

# République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université d'El-Oued



Faculté de Technologie

Département d'Hydraulique et de Génie Civil

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme du Master en Hydraulique

**Option:** Conception et diagnostic des systèmes d'AEP Et d'assainissement

**Thème : Etude des propriétés du biochar  
Application dans le traitement des eaux**

Dirigé par :

**Encadreur:** Ouakouak Abdelkader

**Co-Encadreur:** Ayadi Meriem

Présenté par :

 **Haoui Yacine**

 **Sahraoui Nouredine**

**Promotion : Octobre 2020**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

## « REMERCIEMENTS »

Ce travail a été réalisé dans des circonstances exceptionnelles en raison du Coronavirus (COVID 19), et des mesures préventives prises par l'Etat algérien, nous remercions donc d'abord toutes les parties présentes et participant à la lutte contre cette pandémie.

Nous exprimons également nos sincères remerciements, notre appréciation, notre respect et gratitude à notre encadreur le Docteur OUKOUAK Abdelkader, Maitre de conférences B à l'Université d'El Oued, département d'hydraulique et de génie civil, Pour ses efforts énormes et l'intérêt constant dans la réalisation de cette étude, pour ses directions et observations fructueuses.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, nous tenons également à remercier notre famille, nos amis, nos camarades de classe et nos collègues de travail pour leur soutien permanent à nos.



## Liste des tableaux

---

N°Tableau	Titre de tableau	N°page
<b>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>		
<b>CHAPITRE I : Généralités sur Les substances pharmaceutiques</b>		
<b>Tableau 1</b>	Taux d'élimination moyen mesurés dans diverses stations d'épuration	6
<b>Tableau 2</b>	Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac	8
<b>Tableau 3</b>	Rendements d'élimination complémentaire (%) de la filière eau par traitement tertiaire	9
<b>CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption</b>		
<b>Tableau 4</b>	Quelques modèles d'isotherme	19
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>		
<b>CHAPITRE I : Matériels et méthodes</b>		
<b>Tableau 5</b>	Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage du diclofénac	29
<b>CHAPITRE II : Résultats et discussions</b>		
<b>Tableau 6</b>	Propriétés texturale de biochar PG700	33
<b>Tableau 7</b>	Conditions et résultats de l'essai la cinétique d'adsorption	35
<b>Tableau 8</b>	Conditions et résultats de l'essai l'effet du pH.	36
<b>Tableau 9</b>	Conditions et résultats de l'essai de l'effet de la concentration initiale en DCF	37
<b>Tableau 10</b>	Paramètres du modèle de Langmuir de l'adsorption de DCF par PG700	39
<b>Tableau 11</b>	Paramètres du modèle de Freundlich de l'adsorption de DCF par PG700	40

## Liste des figures

N°Figure	Titre de figures	N° page
<b>PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>		
<b>CHAPITRE I : Généralités sur Les substances pharmaceutiques</b>		
<b>Figure 1</b>	Sources et voies possible de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatiques amendement	4
<b>CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption</b>		
<b>Figure 2</b>	Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	12
<b>Figure 3</b>	Les quatre principaux types d'isothermes d'après	16
<b>Figure 4</b>	exemples des différentes types et formes du biochar	21
<b>Figure 5</b>	Représentation schématisée d'un grain de charbon poreux	23
<b>Figure 6</b>	Modèle d'un fragment d'une surface de carbone actif oxydé	24
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>		
<b>CHAPITRE I : Matériels et méthodes</b>		
<b>Figure 7</b>	étapes de préparation de Biochar à partir de la peau de grenade	26
<b>Figure 8</b>	Matériels utilisés pour la préparation du charbon (PG700)	27
<b>Figure 9</b>	Spectrophotomètre infrarouge IRAfinity-1 (Shimadzu) (laboratoire VTRS, Univ. El Oued).	27
<b>Figure 10</b>	Exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage de diclofénac	29
<b>CHAPITRE II : Résultats et discussions</b>		
<b>Figure 11</b>	<b>Spectre FTIR de l'échantillon (PG700)</b>	31
<b>Figure 12</b>	<b>Adsorption de l'azote à 77 K sur l'adsorbant préparés (Biochar PG700)</b>	32
<b>Figure 13</b>	Représentation graphique du point zéro charge pour le PG700	33
<b>Figure 14</b>	Image MEB + diagramme EDX pour le biochar PG700	34
<b>Figure 15</b>	La quantité d'adsorption de diclofénac en fonction du temps d'agitation	35
<b>Figure 16</b>	La quantité d'adsorption de diclofénac en fonction du pH	36
<b>Figure 17</b>	Isotherme expérimentale d'adsorption du DCF sur le biochar PG700	38
<b>Figure 18</b>	Modélisation d'isotherme d'adsorption du DCF sur PG700 par l'équation de Langmuir	39
<b>Figure 19</b>	Modélisation d'isotherme d'adsorption du DCF sur PG700 par l'équation de Freundlich	40

