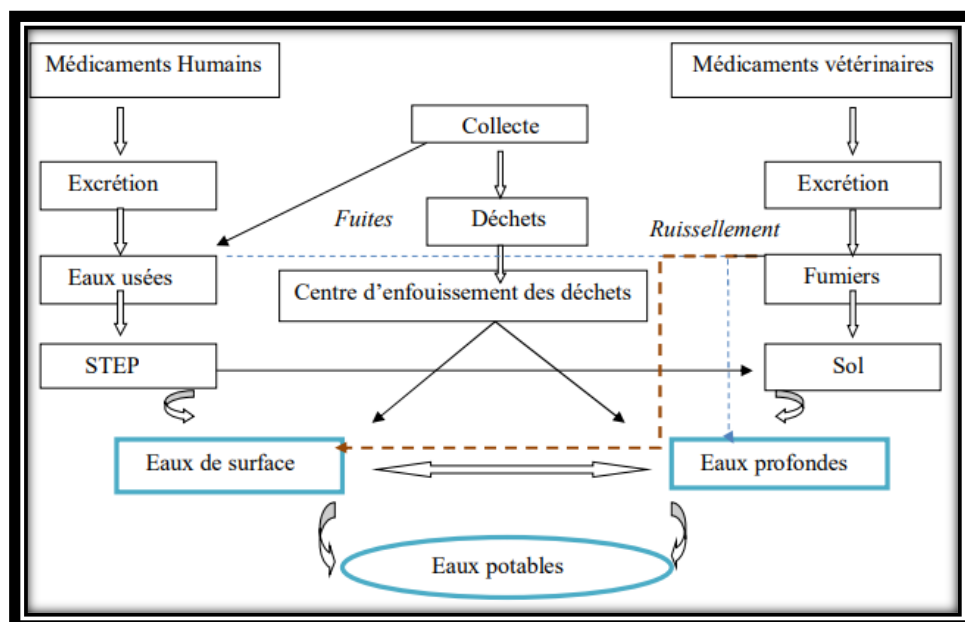


Figure 2-4 : Chemin simple de parcours des résidus médicamenteux dans l'environnement (Thiebault, 2015)

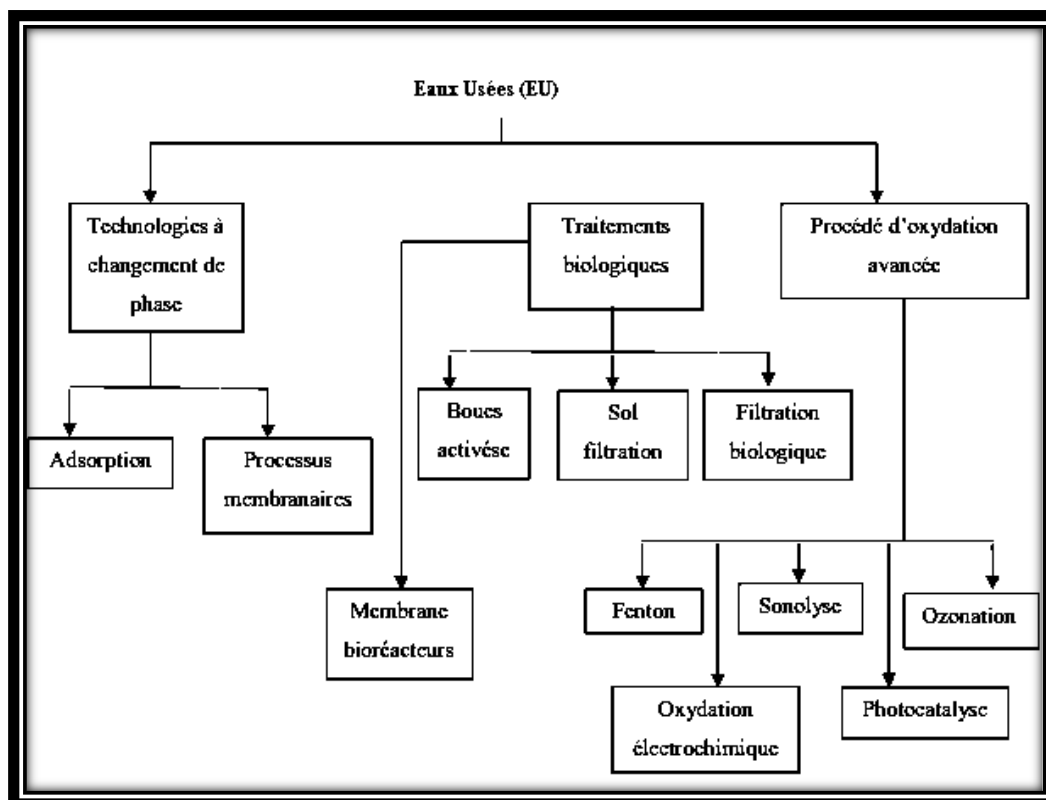


Figure 2-5 : Procédés d'élimination des RM dans les EU (Djemai & Boukrouk, 2020)

2.4.4. Paracétamol

Le paracétamol (Para), nommé encore « Acétaminophène », est la substance active de nombreuses spécialités médicamenteuses de la classe des antalgiques antipyrétiques non salicylés, une poudre blanche, prismes monocliniques formant une solution limpide (Togola et al., 2008). Il est indiqué dans le traitement symptomatique de la fièvre et des douleurs d'intensité faible à modérée, seul ou en association à d'autres analgésiques. Le nom paracétamol vient de la contraction de para-acétyl-amino-phénol. Acétaminophène quant à lui provient de N-acétyl-Para-aminophénol. Le Para est le produit pharmaceutique le plus prescrit en France (les trois médicaments les plus prescrits sont tous à base de paracétamol et totalisent plus de 260 millions de doses), et le plus vendu au monde (Thiebault, 2015).

Le Paracétamol répond à la formule brute $C_8H_9NO_2$ et au nom de (N-(4-hydroxyphenyl) ethanamide selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Quelques caractéristiques physico-chimiques du Para font le contenu du **Tableau 2-6**.

Tableau 2-6 : Propriétés physico-chimiques du Paracétamol (Boulanouar, 2022).

Propriété	Valeur	Propriété	Valeur
Masse molaire	151,1626 g/mol	pKa	9,6
T°C de fusion	169 à 170	T°C d'ébullition	>500
Solubilité dans l'eau	14g/L à 20°C	Masse volumique à 21°C	1,293g/cm ³
Dose létale au rat	2400mg/kg	T°C d'autoinflammation	>180

La molécule est constituée d'un cycle benzénique, substitué par un groupement hydroxyle et par un groupement amide en position para. Le Paracétamol ne comporte pas de carbone asymétrique et n'a pas de stéréoisomère. Il est le métabolite actif de l'acétanilide et de la phénacétine et est produit par la décomposition de ces deux produits dans l'organisme. Ces espèces chimiques sont de la même famille chimique et ont une structure chimique très proche. Le Para fut synthétisé en 1878 pour la première fois par Harmon Northrop Morse, en réduisant le para-nitrophénol en para-aminophénol en présence d'étain dans de l'acide acétique glacial. Dans la suite, Friedlander modifia la synthèse en faisant l'acylation du *Para*-aminophénol à partir de *Para*-nitrophénol avec de l'anhydride acétique au lieu de l'acide acétique, ce qui donne un meilleur rendement (Khanage et al., 2013). Les structures latérale et verticale, leurs tailles et les formes neutres et ioniques à la première ionisation du Para sont présentées à la **Figure 2-6**.

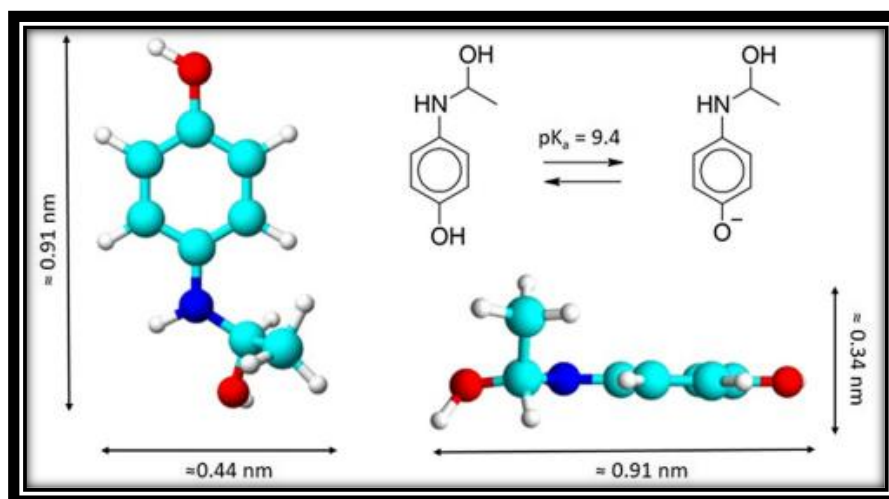


Figure 2-6 : Structures et formes neutre et ionique du Para (Amalia et al., 2023)

Dans l'environnement, les résidus de Paracétamol sont observés et peuvent être toxique pour la faune : il est létal pour les chats car ils n'ont pas de l'enzyme glucuronyl transférase, de petites quantités peuvent leur être fatales. La toxicité apparaît pour des doses journalières aussi faibles que 10 mg/kg (Kethu, n.d.).

Contrairement à ce qui se passe chez l'Homme, ce ne sont pas les dommages hépatiques qui causent la mort mais c'est la production de méthémoglobine et de corps de Heinz dans les globules rouges qui empêche le transport de l'oxygène dans le sang, provoquant une mort par asphyxie. En effet, le surdosage, potentiellement mortel, est rapidement atteint même avec des faibles doses. L'hépatotoxicité peut survenir à partir de 100 mg/kg et une méthémoglobinémie à partir de 200 mg/kg (Lachassagne, 2014). Le Paracétamol est létal pour certains serpents et son utilisation dans le but de contrôler la prolifération du serpent brun arboricole (*Boiga irregularis*) dans l'île de Guam à l'aide de fausses souris imprégnées a été validée lors d'une étude (Thiebault, 2015).

Une étude a montré que, le Paracétamol pourrait se transformer en produit toxique, lorsque les usines de traitement des eaux usées utilisent le procédé de javellisation. Le Paracétamol se transformerait, sous l'action de l'ion hypochlorite ClO^- , en N-acétyl-p-benzoquinone imine et en 1,4-benzoquinone (Poiger et al., 2001). La première molécule est toxique pour le foie tandis que la seconde est suspectée d'être génotoxique et mutagène (Boulanouar, 2022). Des études supplémentaires doivent être effectuées pour savoir quelle est la concentration de ces substances à la sortie des eaux usées et pour connaître la persistance de ces produits dans l'environnement (Lin et al., 2014), en ce sens qu'il est parmi les produits pharmaceutiques les plus vendus. En France par exemple, 270 millions de boîtes ont été vendues en 2002, soit une livraison annuelle d'environ 2 000 tonnes de ce principe actif (Togola et al., 2008).

CHAPITRE 3 :

APPROCHE EXPERIMENTALE

Echantillonnage

Matériel de travail : géopolymère élaboré à base de la Kaolinite

Protocole expérimental des essais d'adsorption

Méthodes et matériels d'analyses

Chapitre 3 : APPROCHE EXPERIMENTALE

3.1. ECHANTILLONNAGE DE L'ARGILE ET DES EAUX USEES

3.1.1. Echantillonnage de l'argile

Le géopolymère utilisé comme adsorbant a été élaboré par Dazogbo (2022) en utilisant la Kaolinite récoltée par Ferdinand GOUDJO dans la commune de Kétou du département de Plateau au Bénin, située sur la bordure Nord-Est du bassin sédimentaire côtier, entre les latitudes 7°10' et 7°41' 17'' Nord d'une part et les longitudes 2°24'24'' d'autre part (Logbo et al., 2019). D'après Laibi et al., (2017), sur le plan géologique, à Kétou, les formations d'âge Maestrichtien (Crétacé supérieure) y affleurent et sont recouvertes de cuirasses latéritiques dont les sols renferment des gisements d'argile (le kaolin).

Le puit échantillonné dans la localité d'Etigbo est localisé sur la Carte de la commune de Kétou, présentée à la **Figure 3-1** selon les coordonnées géographiques suivantes : latitude ; 07°20'12,7''N et longitude ; 002°33'54,4''E.

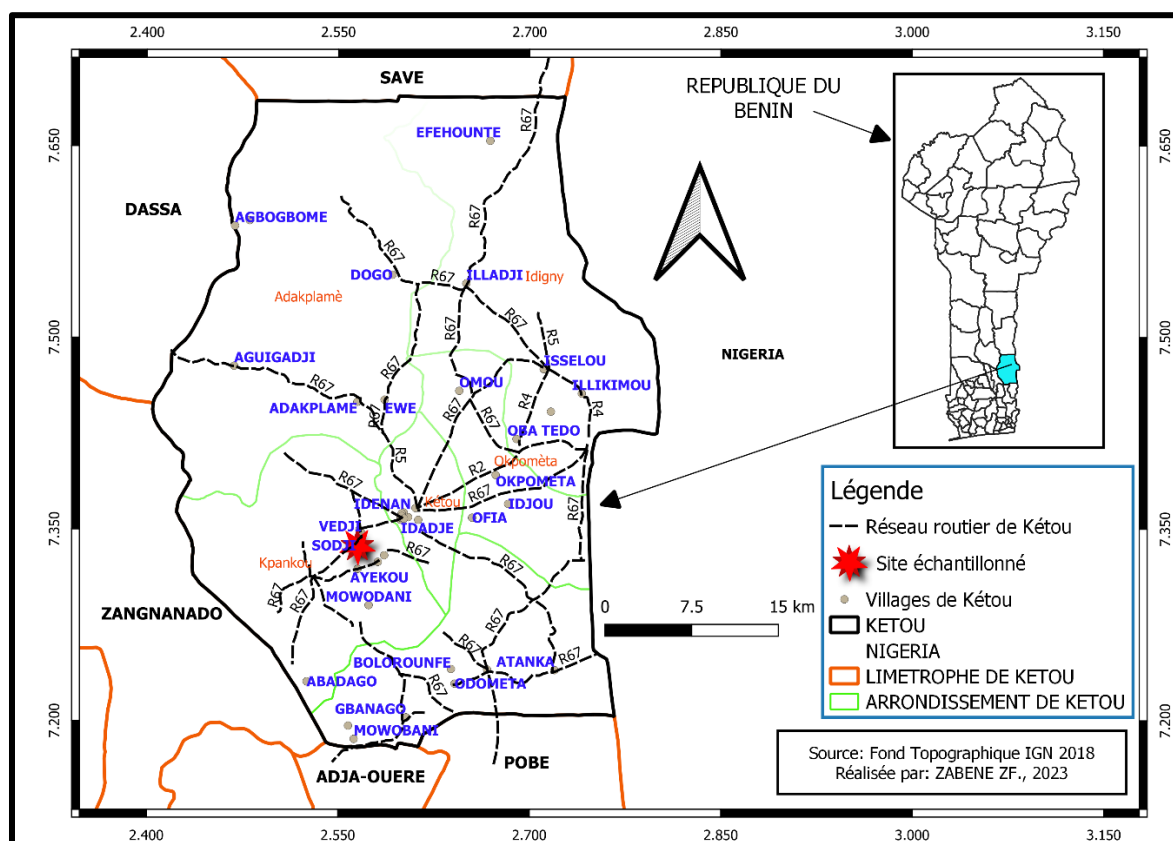


Figure 3-1 : Carte de la zone de prélèvement de la Kaolinite brute dans la mine d'Etigbo, Commune de Kétou, Bénin

3.1.2. Echantillonnage des Eaux Usées Industrielles (EUI)

Les échantillons des eaux usées industrielles ont été collectés au Centre Hospitalier Universitaire de la Mère et de l'Enfant de la Lagune (CHU-MEL) situé dans le département du littoral (commune de Cotonou). Le point de prélèvement est géolocalisé à la **Figure 3-2** qui présente la carte de la commune de Cotonou.

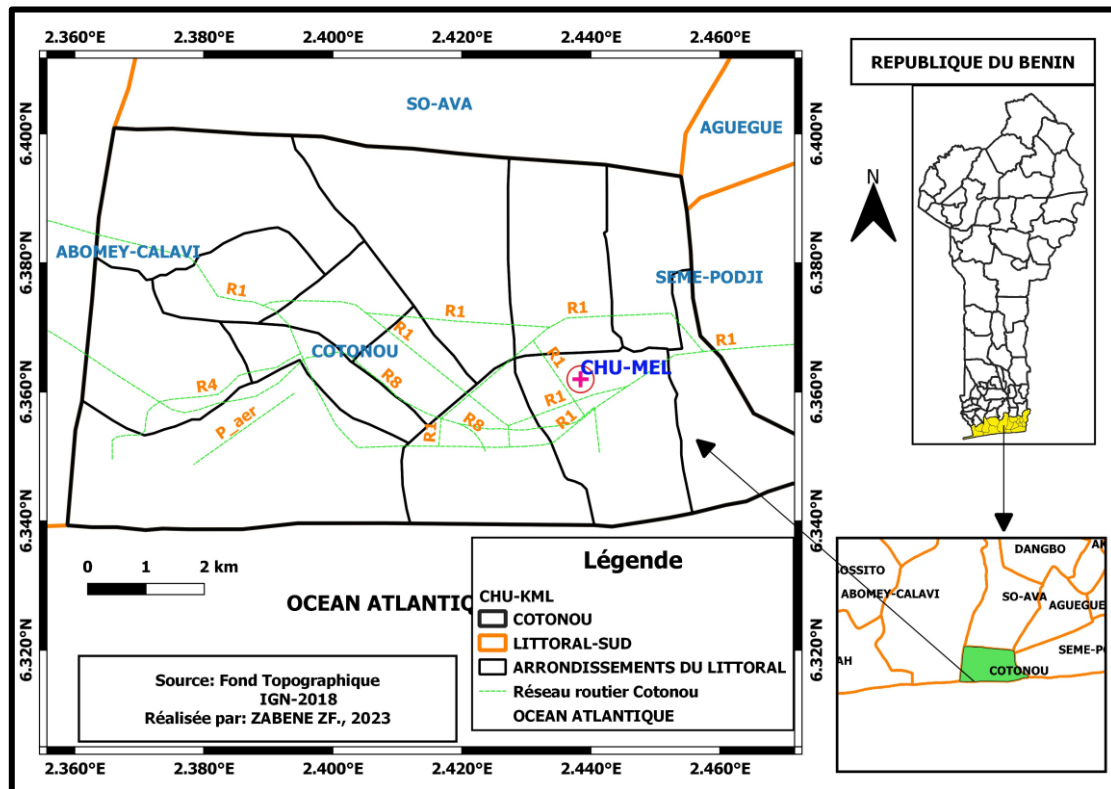


Figure 3-2 : Carte de localisation du CHU-MEL (Site d'échantillonnage des eaux usées)

Pour la collecte des échantillons nous avons recouru à la technique utilisée par Bahia (2018) et Kedi et al. (2021), tel que recommandé par APHA et al., (2012) pour l'échantillonnage des eaux usées. Les échantillons ont été prélevés et conservés dans des bouteilles en polyéthylène, nettoyées au préalable à l'acide chlorhydrique (6 éq.ch/L) puis abondamment lavées de l'eau de robinet, suivie de l'eau distillée et rincées de l'eau de l'échantillon à contenir, en suite, conservés dans le glacier avec glaçons à 4°C durant le transport jusqu'au laboratoire. Grâce à la sonde multiparamétrique de marque AQUARED (**Tableau 3-1**), les paramètres physico-chimiques tels que ; Température, CE, OD, TDS, Salinité, Potentiel rédox furent mesurés in situ, dans les sites illustrés par la **Planche 3-1**.



Planche 3-1 : Sites prélevés : FS (Fosse septique), STEP (Station de traitement et d'eaux polluée) et mesure in situ (Mis) des paramètres physicochimiques (Photos prises par Zabene, 2023)

3.2. MATERIEL MINERAL DE TRAVAIL : GEOPOLYMERE A BASE DE LA KAOLINITE

3.2.1. Elaboration du géopolymère

L'élaboration du géopolymère Etigbo-72 (de la même procédure que Etigbo-24 et Etigbo-48), a suivi plusieurs étapes allant du traitement préliminaire (broyage, tamisage du Kaolin brut), de la décarbonatation à l'acide chlorhydrique, de l'extraction de la fraction d'argile, de la formation du métakaolin à la formation proprement dite du géopolymère (**Planche 3-2**) par la méthode d'activation au Bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB) en milieu alcalin.



Planche 3-2 : Transformation de l'argile : Argile brute (A) et géopolymère élaboré (B) (Dazogbo, 2022)

3.2.2. Caractérisation du Géopolymère

Dazogbo (2022), sous la collaboration de Ferdinand GOUDJO, a procédé à la caractérisation du géopolymère élaboré ainsi que l'argile brute de la Kaolinite échantillonnée à Etigbo. La caractérisation fut effectuée par la méthode de diffraction au Rayons X (DRX). Pour y parvenir, des échantillons de la poudre du matériau argileux et du géopolymère ont été envoyés au Synchrotron ELETTRA en Italie. A cet effet, un diffractomètre équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) fut utilisé.

A partir du diagramme intensité = $f(2\theta)$ avec 2θ variant entre 10° à 90° , avec des pas de $0,02^\circ$ fonctionnant à 10 kV et 30 mA et grâce aux fiches de la base de données, les phases du solide ont été identifiées par les spectres des diffractions des rayons X correspondants (Magriotis et al., 2014 ; Malima et al., 2021). Les géopolymères Etigbo 24, Etigbo 48 et Etigbo 72, ont donné des diffractogrammes présentés à la **Figure 3-3**.