# *Sommaire*

**Remerciements**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

Introduction générale ..... 1

## **Partie bibliographique**

### **Chapitre I: Généralités sur Les substances pharmaceutiques.**

I.1	Introduction .....	3
I.2	Présence des produits pharmaceutiques dans les différents compartiments aquatiques: .....	3
I.3	Devenir des résidus de médicaments dans l'environnement : .....	4
I.4	Données de toxicité : .....	6
I.5	Généralités sur le diclofénac : .....	7
I.5.1	Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac : .....	8
I.5.2	Élimination du diclofénac : .....	9
I.6	Conclusion .....	10

### **Chapitre II: Généralités sur l'adsorption.**

II.1	Introduction .....	11
II.2	Théorie de l'adsorption .....	11
II.2.1	Définition .....	11
II.2.2	Types de l'adsorption .....	11
II.2.2.1	Physisorption: .....	11
II.2.2.2	Chimisorption: .....	11
II.2.3	Étapes du phénomène d'adsorption .....	11
II.2.4	Principaux facteurs influençant sur l'adsorption .....	12
II.2.5	Cinétique de l'adsorption .....	13
II.2.5.1	Modèle pseudo- premier ordre .....	14
II.2.5.2	Modèle pseudo- seconde ordre .....	14
II.2.5.3	Diffusion intra-particulaire .....	15
II.2.6	Isotherme d'adsorption .....	15
II.2.6.1	Formes de l'isotherme d'adsorption .....	16
II.2.6.2	Modèles d'isothermes .....	17
II.3	Généralités sur les matériaux adsorbants .....	19
II.3.1	Critères de choix d'un adsorbant .....	19
II.3.2	Différents types d'adsorbants .....	19
II.3.2.1	Les bioadsorbants .....	19
II.3.2.2	Adsorbants industriels .....	20
II.3.3	Propriétés des charbons .....	22
II.3.3.2	Propriétés texturales .....	22

II.3.3.3. Propriétés chimiques .....	23
II.3.4 Régénération du charbon .....	24
II.3.5 Application de l'adsorption en phase liquide.....	24
II.4 Conclusion .....	25

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre I: Matériels et méthodes.**

I.1. Introduction .....	26
I.2. Préparation de Biochar .....	26
I.3. Méthodes de caractérisations du charbon.....	27
I.3.1 Spectrométrie infrarouge (IR) .....	27
I.3.2 Adsorption-désorption de l'azote .....	28
I.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	28
I.3.4 Essai du pH de point zéro charge (pHPZC) .....	28
I.4. Préparation de la solution mère de Diclofénac .....	28
I.5. Mesure des concentrations de Diclofénac .....	29
I.6. Description des essais d'adsorption .....	29
I.7. Conclusion .....	30

### **Chapitre II: Résultats et discussions.**

II.1. Introduction .....	31
II.2. Résultats de caractérisation du biochar (PG700) .....	31
II.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	31
II.2.2 Résultats d'analyse texturale .....	32
II.2.3 pH de point zéro charge .....	33
II.2.4 L'analyse MEB-EDX d'échantillon de biochar PG700 .....	34
II.3. Résultats et discussion des essais d'adsorptions du Diclofénac sur (PG700) .....	35
II.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption .....	35
II.3.2 Etude de l'effet du pH .....	36
II.3.3 Etude d'isotherme d'adsorption .....	37
II.3.3.1 Effet de la concentration initiale en DCF .....	38
II.3.3.2 Isotherme d'adsorption.....	38
II.3.3.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	39
II.4 Conclusion.....	41
Conclusion générale.....	41
Références bibliographique.....	43

## **Résumé**

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'eau est une ressource élémentaire à la vie de l'homme et malheureusement ce dernier est presque souvent la cause de la dégradation de la qualité de l'eau et sa pollution, qu'elle soit une eau superficielle ou souterraine.

Une pollution peut se définir comme une dégradation ou une perturbation du milieu, qui résulte en général de l'apport en matières ou substances exogènes, ses effets peuvent être modificateurs ou destructeurs vis à vis du fonctionnement du milieu selon la nature ou la quantité du polluant (*Genin et al, 2003*).

Les développements intensifs de l'industrie, de l'agriculture et de l'activité ménagère, la concentration de la population urbaine ont introduit dans le cycle de l'eau des substances chimiques de plus en plus nombreuses dont une partie importante atteint les nappes et les cours d'eaux proches (*Grosclaude, 1999*).

Plusieurs critères peuvent être utilisés pour classer les pollutions, il s'agira par exemple de l'origine des substances, l'effet de la pollution sur le milieu récepteur ainsi que son écosystème et ce sont les mêmes critères qui déterminent le type de traitement à promouvoir. Il existe un certain nombre de techniques de dépollution des eaux polluées produites par les nombreuses activités de l'être humain. Comme la précipitation, la coagulation floculation, l'échange d'ions... (*Tchobanoglous et al, 2003*).

Les produits pharmaceutiques constituent un nouveau sujet de préoccupation dans le domaine de l'eau. En effet, grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, dans les différents compartiments aquatiques, dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols.

De nombreux pays s'intéressent donc à cette nouvelle problématique. L'Allemagne, les Pays-Bas, la Suède, ont été les premiers à se préoccuper de la présence de ces composés dans les systèmes aquatiques et de leurs effets sur les organismes. Au-delà d'un problème environnemental, c'est un problème sanitaire qui a vu le jour, dû aux difficultés d'approvisionnement en eau de plus en plus marquées qui incitent à la surveillance des systèmes aquatiques, qu'ils soient ou non directement destinés à la consommation humaine.

En outre, « ce n'est que récemment que les potentiels effets indésirables des résidus de médicaments dans l'environnement ont été reconnus » (*Brooks et al. 2005*).

Un exemple de médicament appartenant à la famille des anti-inflammatoires non

stéroïdiens; dont la relation cause-effet environnemental a été établie, est le diclofénac, la population de trois espèces de vautour a diminué de plus de 97% depuis 1992 dans le sous-continent indien (*Taggart, M.A. et al. 2007*). Les espèces concernées sont : le vautour chaugon (*Gyps bengalensis*), le vautour indien (*G. indicus*) et le vautour à long bec (*G. tenuirostris*). Ces 3 espèces avaient été classées en danger critique d'extinction par l'UICN (*Prakash et al. 2003*). Les vautours ont eu accès au diclofénac en se nourrissant de carcasses de bétail traité avec ce médicament dans les jours précédents le décès

Dans ce cadre, l'objectif de notre travail est l'étude de l'élimination du diclofénac par adsorption sur biochar de peau de grenade (PG700).

La présentation de notre mémoire s'articule selon la structure suivante :

La première partie bibliographique inclura des généralités sur les substances pharmaceutiques on se focalisant sur le diclofénac et ces différentes propriétés et en second temps une présentation des différentes étapes et types d'adsorptions qui dépendent de l'adsorbant utilisé cette explication a pour objectif de montrer la diversité des types d'adsorption avant de se focaliser sur l'adsorption du diclofénac sur le biochar et les différentes étapes de préparations de ce dernier ainsi que ces différentes formes.

La seconde partie correspondra à l'étude expérimentale qui contient :

- Une description générale des différentes méthodes et matériels utilisés dans les essais de notre étude à l'échelle du laboratoire.
- Les résultats d'analyses et la caractérisation du biochar (PG700).
- L'évaluation des rendements et de la capacité d'adsorption du diclofénac sur biochar (PG700) en fonction de divers paramètres réactionnels ayant une influence sur l'adsorption du diclofénac sur biochar (PG700) étant :
  - La cinétique d'adsorption du diclofénac.
  - L'effet de la variation du pH de traitement.
  - L'effet de la variation de la concentration initial en diclofénac.

# **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

**CHAPITRE I**  
**Généralités sur Les substances**  
**Pharmaceutiques**

## I.1 Introduction

La présence de résidus de substances médicamenteuses dans les eaux est liée à des rejets émis tout au long de leur cycle de vie depuis la fabrication des principes actifs ou des spécialités pharmaceutiques, leur utilisation en milieu hospitalier ou ambulatoire, leurs utilisations vétérinaires ou nutritionnelles à des fins d'élevage animal, y compris la pisciculture, jusqu'à la gestion des médicaments de l'armoire à pharmacie des particuliers, à la collecte et la destruction des médicaments non utilisés.

Les résidus pharmaceutiques peuvent atteindre et contaminer l'environnement de plusieurs manières. Toutefois, les médicaments à usage humain, représentent la principale source de contamination des milieux aquatiques. En effet, le médicament est absorbé, métabolisé et excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu rejoint alors les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Finalement, une fraction variable du produit est rejetée par les effluents de STEP qui sont alors dilués dans les eaux de surface (rivières). Par ailleurs, lors du traitement dans les STEP, une partie du médicament peut s'adsorber sur les boues résiduelles et contaminer les sols après épandage de celles-ci. (*J. P. Besse.2010*).

Il est à noter que plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés dans diverses matrices environnementales incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, anti-inflammatoires, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

## I.2 Présence des produits pharmaceutiques dans les différents compartiments aquatiques :

La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique se produit habituellement sous forme de mélanges, de ce fait une prévision précise de la toxicité des mélanges est indispensable pour l'évaluation des risques pour l'environnement.