Il s'avère ainsi que plus la bosse ou l'inflexion est de grande amplitude, plus le géopolymère est mieux élaboré et la présence des pics résiduelles implique la présence des impuretés dans le produit amorphe comme le Sodium issu de la solution alcaline d'activation si le lavage à eau distillée n'a pas pu les éliminer complètement (Mohammad, 2007).

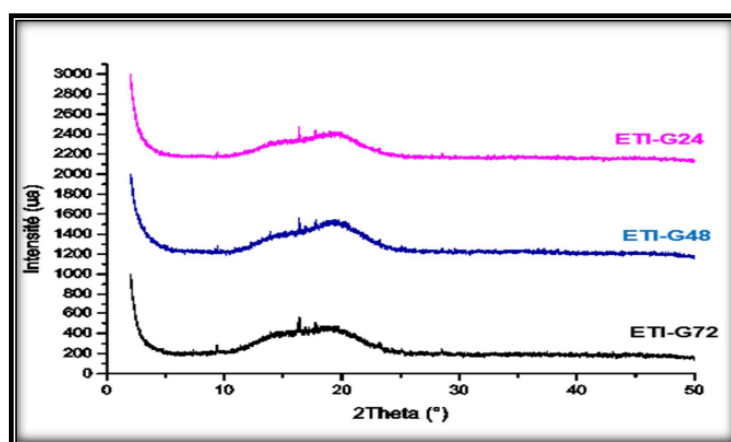


Figure 3-3 : Diffractogrammes issus de l'analyse DRX des géopolymères élaborés (Dazogbo, 2022)

Dans nos essais d'optimisation de l'élimination des ETM et des RM par la Kaolinite, nous avons choisi d'utiliser le géopolymère Etigbo-72. Notre choix est fondé sur les hypothèses selon lesquelles, en premier lieu, plus le temps d'élaboration augmente, plus la qualité du géopolymère s'améliore davantage en ce sens que les silicates et quartz que contient le métakaolin ont le temps de réagir. En deuxième lieu, en observant les diffractogrammes des trois géopolymères élaborés, on constate que l'Etigbo-48 et l'Etigbo-72, ont une bosse plus élevée dans l'intervalle $10 < 2\theta < 25$, que l'Etigbo-24, ce qui suppose qu'ils sont plus amorphes que l'autre (El-Denglawey et al., 2022).

3.3. MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

3.3.1. Matériel et appareils utilisés

Pour réaliser les essais et les analyses, nous avons utilisé plusieurs équipements du laboratoire, dont les plus pertinents selon leur intervention sont repris dans le **Tableau 3-1**.

Tableau 3-1 : Types et rôles de matériels et appareils utilisés

Photo (Prise par Zabene, 2023)	Nom, marque et caractéristiques	Usage/ rôle
	Mini-floculateur, Fisher Bioblock Scientific 10408	Agiter les solutions à de vitesses et temps variables
	Centrifugeuse 80-2, UK Winfield medical	Favoriser la décantation du reste du G-Ka
	Balance analytique, KERN 770 Minimum : 1mg Maximum : 210g Précision : 0,0001g	Peser les masses pour chaque produit à utiliser
	Thermoagitateur magnétique JOANLAB	Chauffage et agitation de solution lors des essais, Agitation de la solution pendant la préparation
	Mortier et Pilon PILLIVUVT France 686	Broyer les comprimés de Paracétamol pour obtenir la poudre à utiliser lors de la préparation des solutions
	pH- mètre/Thermomètre Backlights pH-03 T°C < 60	Mesurer le pH et la température des solutions pendant les essais
	Papier indicateur pH TRITEST pH 1-11	Estimer le pH de la solution en cours d'agitation sous mini-floculateur.
	Colorimètre DR890 HACH	Mesurer la concentration du cuivre dans les solutions avant et après adsorption

	Spectrophotomètre UV-Visible DR5000 HACH- LANGE	Mesurer les absorbances des solutions de Paracétamol
	Tubes à essai En plastic	Petite dimension, 10 mL (couvercle jaune) : pour la centrifugation Grande dimension, 50 mL (couvercle bleu) : pour la conservation du surnageant de la solution après centrifugation avant la lecture de l'absorbance ou mesure de la concentration au LHA
	Verrerie en pyrex et accessoires du laboratoire	Contenir le G-Ka, le Para à prélever (verre de montre), préparer et conserver les solutions (fioles, Erlenmeyer, bouteilles de 500 mL), réacteur lors des essais (Bécher 250, 500 mL), étalonnage du pH- mètre (bécher de 50 mL).
	Sonde multiparamétrique AQUARED	Mesurer les paramètres physico- chimiques, in situ pendant le prélèvement et après traitement des eaux usées par la Kaolinite
	Kit de filtration : Pompe à vide PALL Entonnoir avec tamis	Filtrer les eaux usées lors de la détermination de la concentration initiale du Cuivre et de Paracétamol

3.3.2. Produits chimiques

Les produits chimiques et substances repris dans le **Tableau 3-2** ont été utilisés durant nos expérimentations.

Tableau 3-2 : Produits chimiques et matériau minéral utilisés dans l'étude

Photo (Prise par Zabene, 2023)	Nom et caractéristiques	Usage/ rôle
	Acide chlorhydrique 37% Densité : 1,18 Riedel-deHaën	Ajuster le pH en milieu acide
	Hydroxyde de Sodium en pastille : 97% Extra pur Loba Chemie PVT-LTD	Ajuster le pH en milieu basique
	CuVer 1 Réactif du cuivre pour un échantillon de 10ml PARMACHEM REAGENTS	Détermination de la teneur en cuivre dans la solution.
	Sulfate de cuivre pentahydraté	Préparer la solution aqueuse contenant les ions cuivre pendant l'expérimentation
	Paracétamol 500 mg Laboratoire Bailly-Creat Acheté à la pharmacie Ph OLOUWATOYIN	Préparer la solution aqueuse contenant le paracétamol comme RM
	Géopolymère élaboré à base de Kaolinite pendant 72 heures (G-Ka-72) LACIE	Utilisé comme adsorbant pour éliminer le Cu et le Para lors de l'expérimentation et application au traitement des eaux usées du CHU-MEL
	Eau distillée Obtenue au laboratoire de la SONEB Cotonou	Préparer les solutions de travail et rincer les matériels
	pH Buffer Powder Précision $\pm 0,01$	Pour préparer les solutions tampons de calibrage du pH-mètre

3.3.3.Méthodes d'analyse

➤ Préparation des solutions de travail

La solution aqueuse de concentration $[Cu^{2+}]$ 5 ppm, a été préparée en dissolvant 39,3 mg de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 2 L d'eau distillée. La vérification préalable de la teneur en Cuivre a été effectuée par 4 tests et a montré plutôt une concentration moyenne de 4,05 ppm. Cette dernière a été considérée comme la concentration initiale pour tous les essais effectués avec cette solution. A chaque nouvelle préparation, une vérification était toujours faite.

La solution aqueuse de 100 ppm de paracétamol a été obtenue en dissolvant 200 mg de Para en poudre dans 2000 mL d'eau distillée. Ces solutions étaient étiquetées et gardées aux frais. Quant aux solutions tampons d'étalonnage du pH-mètre, nous avons dissout un sachet du sel tampon vendu avec l'appareil dans 250 mL comme indiqué sur le mode opératoire de l'appareil. Deux tampons, l'un de pH 9,18 et l'autre de pH 4,00 furent préparés.

➤ Calibrage du pH-mètre

Nous avons prélevé 50 mL de chaque solution tampon, en suite nous avons allumé le pH-mètre puis plongé l'électrode dans le tampon 9,18. En appuyant pendant plus ou moins six secondes sur la touche TEMP/CALL, la valeur 9,18 a clignoté puis nous avons attendu sa stabilité, après rinçage de l'électrode, l'opération a été répétée dans le tampon de pH 4,00. Si la valeur affichée est à $\pm 0,01$ du pH de la solution étalon, on confirme le calibrage, dans le cas contraire, on reprend la démarche. Pour notre cas, nous avons obtenu les valeurs affichées par l'appareil présentées à la **Planche 3-3 (A1 et A2)**.



Planche 3-3 : Valeurs obtenues lors de l'une des séances du calibrage du pH-mètre (A1 : pH 9,18 ; A2 : pH 4,00) et la coloration de la solution à l'ajout du cuVer1 (B1 : avant et B2 : après ajout) (Photos tirées par Zabene, 2023)

➤ **Détermination de la concentration des ions Cu^{2+}**

Le dosage du cuivre a été effectué au LHA, par la méthode colorimétrique basée sur la loi de Beer-Lambert donnée par l'**Equation 3-1** qui met en relation l'absorbance d'une solution lorsqu'elle est traversée par une lumière de longueur d'onde spécifique dans un parcours bien défini, avec la concentration de l'espèce absorbante (Skoog et al., 2014). A cet effet, nous avons utilisé la technique au bicinchoninate, de la méthode de HACH, où les ions cuivriques forment un complexe avec l'acide bicinchoninique de couleur violette (**Planche 3-3 B2**) qui absorbe à 454 nm. Afin d'analyser le Cu^+ et le Cu^{2+} , nous avons utilisé le réactif cuVer1 qui dose les deux à la fois, dans une concentration allant de 0,0 à 5,0 ppm. Un échantillon de 10 mL était prélevé, la poudre d'un sachet de cuVer1 y était ajoutée puis mélangé et abandonné au repos pendant une durée de l'intervalle allant entre 2 et 30 minutes. Le colorimètre DR890 avec le programme 20 fut utilisé pour déterminer directement la concentration du Cu.

Equation 3-1 :

$$A = \varepsilon * l * c$$

A : absorbance, ε : constante d'absorptivité ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l : distance optique (cm), C : concentration en mol/L

➤ **Détermination de la concentration en Paracétamol**

La concentration en Para a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible, en suivant la même loi de Beer-Lambert ci-haut reprise. La technique suivie est décrite par Khanage et al., (2013), consistant à déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du domaine et tracer une droite d'étalonnage à partir de solutions diluées de concentration connues par laquelle, la concentration des échantillons est déduite. Dans une zone allant de 200 à 400 nm, nous avons cherché la longueur d'onde où l'absorption d'une solution de concentration de 100 ppm est bonne. A 280 nm, nous avons obtenu une absorption non nulle. Cette longueur d'onde a été utilisée durant toute l'étude. La concentration des échantillons en Para a été déterminée par l'équation de la droite obtenue par la courbe d'étalonnage présentée à la **Figure 3-4**. Le spectrophomètre UV-Visible de marque DR5000 réglé au programme 880 fut utilisé pour la lecture des absorbances dans une cellule de 1 cm.

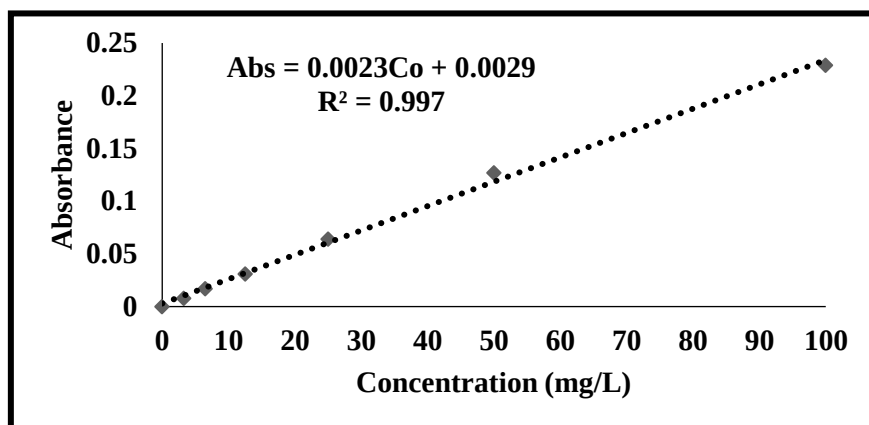


Figure 3-4 : Courbe d'étalonnage pour la solution de Paracétamol $\lambda = 280$ nm

➤ Analyses physico-chimiques

La charge polluante dans les eaux usées a été estimée par la DBO5 et la DCO. L'analyse a été effectuée au laboratoire de chimie de l'Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi de l'Université d'Abomey-Calavi (EPAC-UAC). La méthode ST-DCO a été utilisée pour déterminer la DCO, tandis que celle respirométrique a permis de quantifier la DBO5 (Rodier et al., 2009).

i) Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Deux millilitres de l'échantillon brut ou traité à la Kaolinite ont été prélevés et ajoutés dans le tube contenant le réactif de minéralisation (0,50 mL de solution de dichromate de potassium 0,1 mol/L ; 0,20 mL de solution de sulfate de mercure 1,35 mol/L et 2,5 mL de solution de sulfate d'argent 12 g/L), suivie d'une agitation. Ce tube fut introduit dans le réacteur et ensuite chauffé à 150°C pendant 2 heures (**Planche 3-4**). Un échantillon blanc (contenant l'eau distillée) a été traité dans les mêmes conditions. A la fin de refroidissement, la concentration du blanc a été lue au colorimètre DR890 au programme 16, suivi de la lecture de celle de l'échantillon.

ii) Demande Biologique en Oxygène en Cinq jours (DBO5)

L'analyse de la DBO5 est basée sur le résultat de la DCO. La valeur de la DBO5 escomptée pour les eaux usées est estimée à 80 % de DCO. Cette valeur de DBO5 escomptée nous a permis de déterminer le volume de l'échantillon à prélever grâce selon tableau de correspondance. Ce volume de l'échantillon a été prélevé avec précision et transvasé dans les bouteilles à DBO5 préalablement rincées (**Planche 3-4**). Une baguette alimentée et un carquois contenant deux pastilles de soude caustique furent introduits dans chaque bouteille. Un oxyTop a été ensuite fixé sur chaque bouteille et actionné pour la mesure de l'Oxygène disponible dans l'échantillon. Ces bouteilles ont été ainsi introduites dans l'incubateur dont fonction AutoTemp a été activée à 20°C sur le plateau d'agitation. A l'atteinte de cette

température, les OxyTop ont démarré la mesure. La valeur journalière était lue lors que la lampe de l'oxyTop clignote en vert. A la fin de la durée fixée (5 jours), nous avons lu la valeur mémoire par l'OxyTop au point DBO5.



Planche 3-4 : Processus en cours de détermination de DCO (à gauche) et Matériel de DBO5 (à droite) (Photos prises par Zabene, 2023).

➤ Méthodologie de calcul par la DFT

Au cours de l'investigation quanto-chimique, la méthodologie de calcul utilisée a été inspirée largement des travaux de thèse de Hounfodji (2021). Le Programme de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) avec un code périodique en ondes planes des pseudo-potentiels spécifiques tels que PAW (Projected Augmented Wave) fut utilisé. Le paramétrage a considéré un maillage (001), d'énergie de coupure de 450 eV et de nombre d'atomes du système (N) = 34, avec une fonction de lissage gaussien ($\sigma = 0,1$ eV) afin d'assurer la continuité de la densité électronique en passant du dernier niveau occupé (BV) vers le premier niveau non occupé (BC), résolue par l'algorithme de minimisation électronique RMM-DIIS (Residual minimization scheme, direct inversion in the iterative subspace). Par relaxation géométrique, les paramètres retenus de la maille triclinique de positions atomiques, du volume et de la forme de la cellule sont : $a = 5,1535$; $b = 8,9419$; $c = 7,3906$; $\alpha = 91,926$; $\beta = 105,046$; $\gamma = 89,797$ et $V = 328,708056 \text{ \AA}^3$. Le paramètre de relaxation de la maille a été de -0,02 permettant de laisser la boucle de relaxation tourner jusqu'à ce que les forces exercées sur chaque atome soient inférieures à $0,02 \text{ eV/\AA}$, dont la **Figure 3-8** illustre la surface libre de la cellule kaolinique formée. Le calcul a été effectué durant 30 jours sur les Clusters de Calcul de l'Unité de recherche en Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire (UCT2M) du Laboratoire de Chimie-Physique-Matériau et Modélisation Moléculaire (LCP3M) de

l'Université d'Abomey-Calavi, jumelés au Supercalculateur du Laboratoire de Chimie Physique Théorique de l'Université de Lorraine en France.

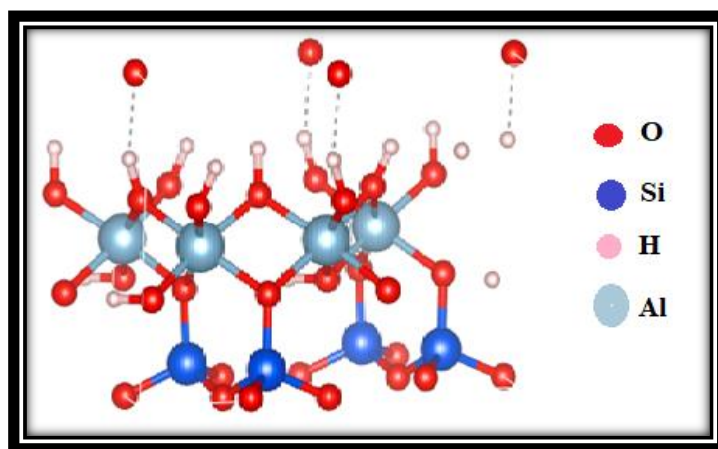


Figure 3-5 : Surface libre de la Kaolinite de maille (001) obtenue par les calculs de DFT

L'énergie d'adsorption était calculée par la relation suivante :

Équation 3-2 :

$$\Delta E_{ads} = E_{Kaolinite-X} - E_{Kaolinite} - E_X \quad \text{Avec : } E = \text{énergie et } X : \text{Cu}^{2+}/\text{Para}$$

L'effet de température sur l'adsorption des molécules a été déterminé par le calcul des énergies libres des réactions d'adsorption ΔrG° à différentes températures, avec le programme Gaussian 09 et la relation de l'**Equation 3-3** (Jenkins et al., 2002) :

Équation 3-3 :

$$\Delta rG^\circ(T) = \Delta E_{ads} + ZPEX - [E_{trans}(X) + E_{rot}(X)] - T [S_{trans}(X) + S_{rot}(X)]$$

Avec ΔE_{ads} : l'énergie d'adsorption, ZPE : l'énergie du zéro point, E_{trans} : l'énergie de translation. ΔE_{rot} : l'énergie de rotation, S_{trans} : l'entropie de translation et S_{rot} : l'entropie de rotation.

3.4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL DES ESSAIS D'ADSORPTION

3.4.1. Description du Test en batch

Cette expérimentation a été réalisée dans deux laboratoires lors de notre stage académique. Il s'agit du Laboratoire de Chimie-Physique-Matériau et Modélisation Moléculaire (LCP3M) de la faculté des Sciences et Techniques (FAST) pour le traitement des échantillons et la centrifugation, en suite les échantillons filtrés étaient amenés au LHA de l'Institut National de l'Eau de la même faculté pour la lecture des absorbances au spectrophotomètre UV-Visible pour le Para et la détermination de la teneur au colorimètre pour le Cu. L'approche expérimentale a recouru aux tests en batch, consistant à préparer de solutions de concentration 5 ppm (la concentration retenue a été celle obtenue par analyse au spectrophotomètre ou au colorimètre chaque fois que la solution de travail était préparée) et de volume de deux litres

pour le Cu^{2+} et de même volume pour 100 ppm de Para. Nous avons étudié les effets de paramètres suivants sur l'adsorption dans cet ordre : masse, temps de contact, vitesse d'agitation, pH, température, cinétique d'adsorption et concentration initiale. Les conditions opératoires et les niveaux pour chaque essaie sont retenus en adaptant les protocoles exécutés par Bahia (2007), Chouchane et al., (2016) et celui de Meroufel-Zenasni, (2018) pour l'adsorption des ETM et celui suivi par Khanage et al., (2013), Boussaid (2020) complété par Meriem et Mouad, (2017) pour l'adsorption des RM par les argiles, au contexte de notre travail. Le Paramètre optimisé était directement utilisé dans les essais pour l'optimisation des paramètres suivants.

3.4.2. Détermination de l'effet de masse

La détermination de la masse optimale du géopolymère pour éliminer l'analyte (cuivre ou Paracétamol) dans la solution, a été faite par mise en contact de différentes masses : 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,07 et 0,1 g de géopolymère (G-Ka-72) avec 100 mL de la solution de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de concentration initiale (C_o) : 4,05 mg/L, ou celle de Paracétamol 100 mg/L pendant 24 heures. L'agitation a été faite à 175 tr/min par un mini-floculateur (**Tableau 3-1**) à la température du milieu (28,5°C) et au pH non ajusté. 25 mL furent prélevés et centrifugés à 4000 tr/min pendant 5 minutes dont le surnageant a servi à la détermination de la concentration à l'équilibre. Cette dernière était déterminée par colorimétrie. L'effet de chaque masse était évalué par son rendement d'adsorption calculé par la formule de l'**Equation 3-4**.

Equation 3-4 :
$$R = 100 * \frac{C_o - C_e}{C_o}$$

Où R : Rendement en %, C_o : Concentration initiale en mg/L, C_e : Concentration à l'équilibre en mg/L. Ainsi la courbe $R = f(m)$ était tracée pour orienter le choix du niveau optimal à la saturation de sites du géopolymère.