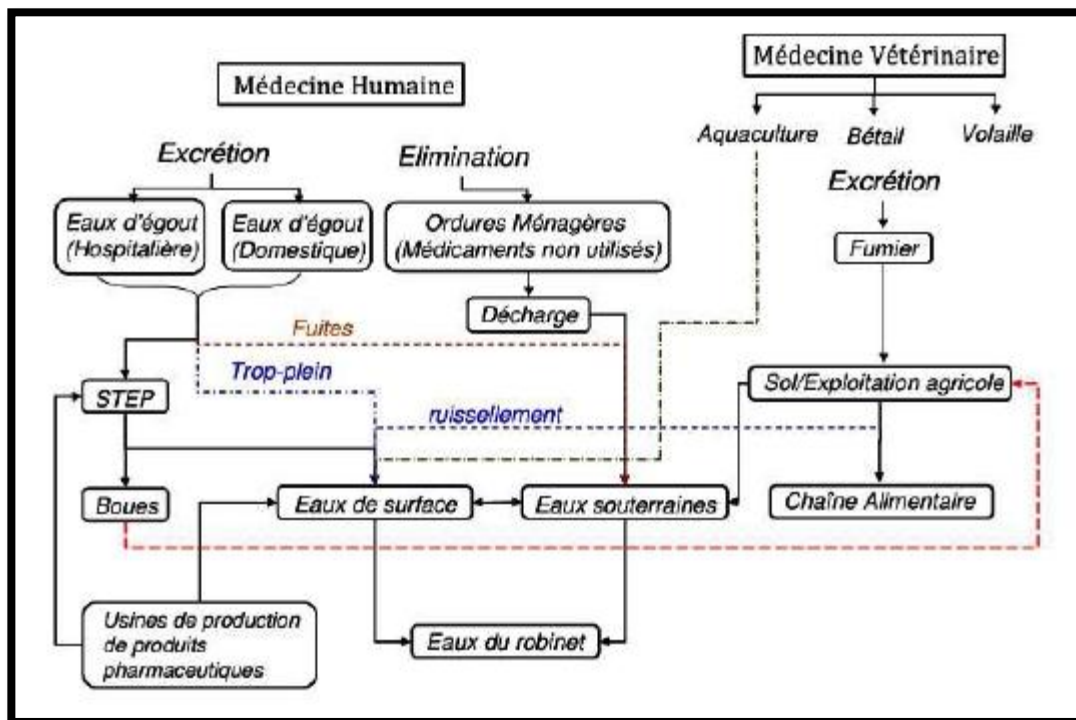
Dans une étude réalisée par (*Schlüsener, M et al. 2008*).

. Sur la présence de produits pharmaceutiques dans les milieux aquatique a montré que 75 % des mesures sur 58600 données reportées sont relatives aux effluents de station d'épuration et aux eaux superficielles. Les données proviennent à plus de 50 % de l'Allemagne suivie par le Canada (12 %) et la France (6 %).

Le rejet continu des médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance (*L.F Delgado. 2009*) Leur présence dans les milieux aquatique dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydro-

solubilité, de la stabilité des molécules et de leur demi-vie (C.COETSIER. 2009)

Bien que ces substances soient retrouvées dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles bien au-dessous des doses thérapeutiques utilisées (S. LARDY-FONTAN. 2008), elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques à un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique...) (Huschek et al. 2004).



**Figure 1:** Sources et voies possible de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique amendement (Heberer T 2002 ).

### I.3 Devenir des résidus de médicaments dans l'environnement :

L'étude du comportement et du devenir des médicaments dans l'environnement, ainsi que la compréhension des mécanismes qui les sous-tendent, sont des domaines où les connaissances sont encore restreintes. Il est nécessaire de développer :

- l'étude de la dégradation des médicaments dans l'environnement, pour laquelle les données sont très limitées. Les mesures et la mise en place d'essais de dégradation systématiques pour les substances pharmaceutiques apparaissant difficilement réalisable, le développement de modèles prédictifs adaptés, comme il en existe pour d'autres catégories des polluants, est une voie à explorer.

- l'étude de l'absorption (sorption) des médicaments aux matières en suspension et au sédiment, où le développement des modèles est une alternative à la mesure systématique. (Sumpter et al. 2005).

Des méthodes alternatives à l'analyse systématique peuvent donc être envisagées, comme le recours à des traceurs chimiques spécifiques d'une contamination par les médicaments, ou encore l'utilisation de modèles permettant d'estimer les concentrations dans l'environnement (*TERNES T.A. (1998)*). Dans le cas des médicaments humains, sur la base d'un modèle simple et en disposant des données appropriées, il est relativement aisé d'estimer les concentrations attendues dans les effluents de STEP et les eaux de surface. Par ailleurs, le devenir des résidus de médicaments dans l'environnement aquatique et terrestre (effluents des STEP, sols, eaux souterraines, eaux de surface et sédiments) nécessite la connaissance de caractéristiques physico-chimiques et environnementales de ces substances actives permettant d'appréhender leur comportement dans les divers compartiments du milieu naturel :

1. La structure moléculaire qui peut permettre de prévoir certaines voies de dégradation ou de transformation,
2. La volatilité décrite par la tension de vapeur à 20°C et la constante de Henry,
3. La mobilité de la molécule décrite par la solubilité dans l'eau et le coefficient de partage Kow. Le Kow représente la répartition de la concentration d'une substance dans l'octanol par rapport à celle dans l'eau. Il indique si une molécule est plutôt hydrophile (log Kow faible) ou hydrophobe (log Kow élevé) et permet d'estimer la bioconcentration de celle-ci. Il permet en outre d'estimer la sorption d'une substance organique sur un sol. En effet, un log Kow élevé indiquerait une tendance à l'adsorption sur les particules.

L'étude des données disponibles dans la littérature récente a permis de tirer les conclusions suivantes quant à l'élimination des produits pharmaceutiques dans les installations de traitement des eaux résiduaires :

1. les taux d'élimination sont très différents selon le type de produit; ils varient de 0 à 99 %;
2. le type de procédé d'épuration peut avoir une grande influence sur l'élimination des produits pharmaceutiques.
3. les conditions opératoires comme le temps de pluie, la température, le type d'aération, le type de traitement tertiaire et l'infiltration modifient beaucoup l'efficacité du traitement (*COORS A et al. 2004*).

Toutefois, parmi les traitements classiques, les boues activées donnent le meilleur taux d'élimination en ce qui concerne les estrogènes (*KLOEPFER A. et al. 2004*). Cependant, des techniques plus récentes, comme les procédés membranaires ou le traitement sur charbon actif, permettent d'améliorer encore ces résultats (*TERNES T.A. 1998*).

Le Tableau 1 fait l'état des lieux des taux moyens d'élimination mesurés pour quelques composés entre l'entrée et la sortie des stations d'épuration et montre les importantes variations mesurées selon les études.

**Tableau 1 : Taux d'élimination moyen mesurés dans diverses stations d'épuration**

Composés	Taux d'élimination	Références
IBUPROFENE	80 - 90 %	(Andreozzi et al, 2003 ; Heberer, 2002a ; Heberer, 2002b ; Joss et al, 2005 ; Koutsouba et al, 2003 ; Stamatelatou et al, 2003 ; Tauxe-Wuersch, 2005 ; Ternes et al, 2004b)
NAPROXENE	40 – 88 %	
PARACETAMOL	> 99 %	
KETOPROFENE	17 – 75 %	
DICLOFÉNAC	17 – 75 %	
GEMFIBROZIL	46 – 69 %	
SALBUTAMOL	94 %	
CARBAMAZEPINE	0 – 35 %	

#### I.4 Données de toxicité :

On peut considérer les principaux risques liés à la pollution des milieux aquatiques selon deux aspects :

1. risque pour les peuplements naturels. Ce type de risque concerne les effets des toxiques sur les écosystèmes.
2. risque pour la santé humaine liée à la présence de nombreuses substances chimiques et notamment pharmaceutiques.

En effet, dans l'environnement, on ne retrouve pas les substances pharmaceutiques de manière isolée, mais associées à de nombreux autres contaminants. Or, il a été montré que :

- D'une part, les mélanges de médicaments sont plus toxiques que les substances isolées (*Yang, L et al.. 2009*).
- Et que d'autre part, dans le cas de mélanges de contaminants en général, des effets peuvent être observés pour des concentrations inférieures aux concentrations sans effet (NOEC) déterminées pour les substances isolées (*Backhaus, T. et al. 2000*).

Du fait des risques toxicologiques des composés pharmaceutiques, on doit porter une attention particulière aux (*P. LEPRAT. Mars 1999*)

1. Agents cytostatiques (quelques antibiotiques) et médicaments immunosuppresseurs ; à cause de leur propriétés embryotoxique, cancérigènes et mutagènes ;
2. Antibiotiques et désinfectants ; parce que ces groupes sont très toxiques pour les bactéries et les autres micro-organismes de l'environnement, mais aussi parce qu'ils peuvent contribuer, dans l'environnement, à l'augmentation du potentiel de résistance des bactéries pathogènes mutantes ;

3. Hormones ; elles peuvent avoir un grand impact sur les hommes et les animaux en perturbant leurs fonctions hormonales, même en faible concentration ;

4. Chlorophénols et réactifs libérateurs de chlore, comme l'hypochlorite de sodium ;

5. les composés organiques halogénés adsorbables (AOX) ; ces groupes ont été beaucoup utilisés dans la fabrication de désinfectants, de certains solvants et de produits radio-contrastants de rayons X dans les hôpitaux. Très souvent ils ne sont pas biodégradables et ils diffusent largement dans l'environnement aquatique. Ils entrent ainsi dans le cycle d'alimentation en eau potable.