3.4.3. Détermination de l'effet de temps de contact

Ne faisant pas allusion à l'étude cinétique, il s'agit de déterminer le temps nécessaire pour que la masse optimisée du géopolymère adsorbe efficacement les adsorbats analytiques à la concentration de travail, pour fixer dans la suite la durée des essais. Nous avons prélevé 400 mL de la solution de Cu^{2+} ou de Paracétamol, aux quels, nous avons ajouté 280 mg (pour la solution de sulfate de cuivre) et 200 mg (pour la solution de Paracétamol) de G-Ka. Le mélange a été agité pendant 180 minutes, à 175 tr/min, au pH non ajusté et à la température du milieu (28,5°C). Un prélèvement de 25 mL a été effectué à des temps suivants : 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 et 180 min, pour déterminer la concentration en équilibre et le

rendement d'élimination fut calculé par l'**Equation 3-4**. Les valeurs obtenues ont été portées en graphique selon $R = f(t)$. Durant ces essais de temps de contact, le pH du milieu a été suivi grâce au pH-mètre (**Tableau 3-1**) pour dégager sa variation temporaire par le graphe $pH = f(t)$.

3.4.4. Détermination de l'effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre prépondérant dans la réactivité chimique, elle permet de mobiliser la surface efficace pour rendre les adsorbats labiles à l'action de l'adsorbant. Cette influence fut vérifiée en variant la vitesse d'agitation dans les valeurs de 100 tr/min ; 150 tr/min ; 175 tr/min ; 200 tr/min ; 250 tr/min et 300 tr/min, dans une solution de concentration en géopolymère de 0,7 g/L et 0,5 g/L respectivement pour les ions Cu^{2+} et Para, pendant 30 min (Cuivre) ou 25 min (Para) à une température ambiante et de pH non ajusté. Le rendement a été calculé par l'équation reprise au paragraphe 3.4.2.

Le tracé de la courbe $R = f(Va)$ a guidé le choix de la vitesse d'agitation optimale.

3.4.5. Détermination de l'effet de pH

Ayant déjà optimisé la masse, le temps de contact et la vitesse d'agitation, ces paramètres furent utilisés pour suivre l'effet du pH sur l'adsorption. Un volume de 100 ml de la solution de travail fut prélevé, auquel la masse optimale du géopolymère a été ajoutée, en suite agité à 200 tr/min pendant le temps optimal au pH ajusté à l'une des valeurs 2, 4, 6, 8 et 10 par ajout de quelques gouttes de HCl 0,1 M pour le milieu acide ou de NaOH 0,1 M pour le milieu basique. Pendant l'ajustement et expérimentation, le pH a été mesuré par le pH-mètre multiparamétrique et le recours au papier Tritest indicateur pH fut envisagé en pleine agitation (**Tableau 3-1**).

3.4.6. Détermination de l'effet de la température

La température optimale a été choisie selon le rendement d'élimination des ions cuivriques/ Para dans 100 ml de solution mis en contact avec 70 mg /50 mg de géopolymère au pH de 8/9 à une agitation de 200 tr/min ou 300 tr/min à des températures de 20, 25, 30, 45 et 60°C pendant 30/25 min. Le rendement d'adsorption pour chaque température était déduit de la relation de l'**Equation 1-6**. Nous avons ainsi tracé les courbes $R = f(T)$ pour apprécier l'effet de la température sur l'adsorption. Les données obtenues à différentes températures ont été utilisées pour les calculs thermodynamiques, en portant en graphique $\ln K_d = f(1/T)$, pour déterminer l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) de la réaction, partant des **Equations 1-1, 1-2 et 1-5**, complétées par l'**Equations 3-5**.

Équation 3-5 : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Par déduction de l'Equation 1-5, on obtient alors : $\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$

3.4.7. Modélisation cinétique

L'étude cinétique de l'adsorption de Cu^{2+} et de Para sur le G-Ka a suivi le même protocole que la détermination de l'effet de temps de contact. Un volume de 200 ml de la solution a été prélevé au quel nous avons ajouté la masse optimale selon chaque adsorbat à étudier et soumis dans les conditions des paramètres optimisés. Un prélèvement de 25 ml fut tenu dans l'intervalle de 0 à 30/25 min avec un pas de 5 min, dont la concentration à l'équilibre (C_e) fut dosée et la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) calculée par l'Equation 1-6.

La modélisation cinétique a été faite en utilisant ces résultats de la cinétique selon le modèle de pseudo-premier ordre par l'Equation 1-8 et en portant en graphique $\log(Q_e - Q_t) = f(t)$ pour déterminer la constante K_1 et le coefficient de détermination (R_1^2) et le modèle pseudo-second ordre par l'Equation 1-10 et le tracé de la courbe $t/Q_t = f(t)$ a donné la constante K_2 et le R_2^2 . Le modèle retenu est celui dont R^2 est plus élevé que l'autre.

3.4.8. Modélisation des isothermes

L'élimination des polluants par la kaolinite dans les solutions synthétiques de 1 ; 2 ; 3 ; 4,05 mg/L pour le Cuivre et de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 mg/L dans un volume de 0,1 litre et dans les conditions optimales obtenues les essais précédents, a été réalisée en vue de déterminer l'effet de la concentration initiale et déduire la quantité maximale adsorbée (Equation 1-6) en portant en graphique $Q_e = f(C_0)$. Ces résultats obtenus ont permis de modéliser l'isotherme d'adsorption selon deux modèles : Langmuir par l'Equation 1-12 dont la constante K_L (ou b), le $Q_{\max}$ théorique et le coefficient de détermination (R_L^2) sont obtenus par le traçage de la courbe $1/Q_e = f(1/C_e)$ et le modèle de Freundlich calculé par l'Equation 1-14 dont les paramètres (K_F , n , et $Q_{\max}$) furent déterminés par le port en graphe de $\log Q_e = f(\log C_e)$. Le choix du meilleur modèle fut guidé par le coefficient de détermination.

3.4.9. Elimination des ETM et RM dans les EUI par adsorption sur G-Ka

L'élimination des ETM et RM dans les eaux usées a suivi la procédure suivante : 100 mL de l'échantillon brut dont la teneur en Cu^{2+} et Para a été préalablement déterminée, ont été prélevés et traités dans les conditions optimisées. A la fin de la réaction, l'échantillon d'eau usée traité a été filtré et soumis de nouveau à un dosage de la teneur en ces polluants, et le rendement d'élimination en fut déduit par l'Equation 3-6. De même le taux d'abattement de

la charge polluante a été déterminé par analyse de DCO et DBO5 avant et après traitement.

Équation 3-6 :
$$R(\%) = 100 * \frac{C_{av}-C_{ap}}{C_{av}}$$

Où R (%) : Rendement (ou taux de rabattement) en %, Cav : Concentration avant traitement en mg/L, Cap : Concentration après traitement en mg/L.

Ainsi, pour toutes les analyses, nous avons utilisé l'outil Excel du Microsoft Office 2016 pour l'encodage, le traitement des données et l'établissement des graphiques. Le logiciel Q-GIS version 3.16 fut alors utilisé pour le traçage de cartes présentant les sites d'échantillonnage.

CHAPITRE 4 :

RESULTATS ET DISCUSSION

Calculs de la DFT

Optimisation des Paramètres

Modélisation de l'adsorption

Application aux EUI

Chapitre 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus lors de notre investigation en commençant par ceux de calculs par la DFT, ensuite ceux de la démarche expérimentale et en fin les rendements d'élimination par application aux eaux usées.

4.1. CALCUL PAR DFT

4.1.1. Surface probable de déposition

Ayant utilisé une maille (001) dont les paramètres sont présentés dans la méthodologie de calcul de DFT, de nombre d'atomes $N=34$, une relaxation de la maille de $-0,02$, sous une énergie de coupure de 450 eV , le calcul sous codage VASP a prédit les surfaces de déposition du Cuivre et du Para présentées aux **Figures 4-1** et **4-2**. En effet, nous constatons que la déposition du cuivre est unique et ne dépend pas de l'orientation, seules les forces d'attraction électrostatique régissent le site de la déposition (soit sur l'hydrogène ou sur l'oxygène), tandis que le Para pourrait se déposer selon deux orientations, soit horizontale ou verticale.

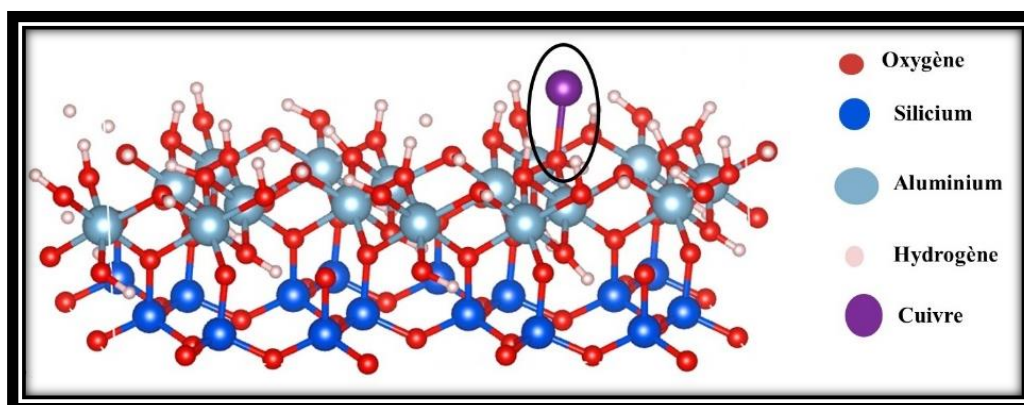


Figure 4-1 : Mécanisme d'adsorption du cuivre sur la surface de la Kaolinite

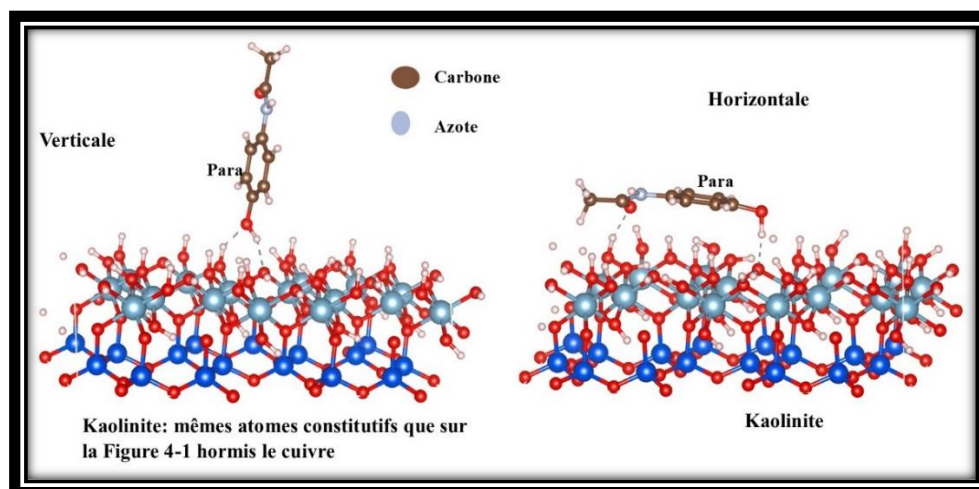


Figure 4-2 : Mécanisme d'adsorption du Paracétamol sur la surface de la Kaolinite

Lors de sa déposition, le cuivre peut choisir l'hydrogène ou l'oxygène comme site. Le choix de ce site est guidé par la force d'attraction manifestée par l'anion de la surface siloxane ou aluminole (Merrouche & Lahmar, 2015). L'oxygène étant le plus électronégatif que l'hydrogène, aurait une priorité de choix que l'hydrogène, ce qui ferait mieux la déposition plus spontanée que sur l'hydrogène. Ceci a été confirmé par les énergies d'adsorption présentées au **Tableau 4-1** où les deux sont négatives, ce qui montre que l'adsorption du cuivre est exothermique et spontanée. Celle de l'interaction Cu-O étant légèrement supérieure ($-139,15 \text{ kJmol}^{-1}$) à celle de l'interaction Cu-H ($-139,00 \text{ kJmol}^{-1}$).

Quant au Para, le greffage en surface a également une énergie négative, il est donc exothermique, et donc l'adsorption du Para serait spontanée. L'énergie d'adsorption verticale est plus faible ($-91,1 \text{ kJmol}^{-1}$) que celle de l'adsorption horizontale ($-159,4 \text{ kJmol}^{-1}$) (**Tableau 4-1**), ce qui montre que l'adsorption horizontale est plus favorisée que celle verticale, la possibilité de former plus des liaisons par la forme latérale du Para avec les surfaces de Kaolinite est à la source de cette préférence. En plus de deux liaisons d'hydrogène des groupements hydroxyles de type Van der Waals de la déposition verticale, l'azote du groupement amine peut en former une autre dans la déposition horizontale, comme l'a rencontré également Hounfodji (2021). De même les énergies d'adsorption du Para selon les modes ont été identiques à celles trouvées par Hounfodji (2021) lors d'une investigation quanto-chimique sur la Kaolinite, correspondant à une adsorption sur la surface aluminole.

Tableau 4-1 : Les énergies d'adsorption du Cu et Para sur la Kaolinite

Espèce	Energie d'adsorption (kJmol^{-1})
Cu-H-(Kaolinite)	-139.00
Cu-O-(Kaolinite)	-139.15
Para-Verticale (Kaolinite)	-159.40
Para-Horizontale (Kaolinite)	-91.10

4.1.2. Effet quantique de la température sur l'adsorption

La compétition d'adsorption entre les polluants et l'eau, ainsi que les conditions aux limites d'adsorption ont été étudiées théoriquement suivant la variation de l'énergie d'adsorption à différentes températures, les résultats obtenus sont présentés à la **Figure 4-3**. L'observation de ces courbes montre que l'adsorption est spontanée de tous les adsorbats en présence (Cu, Para et H_2O) et l'équilibre est atteint en premier par le Para déjà aux environs de 430 K, tandis que le cuivre coupe la courbe de $\Delta G^\circ = 0$ vers 773 K, cependant l'adsorption de l'eau n'atteint l'équilibre que dans les hautes températures (900 K). Selon Chouchane et al., (2013) et

Malima et al., (2021), lorsque $\Delta G^\circ < 0$, l'adsorption se poursuit, à l'atteinte de $\Delta G^\circ = 0$, l'équilibre s'établit et tous les sites disponibles sont saturés, à ce niveau, la Kaolinite n'adsorbe plus, la réaction probable est celle de la désorption. Ces résultats montrent donc, qu'il est possible de régénérer la Kaolinite en la chauffant jusqu'à 435 K pour éliminer le Para et vers 780 K s'il s'agit des ETM. L'élimination de l'eau adsorbée lors du processus ne gêne en rien car la Kaolinite sera toujours en contact des eaux usées (Merrouche & Lahmar, 2015).

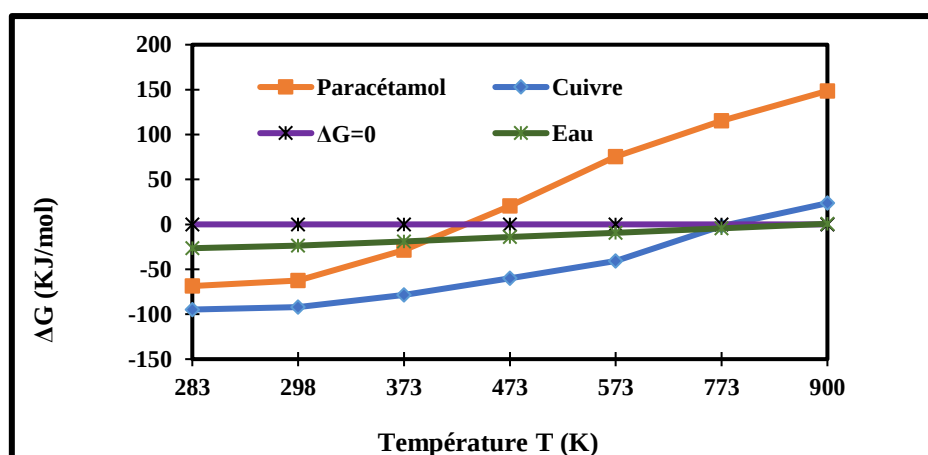


Figure 4-3 : Evolution de l'Enthalpie libre de l'adsorption du Cuivre, de l'eau et du Para sur la Kaolinite en fonction de la température

4.2. OPTIMISATION DES PARAMETRES

4.2.1. Effet de la masse

La mise en contact des ions Cu^{2+} et de Paracétamol avec différentes masses du G-Ka pendant 24 heures a donné des résultats illustrés par la **Figure 4-4**. De ces résultats, nous constatons que la masse de l'adsorbant a un impact positif sur l'adsorption. Le rendement d'adsorption augmente selon que la masse augmente également. A partir de 0,07 g, une linéarisation s'observe pour l'adsorption des ions Cu^{2+} tandis qu'à partir de 0,05 g, le rendement diminue lors de l'adsorption du Para. Ceci nous amène donc à considérer les masses de 0,07 g et 0,05 g comme les masses optimales pour l'élimination respectivement du Cu^{2+} et du Para par le G-Ka dans les solutions aqueuses préparées. Ces masses ont été alors utilisées dans la suite des essais pour l'optimisation des autres paramètres.

L'augmentation de rendement d'adsorption selon que la masse du géopolymère augmente, est un fait constaté par plusieurs auteurs (Abdelkader, 2017 ; Bahia, 2018 ; Chouchane et al., 2013, 2016 ; Choumane, 2015). Etant en accord avec eux, le rapport massique adsorbat-adsorbant, influence l'adsorption en ce sens que plus les sites d'adsorption sont disponibles, plus celle-ci se déroule. Cependant deux conditions limitent l'évolution du profil ascendant :

la concentration de l'adsorbat conduira à une constance du rendement donnant une linéarisation de la courbe dans le cas d'une faible concentration de l'adsorbat, seuls les sites actifs nécessaires pour son adsorption sont mobilisés et le reste de l'adsorbant ne réagit plus (Ferhat, 2012). C'est donc le cas rencontré pour l'adsorption des ions cuivriques, dont la linéarité a été constatée à partir de 0,07 g. Par ailleurs, comme l'a rencontré Zahaf (2017), la masse de l'adsorbat ainsi que celle de l'adsorbant peuvent être suffisantes mais les conditions opératoires conduisent à d'autres mécanismes favorisant après un seuil, à la désorption plutôt que l'adsorption, à cet effet le rendement d'adsorption diminue car la concentration à l'équilibre augmente. Ceci est rencontré parfois dans les adsorbants, une fois en solution aqueuse, leur pH évolue selon que le temps de contact évolue poursuivent Bodjona et al., (2018). Lors de l'expérimentation de l'effet de temps de contact, nous avons constaté que le pH de la solution de Para en présence de la Kaolinite a varié de 6,86 à 8,2 (**Figure 4-5**), cette baisse de l'adsorption du Para à partir de 0,05 g est donc due à la désorption, le milieu étant devenu basique, pourtant le Para est un composé proche du neutre (Khanage et al., 2013).

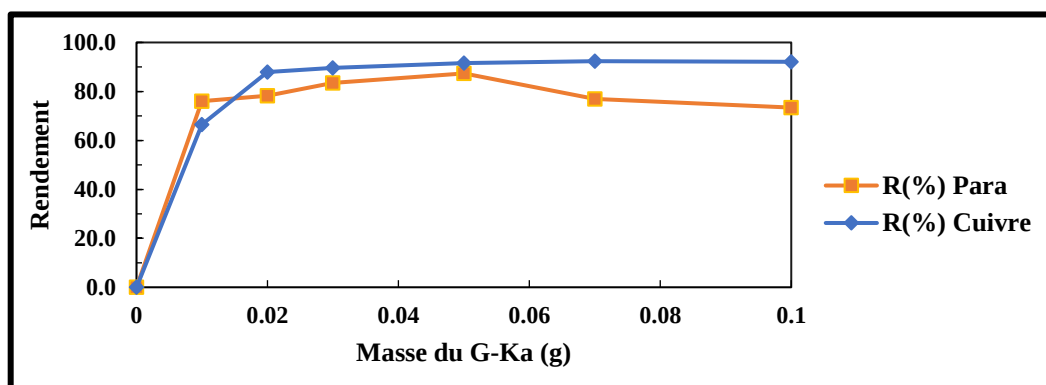


Figure 4-4 : Evolution de l'effet de masse sur le rendement d'élimination

L'optimisation de la masse du G-Ka sur l'adsorption des ions cuivriques, vient de rejoindre le résultat obtenu par Dazogbo (2022) lors de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le même géopolymère, la masse optimale a été de 0,07 g, tandis qu'il s'éloigne légèrement de 0,08 g obtenu par Zanou, (2022) de l'adsorption du Rouge Congo sur la surface de géopolymère élaboré à base de la Kaolinite d'Adjozounmè, dans la même commune de Kétou. Cette différence serait due au rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, constitutif de ces deux géopolymères et à la nature de l'adsorbat (Hammar & Maibèche, 2010) le cuivre étant un cation et le Para, une molécule neutre, tandis que le Rouge Congo est anionique et le Bleu de méthylène est cationique.

4.2.2. Effet de temps de contact

En guise de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du Cu^{2+} /Paracétamol sur la surface du géopolymère et l'évolution du pH du milieu réactionnel aqueux, nous avons soumis un mélange de 400mL de solution de concentration 4,05/100 ppm avec 280/200 mg de géopolymère à une agitation de 175 tr/min. La concentration mesurée à des intervalles de temps a permis de tracer le profil évolutif du rendement d'élimination (adsorption) présenté à la **Figure 4-2**. De même, la mesure progressive du pH, a montré que ce dernier varie en fonction du temps de contact. Au départ, l'ajout de la Kaolinite donne un milieu acide (pH 5,86/6,86) au fur et en mesure qu'elle réagit elle rend le milieu basique.