La présence des médicaments dans les eaux peut présenter des dangers de toxicité pour les animaux et les hommes. Ainsi, une étude réalisée sur les effluents montre que les effluents hospitaliers ont une forte génotoxicité (toxicité altérant les gènes). Le test MICROTOX révèle une toxicité globale 5 à 15 fois supérieure à celle d'un effluent urbain classique. Parmi ces échantillons à fort pouvoir toxique, environ 20% sont capables de générer une activité génotoxique en particulier pour les rejets du matin, plus concentrés (*L. THEBAULT. 1992*)

### **I.5 Généralités sur le diclofénac :**

Le diclofénac est un Anti inflammatoire Non Stéroïdien appartenant à la famille des acides aryl-alcanoïques. C'est un dérivé de l'acide phényl-acétique. La formule brute est  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ . Les éléments figurant dans la formule chimique de Diclofénac sont dans les proportions suivantes : C 56,78 %, H 3,74 %, Cl 23,94 %, N 4,73 %, O 10,8 %.

Le diclofénac est un antalgique, antipyrétique et anti-inflammatoire. Il réduit la douleur, la fièvre et l'inflammation. Il est aussi un inhibiteur de courte durée des fonctions plaquettaires. Le terme « Non Stéroïdien » est utilisé pour le distinguer des glucocorticoïdes qui (parmi un large éventail d'effets) ont une semblable action anti-inflammatoire.

Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline de couleur blanche à ivoire avec une légère odeur d'amine et un goût amer. Le diclofénac est employé chez l'enfant dans le traitement des rhumatismes inflammatoires infantiles à la posologie de 2 à 3 mg/kg/jour en 2 à 3 prises. Chez l'adulte, on l'utilise dans le traitement au long cours :

1. des rhumatismes inflammatoires chroniques (polyarthrite rhumatoïde, spondylarthrite ankylosante...)
2. de certaines arthroses douloureuses et invalidantes, et dans des traitements de courte durée, lors :
  1. de poussées d'arthrose, de lombalgies,
  2. de tendinites et de bursites,

3. mais aussi lors de dysménorrhées essentielles ou de coliques néphrétiques.

Sa posologie est alors de 150 mg/jour/adulte en 3 prises en traitement d'attaque puis de 75 à 100 mg/jour/adulte en 2 prises en entretien. Selon « les entreprises du médicament » (LEEM), organisation consultée en 2011, il existe actuellement 41 spécialités pharmaceutiques contenant le diclofénac comme principe actif (LEEM, 2011a), sont disponibles pour différents types d'administration :

1. Par voie cutanée (gel en flacon pressurisé, gel) ;
2. Par voie orale (comprimé enrobé gastro-résistant) ;
3. Par voie intramusculaire (solution injectable).

### I.5.1 Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac :

Le diclofénac est caractérisé par des faibles propriétés acides ( $pK_a$  environ 4) et sa solubilité dépend du pH du milieu. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique à un pH de 1.1, faiblement soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un tampon de phosphate à un pH de 6.8, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acétone et pratiquement insoluble dans l'éther, il se décompose vers 280°C, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l'ordre de  $276 \pm 2$  nm. Il est à noter que dans la littérature, les valeurs de solubilité du diclofénac varient significativement ([Llinàs, A. et al. 2007](#))

Les principales caractéristiques physico-chimiques du diclofénac sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac**

<i>Masse Molaire (g/mol)</i>	296.147
<i>Point de fusion °C</i>	100-102
<i>Solubilité dans l'eau</i>	21,3 g/l Novartis MSDS ; cité par Hoeger et al., 2008
	2,37 mg/l Monteiro et Boxal, 2010
<i>Longueur d'onde (nm)</i>	$276 \pm 2$
<i>pKa</i>	4.16
<i>Log Kow</i>	4.51
<i>pH en solution aqueuse</i>	7.8-8.3
<i>Pression de vapeur (pascal)</i>	$8.17 \cdot 10^{-6}$
<i>Constante de Henry (atm/m<sup>3</sup>/mol)</i>	$1 \cdot 10^{-10}$

### I.5.2 Elimination du diclofénac :

#### a) Elimination du diclofénac par les stations d'épuration classiques :

L'élimination des résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration et dans les usines de production d'eau potable a été étudiée dans le cadre du projet KNAPPE (*Buntner, D. 2008*). L'influence de la configuration du réacteur, le temps de séjour des boues (SRT), le temps de séjour hydraulique (HRT), la température (saison) et la concentration des substances pharmaceutiques spécifiques dans les eaux usées en entrée et sortie de stations d'épuration sont les paramètres recensés pour la comparaison des différentes technologies.

La biodégradation est un processus d'élimination très important dans le traitement des eaux usées. Il peut avoir lieu dans les zones de traitement des boues activées en aérobie et en anaérobie, ou pendant la digestion des boues d'épuration en anaérobie (*Fent, K. et al. 2006*). Cette dégradation est réalisée par des micro-organismes et, en général, augmente avec le temps de rétention de l'eau et des boues.

Le diclofénac se biodégrade significativement lorsque le temps de rétention des boues est d'au moins 8 jours (*Kreuzinger et al. 2004*). Le diclofénac est plus faiblement éliminé dans les STEP que d'autres AINS, avec des taux d'élimination variables, à savoir entre 17% et 70% (*Garric, J. et al 2005*). obtient un taux d'élimination de seulement 17%, en démontrant une haute persistance du diclofénac après la STEP. D'autres auteurs rapportent un même taux d'élimination en STEP (*Buser et al 1998*).

#### b) Elimination du diclofénac par les nouveaux procédés :

L'étude de l'efficacité d'élimination de cette substance dans les STEP dotées des différents traitements tertiaires (*Jean-Marc chonbert, et al. 2011*). a révélé les résultats mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 3:** Rendements d'élimination complémentaire (%) de la filière eau par traitement tertiaire

<i>Traitement préliminaires</i>			<i>Traitement avancé</i>		
<i>Traitement tertiaire</i>	<i>Filtration sur sable</i>	<i>Décantation rapide</i>	<i>Osiose Inverse</i>	<i>ozonation</i>	<i>Filtration sur Charbon Actif</i>
> 70%	30-70%	30-70%	> 70%	> 70%	> 70%

Il a été mis en évidence que les procédés d'épuration avancés permettent une bonne élimination des substances pharmaceutiques, sans les éliminer totalement.

- **Ozonation :**

Le diclofénac est efficacement éliminé par ozonation, avec des concentrations d’ozone supérieures à 0,5 mg d’O<sub>3</sub>/L (*Huber et al 2003*). Le taux d’élimination du diclofénac par ozonation peut atteindre 90% (*Ternes, T.A. et al. 2002*). Le couplage ozone-peroxyde d’hydrogène comporte une meilleure efficacité d’élimination du diclofénac (*Zwiener et Firamel 2000*). L’oxydation du diclofénac par traitement par ozonation peut induire la formation de sous-produits. Des études plus approfondies concernant la formation de métabolites toxiques seraient nécessaires (*Vieno et al 2007*).

- **Rayonnements UV :**

Les rayonnements UV sont parfois utilisés pour la désinfection des eaux (*Casellas, C. et al. 2010*). Les risques de formation des produits de transformation induits par des réactions secondaires sont très faibles voire nuls. Les composés plus photosensibles vont se dégrader plus facilement (*Kim et al, 2009*) L’efficacité de ce traitement peut atteindre 59,4% pour le diclofénac (*Kirhensteine, I. et al., 2011*).

- **Les Charbons :**

Le charbon est un matériau prometteur capable d’éliminer par adsorption un grand nombre de micropolluants, dont des produits pharmaceutiques (*Kümmerer, K., 2008*). C’est un composé extrêmement adsorbant de par sa porosité. En grain, le charbon favorise le développement d’une biomasse bactérienne qui participe à la dégradation des substances organiques. De cette manière, le charbon peut provoquer la diminution des résidus de médicaments par adsorption et par biodégradation. L’efficacité de ce procédé pour le diclofénac est assez conséquente, avec plus de 80% d’élimination par charbon en poudre (*Kirhensteine, I. et al., 2011*).

## **I.6 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous présentons quelques concepts pour mieux comprendre les points suivants :

- La présence de résidus de substances médicamenteuses dans les eaux peut présenter des dangers de toxicité pour les animaux et les hommes.
- Le diclofénac est un Anti inflammatoire Non Stéroïdien, il est caractérisé par des faibles propriétés acides (pKa environ 4) et faiblement soluble dans l'eau, sa longueur d'onde d'absorption maximale dans UV visible est de l'ordre de  $276 \pm 2$  nm.
- Le diclofénac se biodégrade significativement lorsque le temps de rétention des boues

est d'au moins 8 jours, il est plus faiblement éliminé dans les STEP.