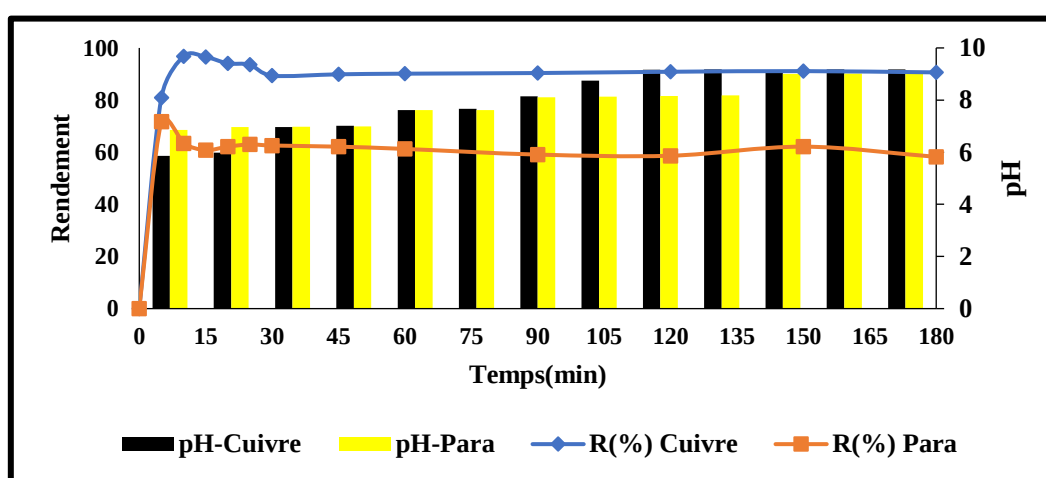


Figure 4-5 : Evolution du rendement d'élimination en fonction du temps de contact

De ces résultats, nous constatons qu'il y a une brusque augmentation du rendement dans les dix premières minutes, en suite la diminution intervient, jusqu'à se stabiliser après 30 minutes pour le Cu et après 25 minutes le rendement commence à diminuer pour le Para, tandis que le pH évolue progressivement et après 30 minutes il rejoint la zone basique et sa variation devient lente. Plusieurs précédents travaux ont marqué une adsorption rapide des ions cuivriques sur les argiles : Choumane (2015) a atteint l'état d'équilibre à 20 minutes, tandis que le résultat obtenu par Chouchane et al. (2016) rejoint parfaitement celui de cette étude, 30 minutes suffisent pour que l'équilibre soit atteint entre les ions Cu^{2+} et la poudre du Kaolin brut en milieu aqueux, il en est de même que pour Gusain et al. (2014) lors de l'élimination du cuivre par le sable modifié. Bakhtiari & Azizian (2015) quant à eux obtiendront également un temps d'équilibre de 30 minutes en éliminant le cuivre par les nanoporeux MOF-5.

De la part du paracétamol, l'atteinte de l'équilibre sur la Kaolinite à 25 minutes s'avère rapide que sur le matériau fabriqué à base de la bentonite, du ciment et du charbon, dont il a fallu

180 minutes (Meriem & Mouad, 2017), cependant, ce temps de contact se plonge mieux dans la plage de 20-30 minutes obtenu par Djemai & Boukrouk (2020) sur l'élimination du Para par le ZnFe_2O_4 pour un rendement de 57,97 %. Le géopolymère de Kaolinite s'avère plus efficace en ce sens qu'à cette durée, son rendement était de 63 %. Une adsorption rapide dans les premières minutes furent également constatée, qui se justifie par la disponibilité de sites d'adsorption et vers la fin la saturation des sites empêche l'adsorption (Silvianti et al., 2017). Le passage du milieu légèrement acide ou neutre vers le milieu basique est entièrement attribué à l'ionisation de la surface aluminole de la Kaolinite par l'eau qui s'avère plus acide que ces surfaces argiles, ce qui reste en accord avec les résultats de calcul sur DFT qui ont prévu la réactivité favorisée des sites aluminols que ceux silanes.

4.2.3. Effet de la vitesse d'agitation

Sous une masse de 70 mg/50 mg de G-Ka, 100 mL de solution contenant des ions Cu^{2+} ou de celle contenant de Para, à la température non ajustée et au pH de la solution furent soumis à différentes vitesses d'agitation (100, 150, 175, 200, 250 et 300 tr/min) pour déterminer l'effet de ce paramètre sur l'élimination des ETM et des RM. Les résultats obtenus montrent que le Cuivre est mieux adsorbé à 200 tr/min et au-delà de cette vitesse, le rendement est devenu presque constant, ce pendant celle de Para, est progressive jusqu'à la dernière vitesse étudiée : 300 tr/min (**Figure 4-6**).

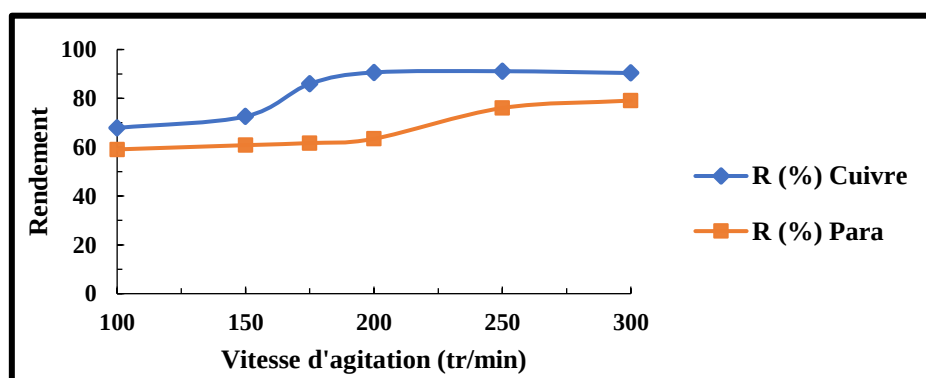


Figure 4-6 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination des ETM et RM

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans le mécanisme réactionnel non seulement pour la dispersion de l'adsorbant dans la solution mais aussi la mise à disposition des sites de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, elle peut favoriser l'augmentation du rendement d'adsorption jusqu'au point maximal qui permet un maintien de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est défavorable au niveau où l'énergie mécanique fournie par la vitesse devient grande que celle de l'énergie de l'adsorption, à ce

niveau, on assiste à la désorption conduisant à la diminution du rendement (Wang et al., 2007). Dans le cas de cette étude, nous constatons qu'elle a favorisé l'adsorption du cuivre jusqu'à 200 tr/min, une vitesse rencontrée par Chouchane et al. (2016), mais différente de celle obtenue par Melle (2013) dont l'optimum a été de 400 tr/min, cependant le rendement était devenu faible à la vitesse élevée de 900 tr/min, poursuit ce dernier. La constance du rendement au-delà de 200 tr/min dans le cas de cette étude, ne peut se justifier que par la saturation des sites disponibles et la faible concentration en Cu^{2+} . Ce cas n'est pas constaté pour le Para dont la vitesse favorise toujours l'adsorption, le rendement le plus élevé est obtenu à la vitesse élevée (300 tr/min) qui demeure inférieure à 1500 tr/min, une vitesse à laquelle Boussaid (2020) a constaté la progression du rendement d'élimination du diclofénac sur le charbon actif en poudre.

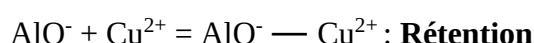
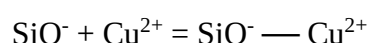
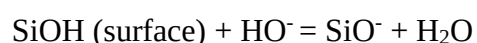
4.2.4. Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption du Cu^{2+} et du Para par la Kaolinite a été évalué par ajustage du pH du milieu aux valeurs : 2, 4, 6, 8 et 10 durant l'expérimentation au temps de contact optimisé et de masses et vitesses optimales. Les résultats ont montré que les deux polluants sont mieux adsorbés dans un pH légèrement alcalin variant entre 8 et 9 (**Figure 4-4**), tandis que la bonne adsorption du Cuivre est intervenue entre 5 et 6 pour l'argile de marne et celle de Djabel Debbagh (Melle, 2013) et entre 9 et 10 pour le paracétamol sur le charbon actif (Meriem & Mouad, 2017).

Ce bon rendement dans un pH basique s'explique selon la charge de surface sur le matériau adsorbant. Sur l'argile naturelle (G-Ka) à de faibles valeurs de pH, donc inférieur au pH au point de zéro charge de géopolymère élaboré ($\approx 7,2$) (Dazogbo, 2022), la faible adsorption est due à l'augmentation de densité de charge positive (protons) sur les sites de surface et par conséquent, la répulsion électrostatique survient entre les ions métalliques Cu^{2+} et les groupes de pointe avec la charge positive sur la surface comme suit (Razkaoui, 1995) :

Milieu acide : $\text{SiOH} + \text{H}^+ = \text{SiOH}_2^+$ et $\text{AlOH} + \text{H}^+ = \text{AlOH}_2^+$: **Compétition ente H^+ et Cu^{2+}**

Avec l'augmentation de pH, la surface de l'argile devient chargée négativement et la répulsion électrostatique diminue suite à la réduction de la densité de charge positive sur les bords de sorption entraînant ainsi une augmentation de l'adsorption du métal. Ce mécanisme peut être représenté par les équations chimiques suivantes (Mohammad, 2007) :



De même, au pH 8, les ions cuivriques dans le milieu sont partagés entre deux mécanismes en cours : l'adsorption et la précipitation en $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ce qui favorise leur élimination dans la solution. Le Para étant une molécule neutre, son adsorption ne peut intervenir que dans la zone où le pH est proche de son $\text{pK}_a = 9,38$. C'est ainsi que l'obtention d'un bon rendement au pH 9 est bien conforme et proche de son pK_a , un pH auquel, le Para est sous sa forme moléculaire favorable à son adsorption physique dans les pores du géopolymère (Wang et al., 2021).

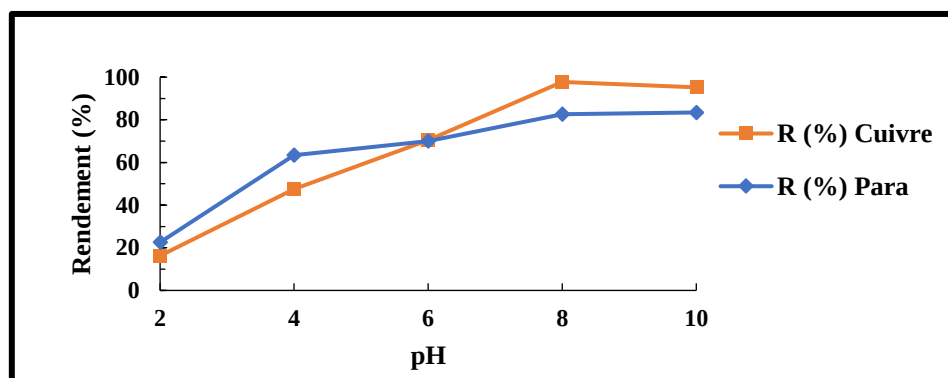


Figure 4-7 : Effet du pH sur l'adsorption du Cuivre et du Paracétamol sur la Kaolinite

4.2.5. Effet de la température et étude thermodynamique

L'influence de la température sur l'adsorption des ETM et RM a été suivie par la détermination du rendement d'adsorption à des différentes températures : 20, 25, 30, 45 et 60°C. Les résultats obtenus sont illustrés par la **Figure 4-8**. Ils révèlent que la température optimale pour l'adsorption du Cuivre est de 30°C (303 K), tandis que celle de Para est de 25°C (298 K), sur le géopolymère élaboré à base de la kaolinite et au-delà de ces températures, le rendement diminue progressivement. Ce constat a été observé par Khireddine (2016) lors de l'adsorption du paranitrophénol sur la kaolinite intercalée de l'urée. La température optimale rencontrée par plusieurs auteurs est de l'ordinaire ($< 30^\circ\text{C}$), les amena à qualifier le mécanisme de physisorption du fait qu'elle est exothermique, (Güngör & Karaolan, 2001 ; Jozja et al., 2003 ; Khireddine et al., 2018). Melle, (2013), Chouchane et al. (2016) ont obtenu un bon rendement à 20°C pour l'élimination du Cu. Il en est de même pour le paracétamol qui a été éliminé efficacement à 20°C sur un matériau composite de cellulose traitée au KOH (Benosmane, 2022).

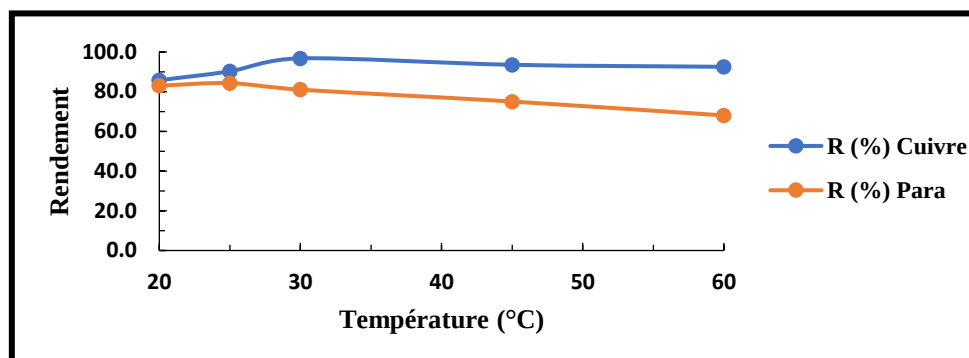


Figure 4-8 : Effet de la température sur l'adsorption du Cuivre et du Paracétamol sur le G-Ka. L'aspect thermodynamique de l'adsorption des ions Cu^{2+} et Para fut étudié grâce au calcul de ΔG , ΔH et ΔS par les **Equations 1-1, 1-2, 1-5 et 3-5** ; et le tracé de la courbe $\ln K_d = f(1/T)$. Les droites et leurs équations obtenues font le contenu de la **Figure 4-9**.

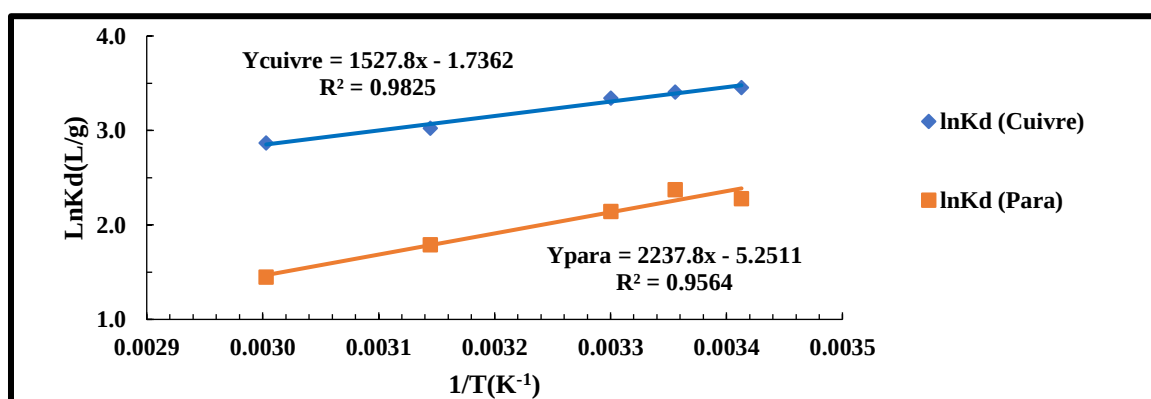


Figure 4-9 : Tracés selon la loi de Van't Hoff du profil de la constante de distribution (K_d) et la Température pour déterminer les énergies (libre, entropie et enthalpie)

Partant de ces équations de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ obtenues, les énergies liées à la réaction d'adsorption ont été calculées et ont donné des valeurs reprises dans le **Tableau 4-2**. En scrutant ces valeurs, on constate que toutes les enthalpies et énergies libres sont négatives, ce qui implique que l'adsorption du cuivre et de Para est exothermique et spontanée (Boucekine et al., 2008 ; Gusain et al., 2014 ; Malima et al., 2021). La variation d'enthalpie est liée à la quantité adsorbée à l'équilibre et reliée à l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la surface du géopolymère de kaolinite (Akçay, 2006). Ces résultats sont en accord avec ceux prédis par notre investigation quanto-chimique par DFT et toutes les valeurs sont inférieures à la ligne de passage vers la désorption pour toutes les températures étudiées. Ainsi le G-Ka est toujours efficace au-delà de 60°C pour les deux polluants étudiés.

Les énergies libres obtenues aux températures optimales (303 K et 298 K) sont respectivement -8,33 kJ/mol et -5,60 kJ/mol et s'écartent largement de celles calculées théoriquement par DFT, ceci s'expliquerait par la modification de la structure de la kaolinite lors de la formation du géopolymère, en sens qu'elle est chauffée à une haute température et pourtant les calculs sur DFT sont effectués sur une Kaolinite pure. Cependant ces énergies sont supérieures à celle obtenue à 293 K (-1,72 kJmol⁻¹) par Chouchane et al. (2016) dans l'adsorption du cuivre, mais très proches de -5,445 kJmol⁻¹, rencontrée à 298 K par Meriem & Mouad (2017) dans l'adsorption du Para sur le matériau composite de l'argile-ciment-charbon. Ces valeurs étant comprises entre 0 et 40 kJ/mol, correspondent à l'énergie d'adsorption de type physisorption qui est exothermique et serait liée à des interactions électrostatiques (Errais, 2011; Gusain et al., 2014; Khireddine, 2016), en ce sens que le Para qui forme des interactions faibles a également accusé une faible énergie tel que prédit théoriquement (**Tableau 4-1**) pour une attaque verticale (-91,1 kJ/mol) où il y a moins de liaisons hydrogène formées que pour l'attaque horizontale (-159,4 kJ/mol) donnant la possibilité de former plus de liaisons. Le fait que les valeurs de l'Entropie soient négatives et très faibles, montre que l'adsorption de Para et Cu ne conduit pas à un désordre moléculaire et structural significatif ni au niveau de l'adsorbat non plus au niveau de l'adsorbant (Malima et al., 2021). Ceci rend le Géopolymère élaboré un matériau idéal pour cette élimination, pouvant être utilisé plusieurs fois et garder son efficacité.

Tableau 4-2 : Energie libre, Enthalpie et Entropie expérimentales liées à l'adsorption du Cu et de Para sur la Kaolinite

Cuivre					
T(K)	293	298	303	318	333
ΔH° (kJ/mol)	-12,7				
ΔS° (kJ/mol)	-0,014				
ΔG° (kJ/mol)	-8,47	-8,40	-8,33	-8,11	-7,89
Paracétamol					
ΔH° (kJ/mol)	-18,61				
ΔS° (kJ/mol)	-0,044				
ΔG° (kJ/mol)	-5,81	-5,60	-5,37	-4,72	-4,07

4.2.6. Effet de la concentration initiale

Ayant varié la concentration du polluant dans la solution de travail, l'adsorption effectuée dans les conditions optimales de paramètres précédents, le rendement a varié en fonction de la concentration initiale selon l'allure présentée aux **Figures 4-10 et 4-11**.

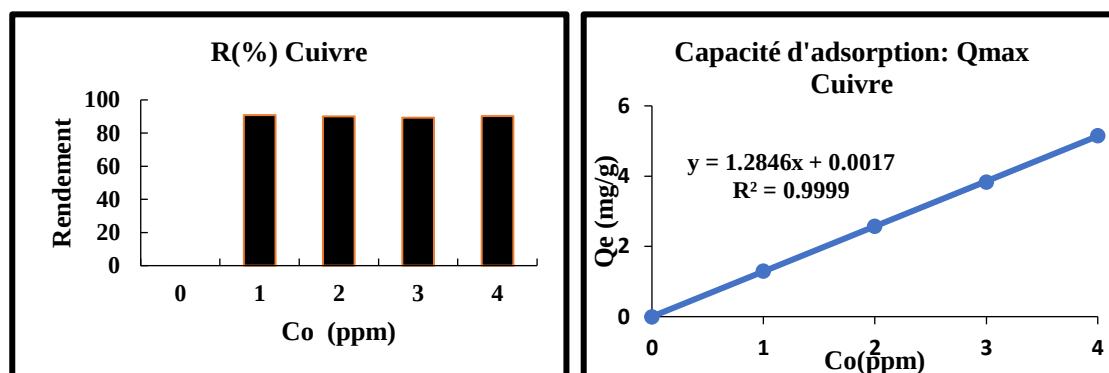


Figure 4-10 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Cuivre par le G-Ka

De ces résultats, nous constatons que la capacité d'adsorption est corrélée positivement avec la concentration initiale de l'adsorbat, plus cette dernière augmente, plus la capacité d'adsorption augmente également bien que le cas ne soit trop prononcé en ce qui concerne le rendement pour le cuivre. Ce phénomène a été rencontré par plusieurs auteurs, c'est le cas de Errais (2011) lors de l'adsorption de colorant (Rouge congo) sur la Kaolinite, de même que l'adsorption des métaux traces sur le Kaolin thaïlandin et l'argile à bille (Chantawong et al., 2003). De ce fait, les concentrations optimales sont 1 ppm pour le cuivre mais les rendements ne sont pas éloignés des autres concentrations, et 80 mg/L pour le Para. Des résultats similaires ont été reportés par Abdelkader (2017) lors de l'adsorption du cuivre sur la bentonite et par Benosmane (2022) pendant les essais d'adsorption du Paracétamol sur la cellulose.

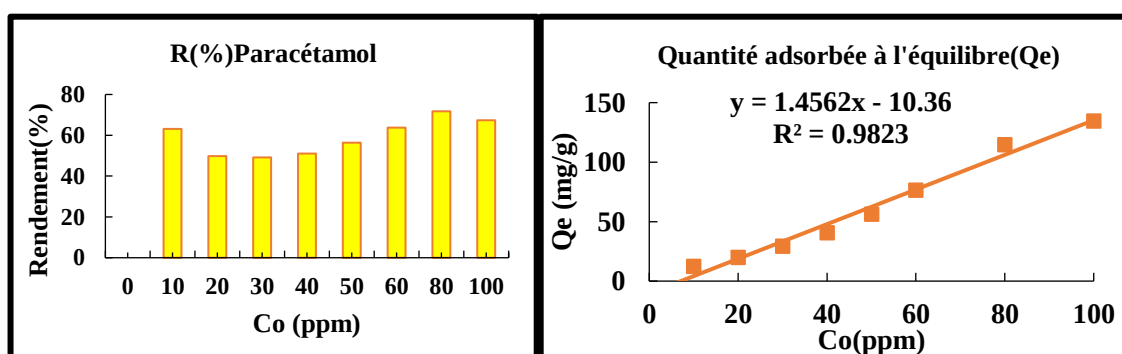


Figure 4-11 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du Paracétamol par le G-Ka

4.3. MODELISATION DE L'ADSORPTION

4.3.1. Modélisation cinétique

➤ Cinétique d'adsorption

La cinétique de l'élimination du Cuivre/Para par la Kaolinite a été étudiée sur différentes concentrations dans les conditions optimisées ($T^{\circ}\text{C}$: 30/25, masse : 70/50 mg, pH : 8/9 ; vitesse d'agitation : 200/300 tr/min) dans un intervalle de temps de 30/25 minutes selon le pas de 5 min, l'adsorption a affiché des profils illustrés par les **Figures 4-12 et 4-13**. Pour les deux polluants, nous constatons une montée brusque du rendement dans les cinq premières minutes, puis s'en suit une diminution et en fin, une augmentation du rendement s'accompagnant d'une stabilisation ascendante dont les derniers pas de temps (25-30 minutes pour le Cu et 20-25 minutes pour le Para) ont presque un même rendement indiquant la stabilité. Ce profil observé a été relayé par plusieurs auteurs (Gregg & Sing, 1982 ; Güngör & Karaolan, 2001 ; Razkaoui, 1995 ; Sihem, 2008) qu'ils ont attribué à une disponibilité de sites au début, favorisant la première étape du mécanisme réactionnel qui est la diffusion externe à la surface de l'adsorbant, une étape très rapide, la diminution et la stabilité se succèdent dans les étapes de diffusion interne et l'adsorption proprement dite jusqu'à la saturation de sites ou à la limite de la concentration de l'adsorbat. Les rendements maximaux sont 90,8 % et 71,7 % respectivement pour le cuivre et le Paracétamol. Les profils moins variants avec de bons rendements ont caractérisé la concentration de 4 ppm pour le cuivre et 80 ppm pour le Para, ils ont été utilisés dans la modélisation cinétique.

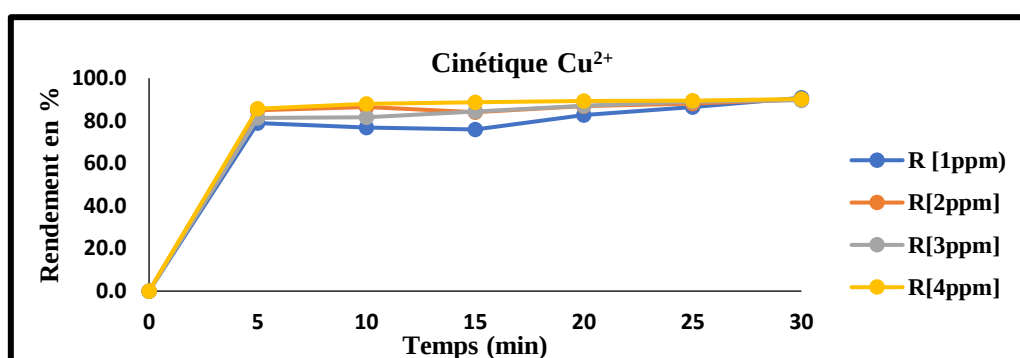


Figure 4-12 : Cinétique expérimentale de l'élimination du Cuivre par le G-Ka à différentes concentrations

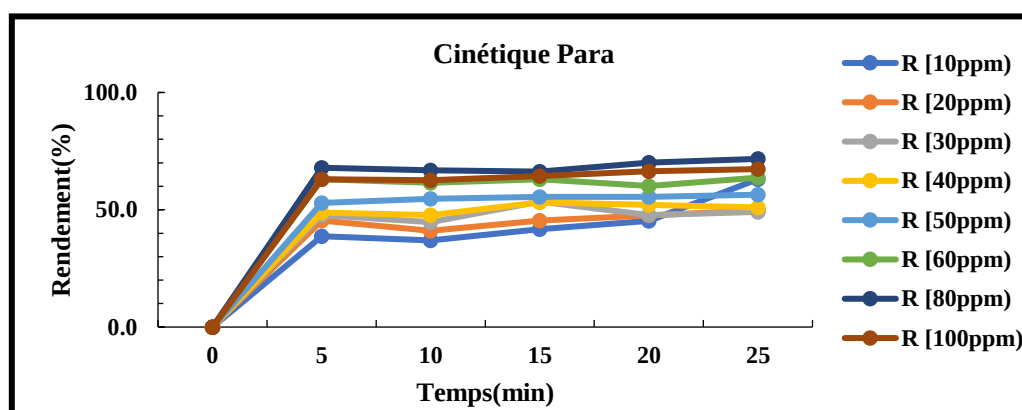


Figure 4-13 : Cinétique expérimentale de l'élimination du Para par le G-Ka à différentes concentrations

➤ Modèles cinétiques

La simulation de la cinétique d'adsorption a été faite selon la loi de Lagergren pour le pseudo-premier ordre en utilisant l'**Equation 1-8**, tandis que celui de Pseudo-second ordre a suivi la loi de Blanchard et modélisé par l'**Equation 1-10**. Les profils obtenus sont présentés aux **Figures 4-14 et 4-15**, les valeurs calculées obtenues de la constante vitesse, du coefficient de détermination et de la capacité maximale d'adsorption sont présentées dans le **Tableau 4-3**. Pour les deux adsorbats, il s'avère que le modèle de Blanchard (Pseudo-second ordre) modélise mieux le mécanisme d'adsorption sur la Kaolinite. Les régressions sont parfaites ($R^2 > 0,99$). Dans les travaux antérieurs, Dazogbo (2022) est parvenu aux résultats similaires, selon lesquels, l'adsorption du Bleu de Méthylène par le même géopolymère était contrôlée par le mode pseudo-second ordre. Il en est de même pour les essais d'adsorption des ions Cu^{2+} sur la bentonite, réalisés par Abdelkader (2017) qui ont abouti au modèle pseudo-second ordre illustrant mieux le processus. L'argile de Djabel-Debbagh, quant à elle, a donné un coefficient de détermination égale à 1 pour le même modèle (Melle, 2013). Lors de l'adsorption du Paracétamol sur le matériau de ZnFe_2O_4 , Djemai & Boukrouk (2020), ont constaté que le modèle de pseudo-second ordre est mieux ajusté avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99, comme était constaté au cours de la même année par Samira et al. (2020) sur le charbon actif en poudre. La constante de vitesse pour le cuivre, $K_2 = 0,547$ est supérieure à $K_1 = 0,0879$, cependant le cas est dans l'inverse pour le Para ($K_2 < K_1$). Ceci montre qu'en suivant le modèle de pseudo-second ordre, l'adsorption du Cu s'effectue avec une grande vitesse, tandis que pour le paracétamol, sa vitesse est grande en mode pseudo-premier ordre. Le modèle de Blanchard fait référence à l'existence d'une chimisorption (Kayode et al., 2021), ainsi la sorption du cuivre et du Para apparaît comme étant contrôlée par les processus

chimiques qui impliquent les forces de valence ou les échanges d'électrons avec le géopolymère à base de la Kaolinite. L'effet du pH sur l'adsorption a conduit à un constat similaire, il en est de même pour les énergies calculées théoriquement par DFT selon le mode de déposition, toutes étant supérieures à 40 kJmol⁻¹(**Tableau 4-1**), cependant la nature exothermique relevée par l'effet de la température ne corrobore pas l'appartenance à une adsorption chimique.

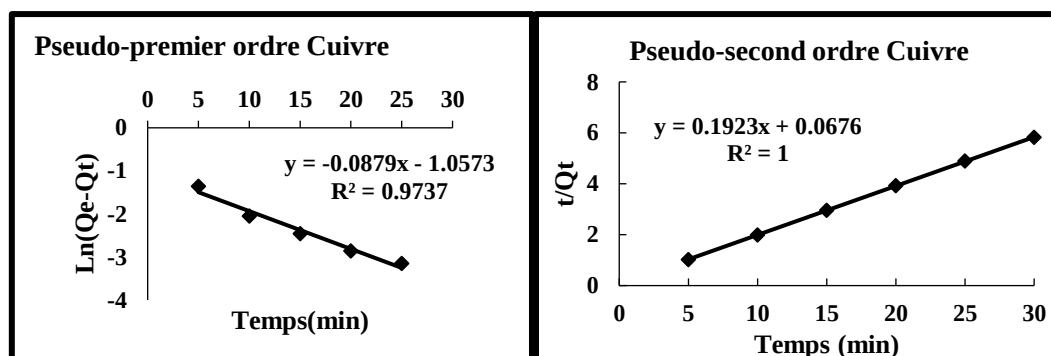


Figure 4-14 : Modèles cinétiques de Lagergren et Blanchard de l'adsorption du Cuivre sur le G-Ka

Les valeurs calculées par les équations de la modélisation cinétique, montrent une capacité maximale d'adsorption par gramme de kaolinite de 5,20 mg de cuivre pour une concentration en solution de 4 mg/L, et 116,7 mg dans celle de paracétamol pour une concentration de 80 mg/L, qui sont très proche de valeurs de Qe obtenues expérimentalement soit 5,16 et 114,7 mg/g respectivement, ce qui confirme que la cinétique de pseudo-second ordre décrit mieux ce phénomène.

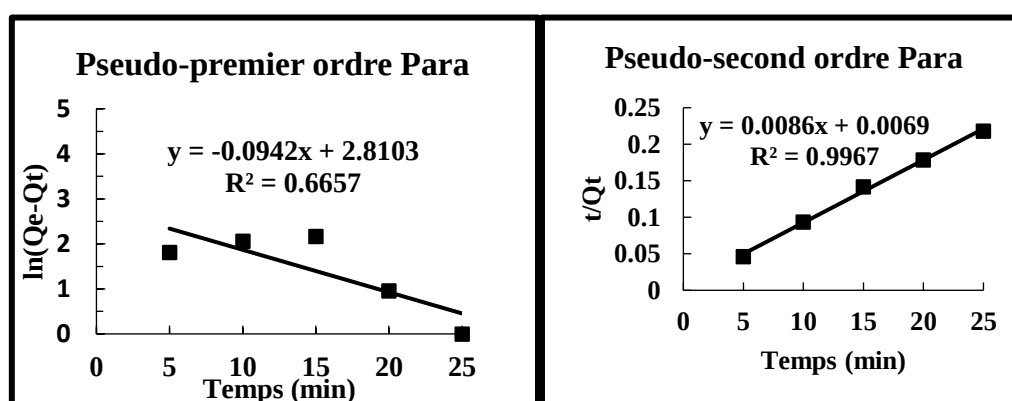
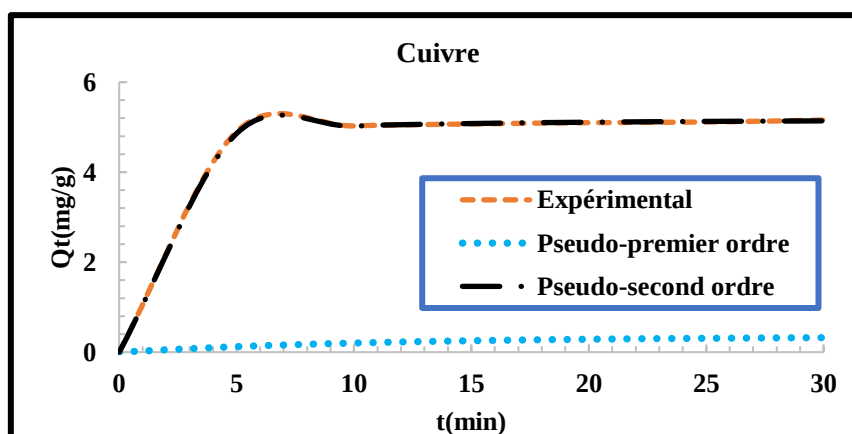
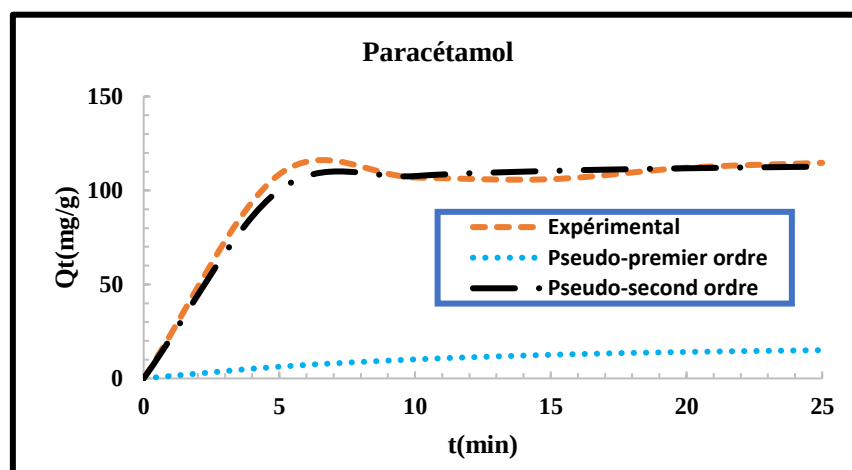


Figure 4-15 : Modèles cinétiques de Lagergren et Blanchard de l'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka

Tableau 4-3 : Paramètres cinétiques des modèles Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre d'adsorption du Cuivre (4 ppm) et Paracétamol (80 ppm)

Modèle	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre			
	K_1 (min^{-1})	R_1^2	$Q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R_2^2	$Q_e \text{ cal}$ (mg/L)	$Q_e \text{ exp}$ (mg/g)
Cuivre	0,0879	0,9737	0,347	5,16	0,547	1	5,2	5,16
Para	0,0942	0,666	16,62	114,7	0,0107	0,997	116,3	114,7

La simulation des modèles cinétiques d'adsorption montre que le modèle pseudo-second ordre est confondu entièrement au modèle expérimental (**Figures 4-16 et 4-17**), ce qui montre que ce dernier simule mieux cette adsorption, et cela corrobore avec le constat selon leurs valeurs de R^2 selon lesquelles, celui du Cuivre était plus grand que celui de Paracétamol, la corrélation est donc bien déterminée entre le temps de contact et la quantité adsorbée (Q_t), jusqu'à la saturation, un état auquel, l'aplatissement du modèle est observé.

**Figure 4-16** : Simulation des modèles cinétiques d'adsorption du Cuivre sur le G-Ka**Figure 4-17** : Simulation des modèles cinétiques d'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka

4.3.2. Modélisation des isothermes

➤ Isotherme d'adsorption

Les isothermes ont été tracées pour les essais paramétrés de la même manière que l'étude cinétique. En portant la capacité d'adsorption en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), le tracé a donné les isothermes présentées à la **Figure 4-18**. Partant de leur allure, celle du cuivre est de l'isotherme de type « C », tandis que celle du Para est de type « S » selon la classification de Giles et al. (1974), cependant selon Brunauer (1943), l'isotherme de l'adsorption du Cuivre est de type III et celle du Para dans le type V. L'isotherme S traduit une correspondance à un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente, il reflète également une adsorption multicouche, dont la deuxième est plus favorisée, tandis que l'isotherme C traduit une constance du coefficient de partitionnement en présence d'un adsorbant poreux qui a une texture flexible et des régions avec différentes cristallinités et un soluté qui a une affinité pour le substrat poreux sont nécessaires (Kayode et al., 2021). Ceci corrobore mieux avec les résultats de cette étude, en ce sens que le rendement d'adsorption a augmenté dans le même profil que la concentration de l'adsorbat.

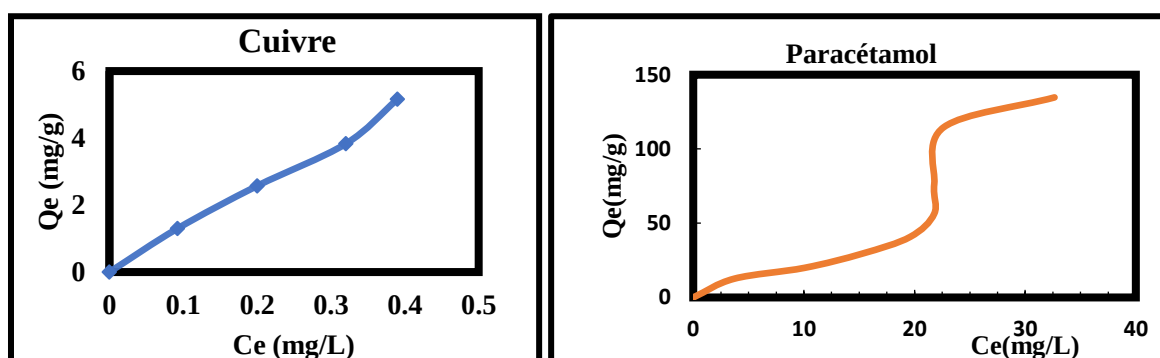


Figure 4-18 : Isothermes d'adsorption du Cuivre et du Paracétamol sur le G-Ka

➤ Modèles de l'isotherme

La modélisation de l'isotherme a été effectuée selon les modèles de Langmuir et de Freundlich décrits par les équations, à différentes concentrations de 1ppm, 2 ppm, 3 ppm et 4 ppm pour le cuivre et 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 80 ppm et 100 ppm pour le paracétamol. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 4-4** et **Figures 4-19** et **4-20**.

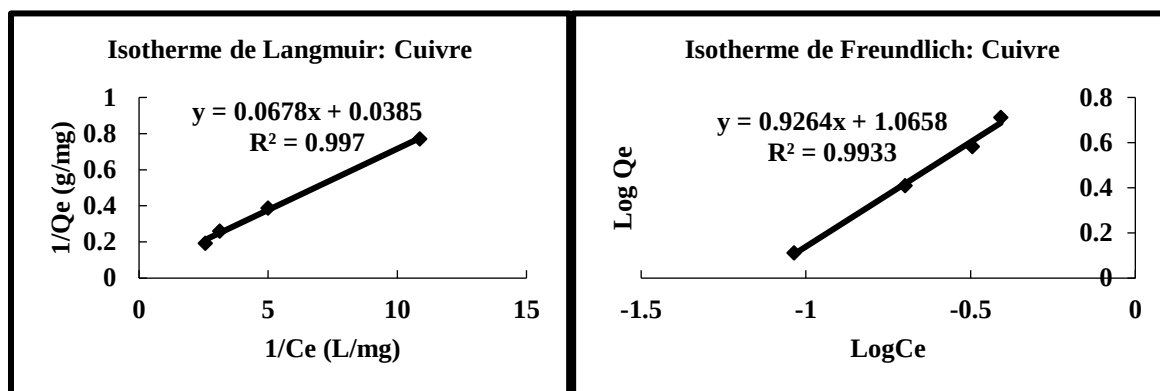


Figure 4-19 : Modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption du Cuivre sur le géopolymère de Kaolinite

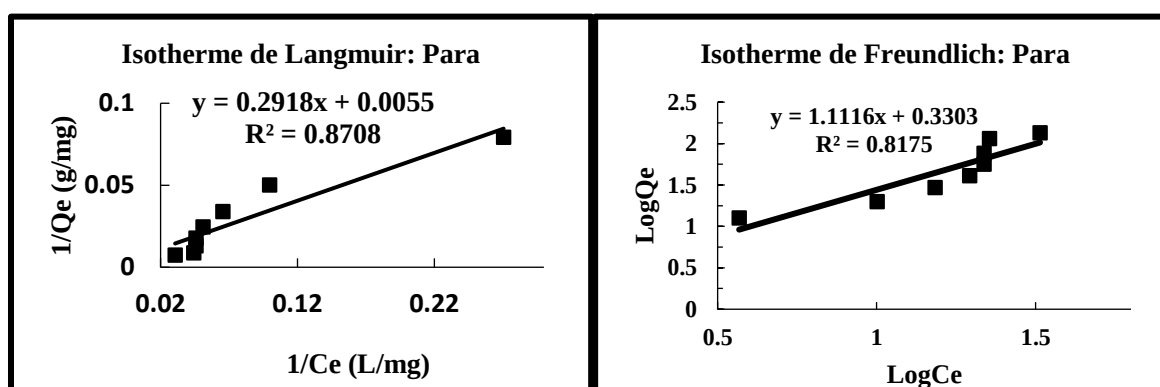


Figure 4-20 : Modélisation de l'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka selon les modèles de Langmuir et Freundlich

Partant de ces isothermes, l'adsorption du cuivre sur le géopolymère à base de la Kaolinite est bien représentée par les deux modèles, leurs indices de détermination sont supérieurs à 0,99, celui de Langmuir ($R^2 = 0,997$) emporte légèrement sur celui de Freundlich ($R^2 = 0,9933$). Ce même constat est remarqué dans l'adsorption du Para, bien que les coefficients soient faibles ($R^2 < 0,95$) et celui de Langmuir est plus grand que celui de Freundlich. Les capacités d'adsorption calculées par l'équation de Langmuir sont : 25,974 mg/g pour le cuivre et 181,82 mg/g pour le Para. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs de capacités maximales expérimentales, ce qui montre que cette équation modélise mieux ce processus d'adsorption. La vitesse d'adsorption du cuivre s'exprime rapide que celle du Para tel que l'illustrent leurs constantes de Langmuir (**Tableau 4-4**).

Tableau 4-4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich d'adsorption du Cu et Para sur le G-Ka

Adsorbat	Paramètres							
	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
	$Q_{\max} (exp)$ (mg/g)	$Q_{\max} (cal)$ (mg/g)	R^2	K_L (L/mg)	K_F (L/g)	n	$1/n$	R^2
Cuivre	5,16	25,974	0,997	0,5678	11,64	1,1	0,9264	0,993
Para	114,7	181,82	0,871	0,0188	2,14	0,9	1,1116	0,8175

En guise de discriminer les modèles des isothermes et leur efficacité d'adsorption, nous avons calculé les nombres adimensionnels : le facteur séparation (R_L) pour le modèle de Langmuir et n pour Freundlich. Les résultats obtenus sont :

- Les valeurs de R_L sont situées entre 0 et 1, et ont une tendance décroissante exponentielle (**Figure 4-19**) ce qui montre que l'adsorption du Cu et du Para est favorable et efficace sur la Kaolinite.
- Les valeurs de n sont comprises entre 0 et 10, ceci prouve que pour ce modèle, l'adsorption est également efficace mais moins bonne que celle décrite par le modèle de Langmuir partant de leur coefficient de détermination.

Le modèle de Langmuir implique une adsorption monocouche, sous des hypothèses des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site sur une surface homogène, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ceci demeure cohérent pour l'adsorption du cuivre dont l'isotherme était de type C dont les molécules adsorbées permettent l'ouverture des pores et la disponibilité de sites pour une partition constante, cependant le type S du Para, implique que les molécules déjà adsorbées interagissent avec les nouvelles par les forces d'attraction faibles et cela favorise l'augmentation de l'adsorption et a une tendance multicouche. Dans la structure du géopolymère, la Kaolinite qui est de type 1 :1, possède deux couches (tétraédrique avec Si-OH et octaédrique avec Al-OH), l'adsorption monocouche relayée par le modèle de Langmuir peut référer uniquement au groupement -OH, qui entretient des interactions avec le cuivre et le paracétamol et ce qui fait l'identité de sites. La description de l'adsorption du cuivre sur les argiles par le modèle de Langmuir a été rencontrée par plusieurs chercheurs : Chouchane et al., (2013) sur le Kaolin, Melle, (2013) sur le Kaolin brut et le Kaolin purifié, Abdelkader (2017) sur la bentonite brute et sur la bentonite activée. Il en est de même pour l'adsorption de Paracétamol pour laquelle le modèle Langmuir a été le mieux descriptif dans l'investigation

de Meriem & Mouad (2017) sur le matériau composé de ciment, charbon et argile, celle de Mekibes (2012) sur le charbon synthétisé à partir de biomasse de palmier ; mais dans celle d' Amalia et al. (2023), le modèle combiné de Langmuir-Freundlich a été le meilleur sur la céramique dérivée du carbone et celui de Freundlich sur le matériau de ZnFe_2O_4 (Djemai & Boukrouk, 2020).

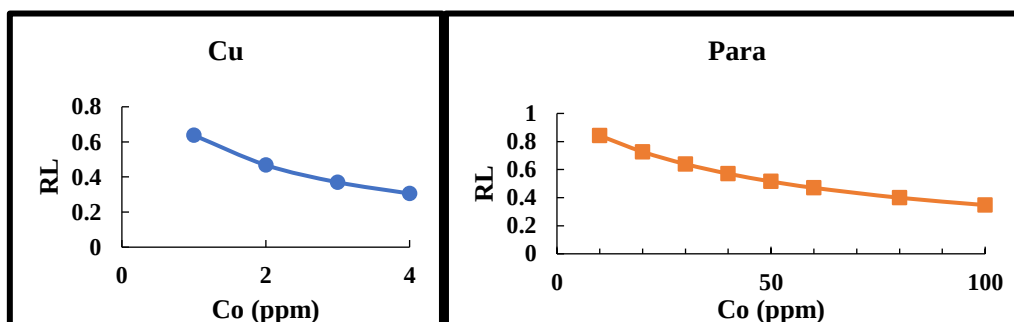


Figure 4-21 : Profil du Facteur de séparation (R_L) du Modèle de Langmuir en fonction de la concentration

La simulation des isothermes selon les équations de Langmuir et de Freundlich, a produit des profils des isothermes présentés aux **Figures 4-22** et **4-23**. Nous constatons que pour les deux adsorptions étudiées, les isothermes simulées pour les deux modèles se classent dans la catégorie C selon la classification de Giles et al. (1974), qui évoque l'augmentation de l'adsorption en fonction de la concentration avec une constante de distribution constante. Le modèle simulé de Langmuir se confond totalement avec celui de Freundlich, ceci s'explique par leur coefficient de détermination qui sont très proches pour les équations linéarisées (**Figure 4-18**), cependant pour les deux substances, l'isotherme expérimentale est bien callée aux autres dans les faibles concentrations seulement et le non alignement est beaucoup prononcé dans l'adsorption du paracétamol.

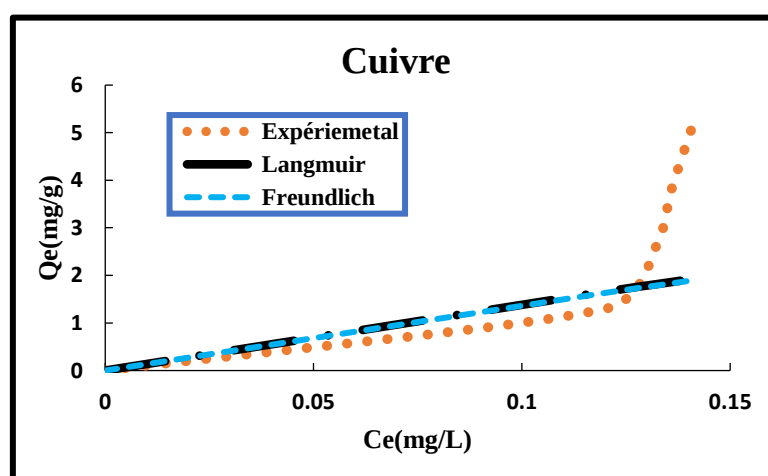


Figure 4-22 : Simulation des isothermes d'adsorption du Cuivre sur le G-Ka

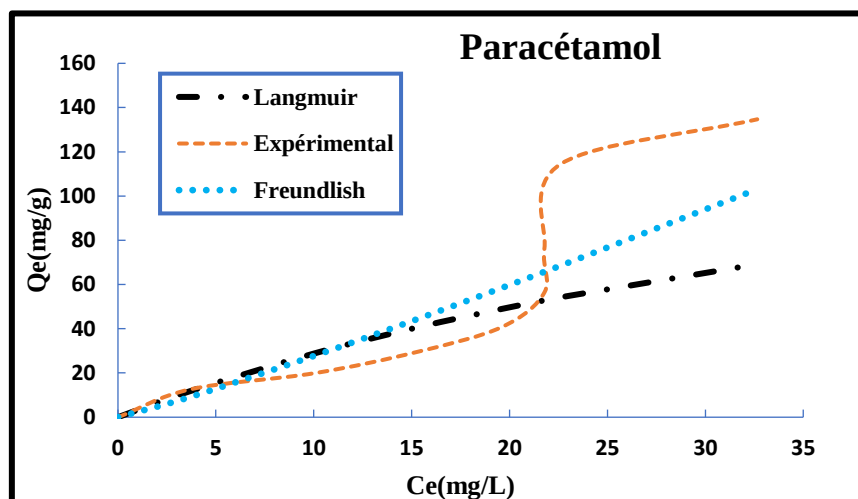


Figure 4-23 : Simulation des isothermes d'adsorption du Paracétamol sur le G-Ka

4.4. APPLICATIONS AUX EAUX USEES

4.4.1. Abattement des paramètres physicochimiques des UE échantillonnées

Afin de valider la méthode optimisée, nous avons appliqué le processus d'adsorption au traitement des eaux usées industrielles de nature hospitalière. Le prélèvement a été effectué au Centre Hospitalier Universitaire de la Mère et de l'Enfant de la Lagune (CHU-MEL) de Cotonou dans trois sites à savoir : Fosse Septique (FS), Entrée de la STEP (ES) et Sortie de la STEP (SS). Les variations des paramètres physicochimiques avant et après traitement selon le processus du cuivre (Proc Cu) et le processus du Para (Proc Para) sont présentées à la **Figure 4-24** comparées pour certains à des valeurs des normes, tandis que les rendements d'élimination sont repris dans le **Tableau 4-5**.

Les valeurs mesurées de la conductivité électrique avant traitement, sont incluses dans la plage de valeurs rencontrées par Sopoh et al., (2021) dans les eaux usées des CHU de Cotonou, dont le CHU-MEL a fait partie, la valeur minimale était de $295,0 \mu\text{S}/\text{cm}$ tandis que celle maximale fut de $3210 \mu\text{S}/\text{cm}$. Les concentrations en OD rencontrées lors de cette étude, sont supérieures à la concentration minimale mesurée par ces mêmes auteurs ($0,24 \text{ mg/L}$), mais inférieure à $1,29 \text{ mg/L}$ mesurée par Todedji et al., (2020), toutes demeurant hors norme de (WHO, 2014) de rejet dans le milieu récepteur. Quant à la température, elle varie de 29 à $29,55^\circ\text{C}$, elle reste supérieure à celle rencontrée par Todedji et al., (2020) dans les sites échantillonnés dont la moyenne a été de $24,5^\circ\text{C}$, qu'ils ont jugée conforme en sens qu'elle demeure inférieure à l'apport de plus de 5°C à la température de la lagune de Cotonou qui est le milieu récepteur de la STEP y installée. De plus, toutes les valeurs de pH couvertes de la

zone acceptable de variation recommandée par le DECRET N°2001-109 DU 4 AVRIL 2001 fixant la norme béninoise de rejet des eaux usées, qui est de pH 6-9.

Scrutant les valeurs de ces paramètres après traitement, il se fait constater que le process de traitement a un effet sur ces derniers. Il y a un abattement pour tous les paramètres sauf pour l'OD et le pH dont l'effet est plus d'amélioration. Le taux de l'effet le plus élevé est de 290% rencontré pour l'OD par le process Para dans le site FS, l'action nulle fut observée sur le pH dans les sites FS pour les deux process et ES pour le process Para. Le rendement négatif observé signifie une augmentation du paramètre, pour l'OD, elle peut se justifier par l'élimination de la charge organique polluante consommant l'OD par oxydation, mais aussi par l'aération lors de la mesure du paramètre au laboratoire, cela vient corroborer l'abattement du potentiel redox de l'eau, qui est devenu moins négatif, tandis que l'augmentation du pH, observée dans le process Para au site SS, s'explique par la condition opératoire qui exige un pH 9 pour une élimination optimale du Para.

Les paramètres liés à la dissolution de matière dans les EU, ont manifesté un abattement dans l'ordre de $CE > TDS > Salinité$, dont les taux les plus élevés sont respectivement 93,4 % ; 93,1 % et 92,3 % ; le process du cuivre a le grand rendement, toutefois, dans certains cas, le process du Para l'emporte. L'abattement efficace constaté pour ces paramètres s'explique par l'adsorption des cations disponibles en solution par l'échange cationique avec les sites anioniques que dispose la kaolinite, ce qui permet leur forte adsorption, rencontrant le résultat de la modélisation qui a montré que cette dernière est chimisorption impliquant les interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant et par conséquent la diminution de la valeur de ces paramètres qui en dépendent fortement. Ce constat a été observé également par Kedi et al. (2021) lors de traitement des eaux usées de la sucrerie par l'argile de Katiola (Côte d'Ivoire) dont l'abattement de la conductivité électrique a été de 96%. Le géopolymère à base de la Kaolinite parvient à abattre mieux ces paramètres que la STEP car par exemple pour la CE, à l'entrée on a $579 \mu S/cm$ et à la sortie : $393 \mu S/cm$ soit un taux d'abattement de 32,12 % contre 93,4 % et 88,5 % d'élimination par le géopolymère selon respectivement le process Cu et process Para à la sortie de la STEP.

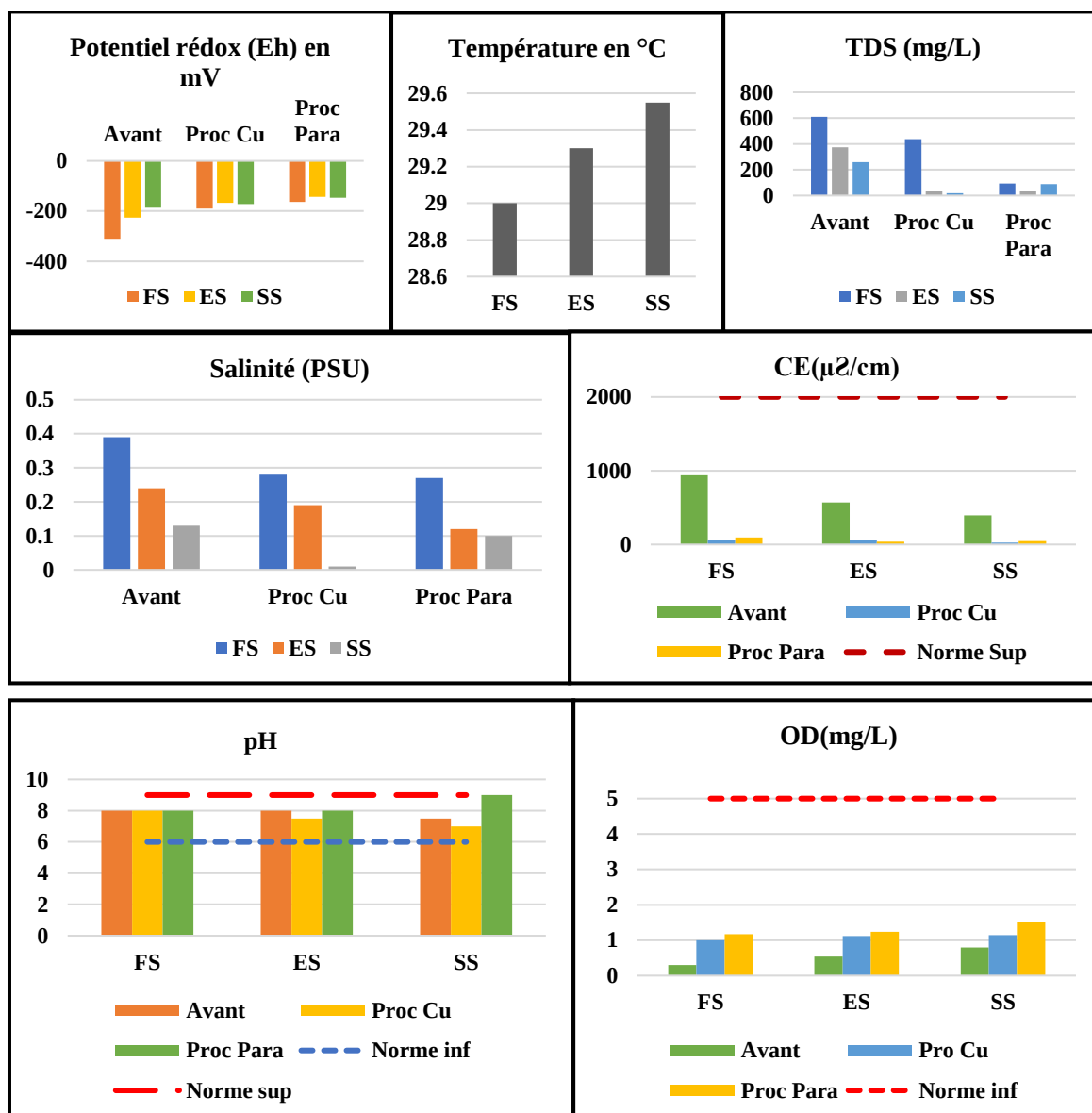


Figure 4-24 : Profils des paramètres physico-chimiques avant et après traitement des eaux usées prélevées au CHU-MEL selon différents sites

Quant à la couleur qui est l'un des paramètres organoleptiques, nous avons constaté que le traitement des eaux usées par le géopolymère a permis de clarifier l'eau, tel qu'illustré par la Planche 4-1.

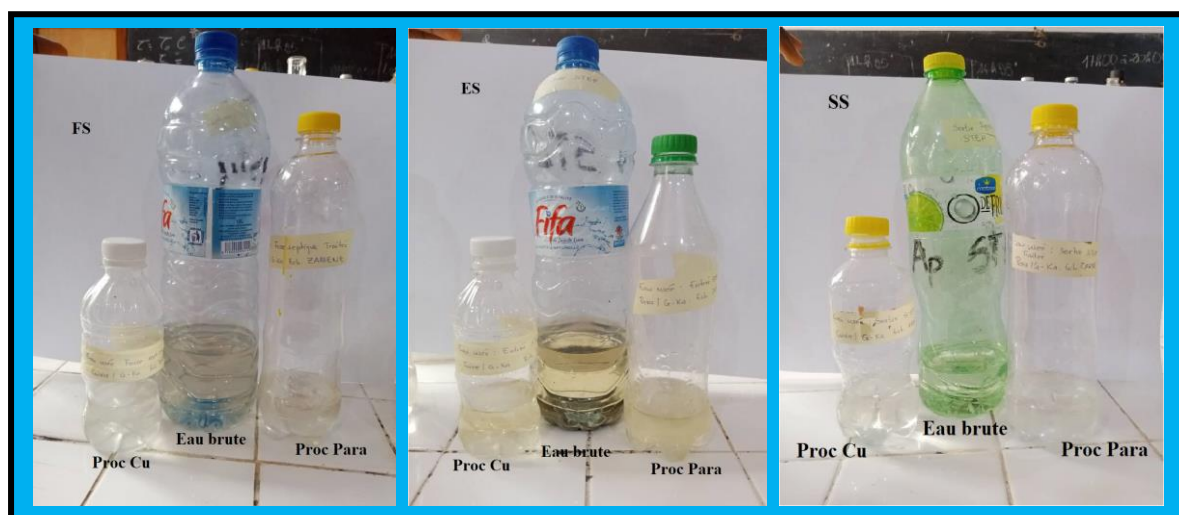


Planche 4-1 : Coloration des eaux usées avant (Eau brute) et après traitement (Proc Cu et Proc Para) par le géopolymère de Kaolinite (Photos tirées par Zabene, 2023)

Tableau 4-5 : Taux de rabattement des paramètres physicochimiques par le traitement des eaux usées par le G-Ka

Site	Rendement (%) de rabattement des Paramètres physico-chimiques					
	Eh		CE		TDS	
	Proc Cu	Proc Para	Proc Cu	Proc Para	Proc Cu	Proc Para
FS	38.6	76.7	93.3	89.7	28.3	84.8
ES	26.1	49.5	88.3	93.2	89.8	89.5
SS	6.1	20.8	93.4	88.5	93.1	66.2
Site	Salinité		pH		OD	
	Proc Cu	Proc Para	Proc Cu	Proc Para	Proc Cu	Proc Para
FS	28.2	30.8	0.0	0.0	-233.3	-290.0
ES	20.8	50.0	6.3	0.0	-107.4	-129.6
SS	92.3	23.1	6.7	-20.0	-44.3	-89.9

4.4.2. Abattement de la charge organique et inorganique

Afin de déterminer l'impact de l'adsorption sur la charge en matière, nous avons déterminé la DCO et la DBO5 avant et après le traitement selon le proc Cu e le proc Para. Les profils de ces paramètres comparés à la norme béninoise de rejet dans le milieu naturel pour un débit supérieur à 30 kg/j sont présentés par la **Figure 4-25**. La concentration en DCO rencontrée dans EUH du CHU-MEL varie entre 71,4 et 164,7 mgO₂/L, celle de DBO5 nage dans l'intervalle de 11,8 - 79,6 mgO₂/L. Seule la concentration en DCO avant traitement à l'entrée

de la STEP est hors norme, il en est de même pour la DBO₅ au même site mais aussi dans la fosse septique, tandis qu'après traitement toutes les valeurs de DBO₅ et DCO sont dans la norme de rejet. Le rapport DCO/DBO₅ est en moyenne 2,1 ; supérieur à celui obtenu par Sopoh et al., (2021) dans les CHU du Littoral (Bénin). Ce rapport étant inférieur à 3, montre que les eaux usées hospitalières de CHU-MEL contiennent assez de matière organique biodégradable (WHO, 2014) , ce qui se justifie également par la faible concentration en oxygène dissout consommé par l'oxydation.

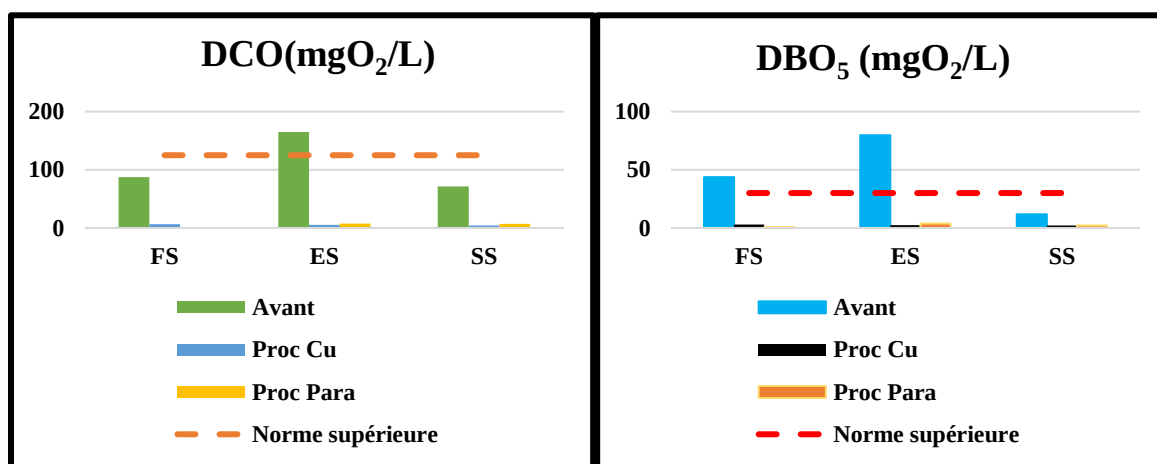


Figure 4-25 : Profils de la DCO et de la DBO₅ avant et après traitement des eaux usées du CHU-MEL par le G-Ka

Les taux d'abattement reportés dans le **Tableau 4-6**, montrent une efficacité du géopolymère dans l'élimination de la charge polluante. En moyenne, le procédé suivant l'objectif cuivre rabatte la DCO à $94,5 \pm 1,6$ % et la DBO₅ à $90,9 \pm 6,3$ %, tandis que le procédé Para, a réduit la DCO à $94,6 \pm 3,1$ % et la DBO₅ à $91,9 \pm 7,0$ %. Ces rendements d'élimination de la matière organique et minérale sont tous supérieurs à 90 % qui est le taux de réduction recommandé pour les DCO et DBO₅ dans les effluents d'industries pharmaceutiques et activités hospitalières selon le DECRET N°2001-109 DU 4 AVRIL 2001 fixant la norme de rejet des eaux usées dans le milieu récepteur en République du Bénin. Les traitements par l'argile de Kétou sont de loin efficaces dans cette réduction que la STEP de CHU-MEL qui n'a réduit qu'à 56,7% et 85,2 % respectivement la DCO et la DBO₅ eu égard aux résultats de cette étude avant traitement.

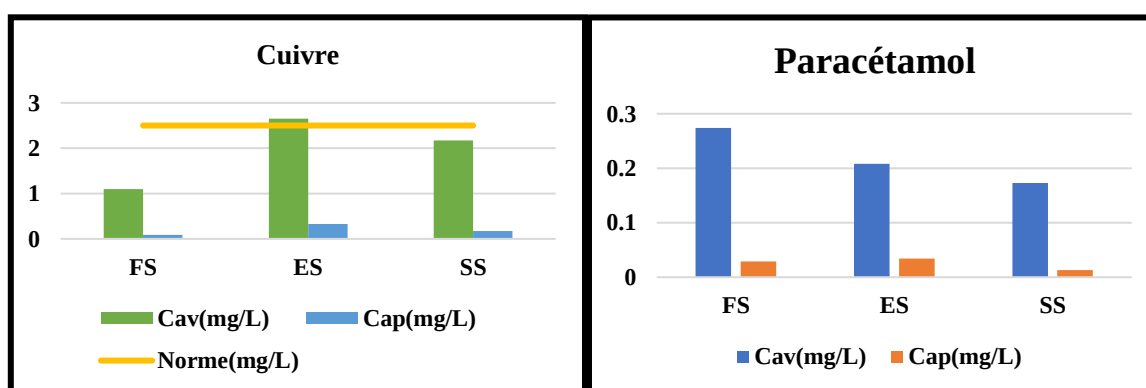
Tableau 4-6 : Taux d'abattement de la DCO et de la DBO5 dans les EUH de CHU-MEL par le G-Ka

Site	DCO		DBO ₅	
	R (%) Proc Cu	R (%) Proc Para	R (%) Proc Cu	R (%) Proc Para
FS	92,8	98,1	93,4	98,2
ES	96,7	95,4	97,1	95,4
SS	94,1	90,5	82,2	82,2
Moyenne	94,5 ± 1,6	94,6 ± 3,1	90,9 ± 6,3	91,9 ± 7,0

4.4.3. Abattement du Cuivre et de Paracétamol

La concentration du cuivre et du Para dans les eaux usées a été déterminée avant (Cav) et après (Cap) traitement. Les valeurs obtenues ont permis de calculer le rendement d'adsorption. La **Figure 4-23** présente les écarts par rapport entre-elles et les valeurs guides de rejet selon le DECRET N°2001-109 DU 4 AVRIL 2001 pour le cuivre, tandis que le **Tableau 4-7** résume les rendements obtenus.

De ces résultats, nous remarquons que seul le site ES avant traitement accuse une concentration en cuivre supérieure à la norme béninoise de rejet dans le milieu récepteur. Cette concentration est inférieure à 2,93 mg/L qui était la concentration la plus élevée obtenue par Sopoh et al., (2021) dans les eaux usées hospitalières des CHU de Cotonou, elle sera également rencontrée au cours de la même année par Todedji et al. (2021) dans les eaux usées à l'entrée de STEP de CHU-MEL.

**Figure 4-26** : Variation de la concentration du Cuivre et de Paracétamol comparée à la norme de rejet avant et après traitement par le G-Ka

Le traitement des eaux usées hospitalières a donné un rendement en moyenne de 90,5 ± 2,10 %, ceci montre que ce procédé au G-Ka est très efficace pour l'élimination du cuivre dans les

eaux usées. En 2021, Todedji et ses compagnons ont trouvé à l'entrée du STEP, une concentration du cuivre de 2,929 mg/L et à la sortie ; 2,04 mg/L soit un taux d'abattement de 30,35 % et lors de notre étude, à l'entrée nous avons obtenu une concentration de 2,65 mg/L, tandis qu'à la sortie : 2,17 mg/L soit un abattement de 18,1 %. Partant de ces taux de d'abattement, le procédé à l'argile de Kaolinite paraît plus efficace que le procédé d'épuration du STEP de CHU-MEL qui utilise un principe à lagunage. Le taux d'abattement du cuivre obtenu par le G-Ka est largement supérieur à 63 % obtenu pour l'élimination du cuivre par l'argile de Katiola (Kedi et al., 2021).

La concentration du Para avant traitement obtenue dans la fosse septique est plus élevée que les autres, elle s'approche de 0,246 mg/L rencontrée au Royaume-uni par Kasprzyk-Hordern et al. (2009), tandis que celles obtenues aux sites ES et SS sont inférieures à 0,218 mg/L reportée en Chine par Yu et al. (2013). Les concentrations trouvées après le traitement varient de 0,013 à 0,034 mg/L, des valeurs qui sont inférieures à la concentration maximale dans les STEP (0,07023 mg/L) en France (Togola & Budzinski, 2008). Le fait que la concentration soit élevée dans la fosse septique que les autres sites, peut-être dû au mécanisme d'élimination des métabolites issus des médicaments dont la voie urinaire est plus favorisée que d'autres (Yessoufou et al., 2016). Dans l'élimination de paracétamol, le process a donné un rendement de $88,8 \pm 3,27\%$. Dans l'étude effectuée dans la période allant de 2014 à 2019, dans les STEP vaudoises, il a été constaté que les STEP Nitrifiantes, parviennent à un taux d'abattement des résidus pharmaceutiques de $98,8 \pm 2,7\%$, tandis que les STEP non nitrifiantes accusent le rendement de $96,0 \pm 4,6\%$ (DGE, 2021). Bien que le taux d'abattement des RM obtenu dans cette étude (Tableau 4-6) soit inférieur à ces derniers, le géopolymère élaboré à base de la Kaolinite de Kétou, s'avère également efficace dans les conditions optimales utilisées pour éliminer les résidus médicamenteux dans les eaux usées hospitalières.

Tableau 4-7 : Taux d'abattement de la concentration en Cuivre et Paracétamol dans les eaux usées

Taux d'abattement (%)			
	Cuivre	Para	
FS		91,8	89,4
ES		87,5	83,7
SS		92,2	92,5
Moyenne	$90,5 \pm 2,10$	$88,5 \pm 3,65$	

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude portant sur le pouvoir adsorbant de la Kaolinite visait, l'optimisation de la méthode d'adsorption afin d'exploiter cette propriété dans le traitement des eaux usées industrielles. L'élimination des éléments traces métalliques et des résidus médicamenteux qui sont des micropolluants nuisibles aux êtres vivants ; finissent par compromettre la santé de l'Homme qui est le dernier prédateur de la chaîne trophique, est un moyen pour la préservation de la santé humaine.

Partant d'une investigation quanto-chimique pour la prédiction du mécanisme réactionnel en utilisant les calculs sur DFT, passant par une expérimentation en des tests Batch dans des solutions aqueuses de cuivre et de paracétamol et finissant par une application de la méthode optimisée sur les usées industrielles collectées dans le CHU-MEL, les résultats obtenus nous ramènent aux conclusions suivantes :

- la déposition du cuivre et du paracétamol est exothermique, celle des cations est en un seul mode sur la surface de Kaolinite le site étant le -OH, les énergies d'adsorptions sont presque les mêmes que ce soit sur l'Oxygène que sur l'Hydrogène. Le mécanisme est guidé par les interactions électrostatiques pour les cations et celles de type Van der Waals pour les molécules neutres. Ainsi la déposition du paracétamol qui est une molécule neutre a une déposition verticale moins favorable que celle horizontale. La kaolinite peut être régénérée à partir de 780 K pour éliminer les ETM adsorbés, tandis que les RM de même nature que le Paracétamol, sont éliminés à 435 K.
- l'adsorption du Cuivre sur le géopolymère obéit aux deux modèles cinétiques, le Pseudo-second ordre est plus mieux descriptif que celui du Pseudo-premier ordre, tandis que celle de Paracétamol obéit mieux au Pseudo-second ordre. Cette adsorption est exothermique, spontanée et monocouche pour le cuivre, cependant multicouche pour le paracétamol dont le modèle de Langmuir modélise mieux le processus.
- la méthode optimisée exigerait que le ratio adsorbant-volume de la solution de l'adsorbat soit de 0,7 g/L ; à une vitesse d'agitation de 200 tr/min ; une température de 30°C dans un milieu alcalin de pH aux environs de 8, pendant un temps de contact de 30 minutes pour éliminer les ETM de même nature que le Cu^{2+} . Tandis que les RM neutres et de petite taille comme le paracétamol seraient adsorbés par la Kaolinite dans les conditions suivantes : une masse de 50 mg de Kaolinite pour un volume de 100 ml de solution de 100 mg/L de paracétamol, sous une agitation > 300 tr/min, à une

température de 25°C dans un milieu de pH voisin de 9, avec une durée réactionnelle de 25 minutes.

- sous ces conditions, la Kaolinite d'activation alcaline sous le CTAB accuserait un taux d'abattement de la concentration en Cuivre à 90,8 % et 71,7 % dans les solutions aqueuses de Cu^{2+} (4mg/L) et de Paracétamol de 80 mg/L, et à $90,5 \pm 2,10$ % et $88,5 \pm 3,65$ % la teneur respectivement de Cuivre et de Paracétamol dans les eaux usées hospitalières ainsi que leurs paramètres physico-chimiques à différents degrés dont la DCO fut réduite à $94,6 \pm 3,1$ % et la DBO5 à $91,9 \pm 7,0$ %.

Cette investigation vient de contribuer à l'amélioration d'un mode opératoire pour exploiter le pouvoir adsorbant de l'argile de Kétou, il peut être rentabilisé dans le traitement des eaux usées industrielles pour lutter contre la pollution des écosystèmes par les micropolluants émergents qui est déjà un fait réel au Bénin, si du moins elle attire l'attention de décideurs en termes de pouvoirs et de fonds.

N'est pas que seuls les comportements du cuivre et du Paracétamol sur le géopolymère ont été étudiés et leur représentativité dans les classes respectives demeure insignifiante, l'élargissement de cette étude à d'autres micropolluants s'impose d'être une perspective nécessaire et urgente.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelkader, O. (2017). *Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux* [Thèse de Doctorat]. Université Mohamed Khider – Biskra. 275 pages.
- Adeyi, A. A., Abayomi, T. G., Purkait, M. K., & Mondal, P. (2019). Adsorptive Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Magnetic-Supported Kaolinite: Characteristics, Isotherm and Kinetic Studies. *Open Journal of Applied Sciences*, 09(07). <https://doi.org/10.4236/ojapps.2019.97043>
- Ajala, M. A., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., & Kovo, A. S. (2022). Adsorptive behaviour of rutile phased titania nanoparticles supported on acid-modified kaolinite clay for the removal of selected heavy metal ions from mining wastewater. *Applied Water Science*, 12(2). <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01561-8>
- Akçay, M. (2006). Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(1). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.031>
- Amacher, M. C., Henderson, R. E., Breithaupt, M. D., Seale, C. L., & LaBauve, J. M. (1990). Unbuffered and Buffered Salt Methods for Exchangeable Cations and Effective Cation-Exchange Capacity. *Soil Science Society of America Journal*, 54(4). <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400040018x>
- APHA, AWWA, & WEF. (2012). Standard Methods for examination of water and wastewater. 22nd ed. Washington: American Public Health Association. In *Standard Methods*. <https://doi.org/ISBN 978-087553-013-0>
- Badawi, M., Cristol, S., Paul, J. F., & Payen, E. (2009). DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions. *Comptes Rendus Chimie*, 12(6–7). <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.023>
- Bagayoko, D. (2014). Comprendre la théorie de la fonctionnelle de la densité et la compléter dans la pratique. *Malian Symposium of Applied Sciences (MSAS)*, August (3–8).
- Bahia, M.-Z. (2018). *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes* [Thèse de Doctorat, Université de Lorraine]. <http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>. 192 pages.
- Bakhtiari, N., & Azizian, S. (2015). Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Molecular Liquids*, 206, 114–118. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.02.009>
- Benosmane, S. (2022). *Design et synthèse de matériaux polymériques fonctionnels à propriétés électroniques contrôlées pour l'élimination de déchets pharmaceutiques* [Thèse de doctorat]. UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM. 178 pages.

- Bloom, D. E. (2020). *Population 2020 : La démographie peut être un puissant moteur du processus et du rythme de développement économique*, Essai, Finances et Développement, Université de Havard. pp 9.
- Bodjona, B. M., Tchegueni, S., Bafai, D. D., El Meray, M., & Zamama, M. (2018). Extraction chimique des métaux lourds des argiles de la décharge finale d'Agoè-Nyivé au Togo. *Environnement, Ingénierie & Développement*, N°78-décembre 2018. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.3869>
- Boucekkine, A., Bouchet, R., Boulc', F., & Hornebecq, V. (2008). *EXERCICES RÉSOLUS DE CHIMIE PHYSIQUE : Les cours de Paul Arnaud* Licence (3rd ed.). Dunod, ISBN 978-2-10-053953-6. 386 pages.
- Boulanouar, R. (2022). *Pollution émergente (les produits pharmaceutiques à usage humain) dans les compartiments aquatiques : source, risque et élimination*. [Mémoire de Master]. Université Mohamed Khider -Biskra. 52 pages.
- Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. *Http://Www.Theses.Fr*. <http://www.theses.fr/2003LIMO0001>
- Boussaid, M. (2020). *Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires*. [Mémoire de Master]. Université Mohamed Khider -Biskra. 94 pages.
- Brindley, G. W. (1966). DISCUSSIONS AND RECOMMENDATIONS CONCERNING THE NOMENCLATURE OF CLAY MINERALS AND RELATED PHYLLOSILICATES. In *Clays and Clay Minerals*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-011908-3.50005-0>
- Brito, A. G., Peixoto, J., Oliveira, J. M., Oliveira, J. A., Costa, C., Nogueira, R., & Rodrigues, A. (2007). Brewery and winery wastewater treatment: Some focal points of design and operation. In *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*. https://doi.org/10.1007/978-0-387-35766-9_7.
- Brunauer, S. (1943). *The Adsorption of Gases and Vapors* (Good Hardcover, Ed.; Physical Adsorption, Vol. 1). Manyhills Books. <https://www.abebooks.com/Adsorption-Gases-Vapors-Volume-1-Physical/12018219790/bd>
- Amalia, B. F., Benito, D. E., Montes, M. L., Scian, A. N., & Lombardi, M. B. (2023). Paracetamol and Ibuprofen Removal from Aqueous Phase Using a Ceramic-Derived Activated Carbon. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(1), 525–537. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07307-1>
- Chantawong, V., Harvey, N. W., & Bashkin, V. N. (2003). Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaolin and ballclay. *Water, Air, and Soil Pollution*, 148(1–4). <https://doi.org/10.1023/A:1025401927023>
- Chen, C. Y., Lan, G. S., & Tuan, W. H. (2000). Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International*, 26(7). [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00009-2)

- Chermette, H. (1996). La théorie de la fonctionnelle de la densité : Un outil pour l'étude théorique de complexes de coordination. *Actualite Chimique*, 7, pp.8-9.
- Chouchane, T., Chouchane, S., & Boukari, A. (2013). Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. In *Revue des Energies Renouvelables* (Vol. 16).
- Chouchane, T., Yahi, M., Boukari, A., Balaska, A., & Chouchane, S. (2016). Adsorption du cuivre en solution par le kaolin Adsorption of the copper in solution by the kaolin. *J. Mater. Environ. Sci*, 7(8), 2825–2842.
- Choumane, F. Z. (2015). *Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses*. dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/7703 (15 p)
- Dazogbo, P. G. (2022). *Elaboration de géopolymères à base d'argile locale pour la dépollution des eaux usées industrielles* [Mémoire de master]. UNIVERSITE D'ABOMEY-CALAVI. 97 pages.
- Deng, Y., White, G. N., & Dixon, J. B. (2002). Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250(2), 379–393. <https://doi.org/10.1006/JCIS.2001.8208>
- Dill, H. G. (2017). Residual clay deposits on basement rocks: The impact of climate and the geological setting on supergene argillitization in the Bohemian Massif (Central Europe) and across the globe. *Earth-Science Reviews*, 165, 1–58. <https://doi.org/10.1016/J.EARSCIREV.2016.12.004>
- Djeffal, M. L. (2008). *Elimination par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba* [Mémoire de master]. Université de Annaba. 59 pages.
- Djemai, C., & Boukrouk, A. (2020). *Contribution à l'étude de l'élimination de Polluants Émergents de type Pharmaceutiques par Adsorption* [Mémoire de master]. Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel. 95 pages.
- Dogbè, C. A., & Fiogbé, D. E. (2014). Concentrations of heavy metals in raw wastewaters of Cotonou city (Benin). *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences (JBES)*, 534(2), 534–541. <http://www.innspub.net>
- Dovonou, F. E., Godonou, J. L., Kindoho, M., Alladassivo, E. M., Dossou, P. M., Hounsou, M. B., & Yalo, N. (2022). Evaluation of Metallic Trace Elements Content (Cadmium, Copper, Zinc and Lead) in the Water of Lake Azili in the Municipality of Zangnanado (Centre-Benin). *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 10(07), 186–197. <https://doi.org/10.4236/gep.2022.107012>
- Duangchan, K., Mohdee, V., Punyain, W., & Pancharoen, U. (2023). Mercury elimination from synthetic petroleum produced water using green solvent via liquid-liquid extraction: Experimental, effective solubility behaviors and DFT investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109296>

- Ekosse, G. (2000). The Makoro kaolin deposit, southeastern Botswana: Its genesis and possible industrial applications. *Applied Clay Science*, 16(5–6). [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00059-9)
- El-Denglawey, A., Mubarak, M. F., & Selim, H. (2022). Tertiary Nanocomposites of Metakaolinite/Fe₃O₄/SBA-15 Nanocomposite for the Heavy Metal Adsorption: Isotherm and Kinetic Study. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(1). <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05690-9>
- Elegbede, M. B., Sohounnon, M., Dovonou, F., Koumolou, L., & Etorh, P. A. (2020). Évaluation des risques d'intoxication alimentaire liés à la consommation des produits halieutiques du lac Nokoué, Bénin, Afrique de l'Ouest. In *Afrique SCIENCE* (Vol. 16, Issue 5). <http://www.afriquescience.net>
- Errais, E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques* [Thèse de Doctorat]. UNIVERSITE DE STRASBOURG. 210 pages.
- Fatta-Kassinos, D., Kalavrouziotis, I. K., Koukoulakis, P. H., & Vasquez, M. I. (2011). The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. In *Science of the Total Environment* (Vol. 409, Issue 19). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.036>
- Ferhat, M. (2012). *Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des floculants minéral et biologique » mémoire de magister en Chimie* [Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou]. <https://docplayer.fr/23870777-Memoire-de-magister-specialite-chimie-option-chimie-de-l-environnement-presente-par-ferhat-mourad-theme.html>
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57U (1), 385–470. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-1907-5723>
- Gbaguidi, J., Topanou, N., Fatombi, J., Moyo, E., Mama, D., & Aminou, T. (2020). Contributions to the protection of a lentic system in the tropical region against chemical pollutions: A case study of “Toho Lake” in Southeastern Benin, West Africa. *Journal of Bioscience and Applied Research*, 6(1). <https://doi.org/10.21608/jbaar.2020.115763>
- Germaneau, B., Signes-Frehel, M., & Van Der Vlist, F. (1996). Dosage des métaux lourds en traces par spectrométrie de fluorescence X dans les matériaux cimentiers. *Journal De Physique. IV : JP*, 6(4). <https://doi.org/10.1051/jp4:1996461>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, surface area, and porosity. In *Academic Press* (2nd ed.). Academic Press.
- Gross-Sorokin, M. Y., Roast, S. D., & Brighty, G. C. (2006). Assessment of feminization of male fish in english rivers by the environment agency of England and Wales. *Environmental Health Perspectives*, 114(SUPPL.1). <https://doi.org/10.1289/ehp.8068>

- Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., & Wang, C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2). <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>
- Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Kogure, T., & Stanjek, H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, 41(4). <https://doi.org/10.1180/0009855064140225>
- Güngör, N., & Karaolan, S. (2001). Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Materials Letters*, 48(3–4), 168–175. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00298-6)
- Gusain, D., Srivastava, V., & Sharma, Y. C. (2014). Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 841–847. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2013.06.014>.
- Habib, S. A., & Samah, A. M. A. S. (2013). Effect of Heavy Metals Pollution on Protein Biosynthesis in Catfish. *Journal of Water Resource and Protection*, 05(05), 555–562. <https://doi.org/10.4236/JWARP.2013.55056>.
- Hammar, A., & Maibeche, T. (2010). *Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants : Etude bibliographique* [Mémoire de Master]. Université A. MIRA - Béjaïa. 96 pages.
- Harrat, M. (2007). *Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt* [Mémoire de Master]. Université Kasdi Merbah Ouargla. 92 pages.
- Hendershot, W. H., & Duquette, M. (1985). A Simple Barium Chloride Method for Determining Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations 1 WILLIAM H. HENDERSHOT AND MARTIN Duquette 2. *PLoS ONE*, 6(3).
- Henry, C. (2007). L'eau, un enjeu pour demain. *Editeur. Sang De La Terre-Médial*, 352. <https://livre.fnac.com> › Henry-Chevallier-L'eau-un-enjeu, 453 pages.
- Hillier, S. (1995). Erosion, Sedimentation and Sedimentary Origin of Clays. *Origin and Mineralogy of Clays*, 162–219. https://doi.org/10.1007/978-3-662-12648-6_4
- Houemenou, H. (2020). *Qualité des eaux souterraines et de surface dans la métropole de Cotonou au sud du Bénin : Implications pour la leptospirose* [Thèse de doctorat, Université d'Avignon]. <https://theses.hal.science/tel-03116650>. 147 pages.
- Hounfodji, J. W. V. (2021). *Elimination des Micropolluants des effluents hospitaliers par Adsorption sur les argiles : Investigation quanto-chimique* [Thèse de doctorat]. Université d'Abomey-Calavi. 210 pages.
- Hoyer, M., Kummer, N. A., & Merkel, B. (2015). Sorption of lithium on bentonite, kaolin and zeolite. *Geosciences (Switzerland)*, 5(2). <https://doi.org/10.3390/geosciences5020127>

- IFSTTAR. (1987). Limites d'Atterberg : Limite de liquidité, limite de plasticité : Méthode d'essai-LCPC-ME19. *Laboratoire Central Des Ponts et Chaussées*, 31.
- Jeanmairet, G. (2017). Une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvation dans l'EAU. *Actualite Chimique*, 414.
- Jenkins, S. A., Waszkiewicz, S., Quarini, G. L., & Tierney, M. J. (2002). Drying saturated zeolite pellets to assess fluidised bed performance. *Applied Thermal Engineering*, 22(7). [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00020-0)
- Jozja, N., Baillif, P., Touray, J. C., Pons, C. H., Muller, F., & Burgevin, C. (2003). Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(9), 729–736. [https://doi.org/10.1016/S1631-0713\(03\)00129-9](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(03)00129-9)
- Kaki, C., Patient, G., Nelly, K., Patrick, E. A., & Rodrigue, A. (2011). Evaluation of heavy metals pollution of Nokoue Lake. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5(3).
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43(2). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- Kayode, A. D., Sunday, A. S., Oluyemi, A. S., Abidemi, I. O., Folasade, A. A., Gbolahan, A. M., & Kayode, P. O. (2021). Ionic surfactant enhancement of clay properties for heavy metals adsorption: Kinetics and isotherms. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(4). <https://doi.org/10.22146/ijc.59480>
- Kedi, A. B. B., Kouassi, S. S., Coulibaly, V., & Sei, J. (2021). Elimination de polluants des déchets liquides d'une unité de production de sucre par des argiles naturelles de Côte d'Ivoire. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 15(2). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v15i2.31>
- Kengni, L., Tematio, P., Filalirharrassi, K., Ngueke, J., Tsafack, E., Mboumi, T., & Mounier, S. (2012). Pollution des eaux superficielles et des nappes en milieu urbain : cas de la zone industrielle de Douala-Bassa (Cameroun). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(4). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v6i4.39>
- Kethu. (n.d.). *Paracétamol - Effets sur l'environnement*. Retrieved June 29, 2023, from <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Paracetamol-page-9.html>
- Khalifaoui, A. (2012). *Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane* [Thèse]. UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE. 180 pages.
- Khanage, S. G., Mohite, P. B., & Jadhav, S. (2013). Development and validation of UV-visible spectrophotometric method for simultaneous determination of eperisone and paracetamol in solid dosage form. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 3(2), 447–451. <https://doi.org/10.5681/apb.2013.073>

- Khireddine, O. (2016). *Étude de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants*. [Thèse de Doctorat]. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA. 102 pages.
- Khireddine, O., Berredjem, Y., Hailaimia, F., Nouacer, S., Djellaibi, R., Bensid, N., & Boulmakh, A. (2018). Removal of Para -Nitrophenol by Adsorption on Intercalated Natural Clay. *Sensor Letters*, 14(3), 258–265. <https://doi.org/10.1166/SL.2016.3647>
- Koneshloo, M. (2007). *Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes. Sciences de l'ingénieur [physics]*. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00199226>
- Kostyantyn, V. (2014). *Problématique de la Gestion des eaux usées industrielles au niveau municipal dans les régions de l'ESTRIE et de la MONTEREGIE*. 52 pages.
- Krason, J., & Pietrzak, R. (2018). Removal of Iron and Copper Ions from the Liquid Phase by Modified Polymeric Membranes. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(8). <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1201-z>
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. In *Chemosphere* (Vol. 75, Issue 4). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- Lachassagne, D. (2014). *Devenir de micropolluants présents dans les boues d'épuration, du traitement à l'épandage agricole : application aux micropolluants métalliques (Cd, Cu) et organiques (médicaments) issus du traitement biologique conventionnel d'effluents urbains ou hospitaliers* [Thèse de Doctorat]. UNIVERSITE DE LIMOGES. 200 pages.
- Laibi, A. B., Gomina, M., Sorgho, B., Sagbo, E., Blanchart, P., Boutouil, M., & Sohounhlou, D. K. C. (2017). Caractérisation physico-chimique et géotechnique de deux sites argileux du Bénin en vue de leur valorisation dans l'éco-construction. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 11(1), 499. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v11i1.40>.
- Lambert, A., Drogui, P., Daghrir, R., Zaviska, F., & Benzaazoua, M. (2014). Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology. *Journal of Environmental Management*, 133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.11.036>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/JA02242A004>
- Le Goff, F., Blanquet, J. P., Bonnomet, V., Coquery, M., Gaudillot, A., Gondelle, F., Houeix, N., Magaud, H., Meunier, L., & Sanchez, W. (2004). *Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM*, Rapport technique. pp. 11-14.
- Li, B., Wu, C., Hu, D., Xu, J., Zhang, T., Tong, J., & Fang, X. (2020). Copper extraction from the ammonia leach liquor of spent lithium-ion batteries for regenerating LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ by co-precipitation. *Hydrometallurgy*, 193. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105310>
- Lin, Y. L., Chiou, J. H., & Lee, C. H. (2014). Effect of silica fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis

- membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 277. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.023>
- Logbo, J., Zandjanakou-Tachin, M., Tchigossou, B., & Zandjanakou -Tachin, M. (2019). *Étude des paramètres agromorphologiques de bananiers plantains (Musa spp.) : cas de deux cultivars de type Faux-corne au Sud du Bénin*. <https://www.researchgate.net/publication/333560552>
- Magriotis, Z. M., Leal, P. V. B., de Sales, P. F., Papini, R. M., Viana, P. R. M., & Arroyo, P. A. (2014). A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. *Applied Clay Science*, 91–92. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.007>
- Malima, N. M., Owonubi, S. J., Lugwisha, E. H., & Mwakaboko, A. S. (2021). Thermodynamic, isothermal and kinetic studies of heavy metals adsorption by chemically modified Tanzanian Malangali kaolin clay. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(10). <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03078-0>
- Mama, D., Chouti, W., Alassane, A., Changotade, O., Alapini, F., & Boukari, M. (2011). Etude dynamique des apports en éléments majeurs et nutritifs des eaux de la lagune de Porto-Novo (Sud Bénin). *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 5(3), 1278–1293. <http://indexmedicus.afro.who.int>
- Megnikpa, E. (2011). *Caractérisation des eaux usées d'Industrie Agro-Alimentaire (IAA) et dimensionnement d'une station de traitement : Cas de la Société de Brasserie et de Boissons (SBB)* [Master Thesis]. Ecole Polytechniques d'Abomey-Calavi, UAC. 81 pages.
- MEHU. (2001). DECRET No 2001-109 DU 4 AVRIL 2001FIXANT LES NORMES DE QUALITE DES EAUX RESIDUAIRES EN REPUBLIQUE DU BENIN. In *Ministère de l'Environnement-de l'Habitat et de l'Urbanisme* (DECRET_No2001-109_2001 ; 27 pages).
- Mekibes, Z. (2012). *Influence de la chimie de surface de charbons commerciaux pour l'élimination du 4 - hydroxyacetanilide* [Mémoire de Master]. Faculté des sciences et de la technologie. UNIVERSITE ABDELHAMID BENENBADIS de MOSTAGANE. 114 pages.
- Melle, T. K. (2013). *Elimination des Métaux lourds en solution aqueuse par les argiles Algériennes* [Mémoire de Master]. Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen. 101 pages.
- MEM-Bénin. (2021). *Les potentialités minières du Bénin*. <https://eau-mines.gouv.bj/potentialites-minieres/#ii.2.4-kaolin->
- Meriem, B., & Mouad, B. (2017). *Elimination des médicaments (paracétamol) sur un composite de confinement* [Mémoire de Master]. Ecole Nationale Polytechnique. 106 pages

- Merrouche, N., & Lahmar, A. F. (2015). *Étude théorique et expérimentale des kaolins (Étude par DFT)* [Mémoire de master]. UNIVERSITE ABDERAHMANE MIRA - BEJAIA.74 pages.
- Meunier, N., Drogui, P., Gourvenec, C., Mercier, G., Hausler, R., & Blais, J. F. (2004). Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 25(2). <https://doi.org/10.1080/09593330409355457>
- Mohammad, K. (2007). *Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes* [Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris]. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00199226>. 334 pages.
- Morel, A. P., Hinkal, G. W., Thomas, C., Fauvet, F., Courtois-Cox, S., Wierinckx, A., Devouassoux-Shisheboran, M., Treilleux, I., Tissier, A., Gras, B., Pourchet, J., Puisieux, I., Browne, G. J., Spicer, D. B., Lachuer, J., Ansieau, S., & Puisieux, A. (2012). EMT inducers catalyze malignant transformation of mammary epithelial cells and drive tumorigenesis towards claudin-low tumors in transgenic mice. *PLoS Genetics*, 8(5). <https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1002723>
- Myriam, D. (2020). *Les argiles dans le génie civil : pathologies et propriétés remarquables* [Thèse, Université Paris Est]. <https://theses.hal.science/tel-03089797>. 205 pages.
- Nafiou, E. C., Waris, K. C., Jacques, K., Daouda, M., & Arthur, R. C. (2021). Speciation of trace metal elements in sediments of Alibori River, North-West of Benin. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 15(3). <https://doi.org/10.5897/ajest2020.2954>
- Newswire, P. R. (2017). Global Markets and Technologies for Water Recycling and Reuse. In *NY-REPORTLINKER* (4) pp 10-12.
- Nieboer, E., & Richardson, D. H. S. (1980). The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution. Series B, Chemical and Physical*, 1(1), 3–26. [https://doi.org/10.1016/0143-148X\(80\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0143-148X(80)90017-8)
- Olney, J. W., Farber, N. B., Wozniak, D. F., Jevtovic-Todorovic, V., & Ikonomidou, C. (2000). Environmental agents that have the potential to trigger massive apoptotic neurodegeneration in the developing brain. *Environmental Health Perspectives*, 108(SUPPL. 3). <https://doi.org/10.1289/ehp.00108s3383>
- OMS. (2017). *DIRECTIVES DE QUALITÉ POUR L'EAU DE BOISSON QUATRIÈME ÉDITION INTÉGRANT LE PREMIER ADDITIF* (Organisation Mondiale de la Santé, Ed. ; 4th ed., Vol. 4). OMS. <http://apps.who.int/>
- ORIO, M. (2007). Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre. *HAL Open Science*. 215 pages.
- Ottosen, L. M., Pedersen, A. J., Ribeiro, A. B., & Hansen, H. K. (2005). Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils

- contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electrodialysis. *Engineering Geology*, 77(3-4 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2004.07.021>
- Pereira, A., Silva, L., Laranjeiro, C., Lino, C., & Pena, A. (2020). Selected pharmaceuticals in different aquatic compartments: Part I—Source, fate and occurrence. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/molecules25051026>
- Piadeh, F., Moghaddam, M. R. A., & Mardan, S. (2014). Present situation of wastewater treatment in the Iranian industrial estates: Recycle and reuse as a solution for achieving goals of eco-industrial parks. *Resources, Conservation and Recycling*, 92. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.06.004>
- Poiger, T., Buser, H. R., & Müller, M. D. (2001). Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: Pathway, field measurements, and mathematical modeling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(2). <https://doi.org/10.1002/etc.5620200205>
- Razkaoui, A. (1995). *Etude physique et technologique d'une Kaolinite hydratée : l'Halloysite* [Thèse de pharmacie]. Université de Limoges. 118 pages.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., Brunet, R., Mialocq, J.-C., Leroy, P., Houssin, M., Lavison, G., Bechemin, C., Vincent, M., Rebouillon, P., Moulin, L., Chomodé, & P., D. P., G. S., S. R. and A. M. F., (2009). Analyse de l'eau. *Dunod*, 9, 1579 pages.
- Samira, O., Salih, L., Soufiane, Y., Setti, B. H., Leila, Y., & Samia, A. (2020). Assessment of pac's performances for the removal of amoxicillin and paracetamol in aqueous medium. *International Journal of Science and Research*, 76(10). <https://doi.org/10.21506/J.PONTE.2020.10.3>
- Sawadogo, B. (2018). *Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso* [Thèse de doctorat] Université de Montpellier. <https://theses.hal.science/tel-02071743>. 196 pages.
- Sengupta, B., Bhakhar, M. S., & Sengupta, R. (2007). Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I®. *Hydrometallurgy*, 89(3–4), 311–318. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2007.08.001>
- Sihem, A. (2008). *Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales* [Thèse de Doctorat]. Université Mentouri de Constantine. 206 pages
- Silvianti, F., Siswanta, D., Aprilita, N. H., & Kiswandono, A. A. (2017). Adsorption characteristic of iron onto poly [eugenol-co- (divinyl benzene)] from aqueous solution. *Jurnal Natural*, 17(2). <https://doi.org/10.24815/jn.v17i2.8076>.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., & Buess-Herman, C. (2014). *Chimie analytique* (3rd ed.). de Boeck. <http://www.deboecksuperieur.com>
- Sopoh, G. E., Degbey, C., Todedji, J., Suanon, F., Yessoufou, A., Somadje, J., Goudjo, F., Hounfodji, J. W., & Mama, D. (2021). Characterization of Four University Hospitals Wastewater in Cotonou, Benin. *Open Journal of Epidemiology*, 11(04). <https://doi.org/10.4236/ojepi.2021.114033>

- Sorgho, B., Guel, B., Zerbo, L., Gomina, M., & Blanchart, P. (2019). A study of adsorption of cadmium, copper and lead by two clays from Burkina Faso. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 12(6), 2933. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v12i6.35>
- Suanon, F., Tométin, L. A. S., Dimon, B., Agani, I. C., Mama, D., & Azandegbe, E. C. (2016). Utilization of sewage sludge in agricultural soil as fertilizer in the republic of Benin (West Africa): What are the risks of heavy metals contamination and spreading? *American Journal of Environmental Sciences*, 12(1). <https://doi.org/10.3844/ajessp.2016.8.15>
- Thiebault, T. (2015). *L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales* [Thèse de Doctorat, Université d'Orléans]. <https://theses.hal.science/tel-01296463>. 323 pages.
- Thierry, A. H. (2019). Incidences socio-économiques et environnementales de l'exploitation de l'argile dans la Commune d'Agbangnizoun (République du Bénin). *European Scientific Journal ESJ*, 15(35). <https://doi.org/10.19044/esj.2019.v15n35p126>
- Todedji, J. N., Degbey, C. C., Soclo, E., Yessoufou, A., Goudjo, F., Hounfodji, J. W., Suanon, F., & Mama, D. (2020). Caractérisation physico-chimique et toxicologique des effluents des Centres Hospitaliers et Universitaires du département du Littoral du Bénin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 14(3), 1118–1132. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v14i3.37>.
- Todedji, J., Somadje Okambawa, J., Kéwouyèmi Chouti, W., Cyriaque Degbey, C., Dedjiho, A., & Mama, D. (2021). Evaluation de l'efficacité du traitement chimique des effluents hospitaliers universitaires du département du littoral en République du Bénin. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 50. <http://www.soachim.org>.
- Togola, A., Amalric, L., & Bristeau, S. (2008). *Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne*.
- Togola, A., & Budzinski, H. (2008). Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography. A*, 1177(1), 150–158. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2007.10.105>
- Umoh, F. O., Osodeke, V. E., Edem, I. D., & Effiong, G. S. (2014). Application of Langmuir and Freundlich Models in Phosphate Sorption Studies in Soil of Contrasting Parent Materials in South-Eastern Nigeria. *OALib*, 01(07), 1–9. <https://doi.org/10.4236/OALIB.1100989>
- UN Water. (2017). *Les Eaux usées : une source inexploitée, Résumé du Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017*, sommet de Place de Fontenoy. Durban, pp. 2, 4 et 18.
- Ünügöl, T., & Nigiz, F. U. (2022). Optimization of Sodium Alginate-Graphene Nanoplate-Kaolin Bio-composite Adsorbents in Heavy Metal Adsorption by Response Surface Methodology (RSM). *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5). <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05905-z>

- Vaessen, V., & Brentführer, R. (2015). *Module 3 : Caractérisation des systèmes aquifères pour la gestion des eaux souterraines.*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 23 pages.
- Wang, X. S., Huang, J., Hu, H. Q., Wang, J., & Qin, Y. (2007). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Namordenite. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 468-476. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.08.047>
- Wang, X.-S., Li, F., Jiang, W., Duan, W. B., Abdelraheem, E., Peng, Z. Q., Malhat, F., & Wu, S. Y. (2021). Correction to: A Preliminary Toxicology Study on Eco-friendly Control Target of *Spodoptera frugiperda* (Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, (2021), 106, 2, (295-301), 10.1007/s00128-020-03044-z). In *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 106, Issue 4). <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03140-8>
- Wood, A., Augustine, O., Mark, J., & Uduakobong, A. (2016). *The Adsorptive Properties of Fired Clay Pellets for the Removal of Phosphate in Wastewater Treatment.* <https://doi.org/10.15224/978-1-63248-091-0-05>
- WHO. (2014). *Safe management of wastes from health-care activities* (C. Yves, E. Jorge, P. Ute, P. Annette, R. Philip, S. Ruth, T. William, W. Susan, & Z. Raki, Eds.; 2nd ed., Vol. 1). World Health Organization.
- Xiu, F. R., Wang, Y., Yu, X., Li, Y., Lu, Y., Zhou, K., He, J., Song, Z., & Gao, X. (2020). A novel safety treatment strategy of DEHP-rich flexible polyvinyl chloride waste through low-temperature critical aqueous ammonia treatment. *Science of the Total Environment*, 708. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134532>
- Yehouenou, A. P. E. (2013). Monitoring of Heavy Metals in the complex “Nokoué lake-Cotonou and Porto-Novo lagoon” ecosystem during three years in the Republic of Benin. In *Research Journal of Chemical Sciences* (Vol. 3, Issue 5). www.isca.in
- Yessoufou, A., Daouda, M., Fidèle, S., Eric A., A. B., Fayomi, C. D., & Comlan, A. D. (2016). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPSPS) in the Aquatic Environment: Status and Issues in the Republic of Benin. *Research Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 5(3) (E-ISSN 2319 – 555X), 1–15.
- Yessoufou, A., Ifon, B. E., Suanon, F., Dimon, B., Sun, Q., Dedjiho, C. A., Mama, D., & Yu, C. P. (2017). Rare earth and precious elements in the urban sewage sludge and lake surface sediments under anthropogenic influence in the Republic of Benin. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(12). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6331-6>
- Zahaf, F. (2017). *Etude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées À L'adsorption Des Polluants* [Thèse de Doctorat] Université Mustapha Stambouli-Mascara. 243 pages.
- Zanou, M. P. (2022). *Elaboration de géopolymères mésoporeux à base d'argile du Bénin : Application à l'adsorption* [Mémoire de Master]. Université d'Abomey-Calavi. 89 pages

- Zhang, H., Huo, S., Yeager, K. M., He, Z., Xi, B., Li, X., Ma, C., & Wu, F. (2019). Phytoplankton response to climate changes and anthropogenic activities recorded by sedimentary pigments in a shallow eutrophied lake. *Science of the Total Environment*, 647. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.081>
- Zhu, D., Wu, S., Han, J., Wang, L., & Qi, M. (2018). Evaluation of nutrients and heavy metals in the sediments of the Heer River, Shenzhen, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6740-1>
- Ziyath, A. M., Mahbub, P., Goonetilleke, A., Adebajo, M. O., Kokot, S., & Oloyede, A. (2011). Influence of Physical and Chemical Parameters on the Treatment of Heavy Metals in Polluted Stormwater Using Zeolite—A Review. *Journal of Water Resource and Protection*, 03(10), 758–767. <https://doi.org/10.4236/JWARP.2011.310086>