- les procédés d'épuration avancés (Ozonation, Rayonnements UV et Les Charbons) permettent une bonne élimination des substances pharmaceutiques.

Enfin, il est important de signaler que le chapitre suivant sera consacré au procédé d'adsorption utilisé dans le domaine de traitement des eaux. Plus précisément l'élimination du diclofénac par adsorption sur charbon.

# **Chapitre II**

## **Généralités sur l'adsorption**

## II.1 Introduction

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption est classée parmi les techniques de choix pour l'élimination d'éléments dissous.

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter un aperçu général sur le phénomène d'adsorption et sur les charbons actifs utilisés comme matériaux adsorbants dans le domaine de traitement des eaux.

## II.2 Théorie de l'adsorption

### II.2.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques (*Ramade, 2000*).

### II.2.2 Types de l'adsorption

#### II.2.2.1 Physisorption:

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) (*Colombani- Bosinco,1997*).

#### II.2.2.2 Chimisorption:

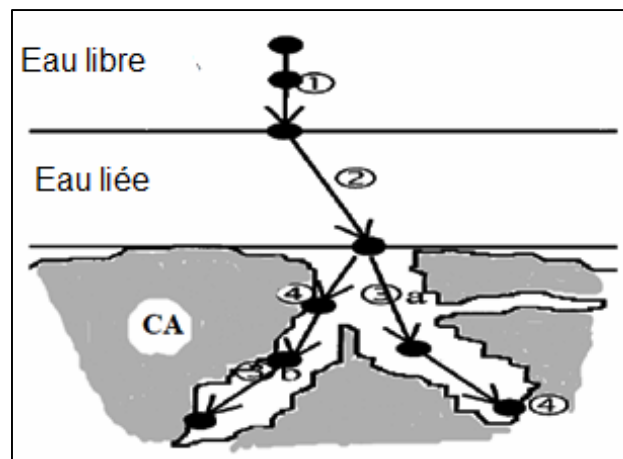
Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules adsorbées par des réactions chimiques ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées (*Benaissa,2012*).

### II.2.3 Étapes du phénomène d'adsorption

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passe par plusieurs étapes (Figure 2) :

- Transport dans la solution (étape très rapide).

- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite (étape rapide).
- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores (étape lente), connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites (étapes très rapide).



**Figure 2:** Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption (*Cardot, 2010*).

#### II.2.4 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont (*Debbaz et Raache, 2017*).

- Les caractéristiques de l'adsorbant: structure, polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- Les caractéristiques de l'adsorbé : polarité, ionisation, solubilité, poids et taille...
- Les paramètres du milieu : comme la température, pH, agitation, force ionique.

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbé. Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier (*Serraye et Souigat, 2017*).

- Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- Le volume des pores (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) et leur distribution.
- La surface spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

#### ❖ Surface spécifique

Cette surface est indépendante de la granulométrie du matériau et dépend plutôt de sa porosité. Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse SM, représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme.

#### ❖ Nature de l'adsorbat

La capacité d'adsorption dépend de :

- La structure et la taille de la molécule.
- La solubilité étant inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
- La concentration de l'adsorbat dans la phase liquide.

#### ❖ Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant le plus polaire. La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire et adsorbent de préférence les composés non polaires ou faiblement polaires (*Sun et Meunier, 2003*). Les adsorbants polaires (argiles, alumine, silice) adsorbent surtout les composés polaires (*Everelt, 1979*).

#### ❖ Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C.

#### ❖ PH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. La charge de la surface de l'adsorbant dépend étroitement du PH de la solution.

### II.2.5 Cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu.

L'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (*Degremont, 1996*).

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le

système réactionnel est nécessaire. Différents modèles sont disponibles pour décrire la cinétique d'adsorption et permettent aussi de déterminer certains paramètres caractéristiques de la cinétique.

### II.2.5.1 Modèle pseudo- premier ordre

L'équation de *Lagergren (1998)* est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où:  $k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).  
 $q_e$  : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).  
 $q_t$  : capacité d'adsorption au temps t (mg/ g).

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites  $q = 0$  à  $t = 0$  et

$q = q_t$  à  $t = t$  donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Le tracé de  $\ln [(q_e - q_t)/q_e]$  en fonction du temps t nous permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption  $K_1$ .

### II.2.5.2 Modèle pseudo- seconde ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption d'une gamme large de polluants et pour divers matériaux adsorbants. Contrairement au modèle du premier ordre, il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption (*Crini et al.2007*).

Le modèle du pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante sous la forme linéaire (*Ho et al, 2000*).

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

Où :  $k_2$  est la constante cinétique du pseudo second ordre (g/min.mg).

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$t / q_t = f(t)$ , où  $1/q_e$  est la pente de cette droite.

### II.2.5.3 Diffusion intra-particulaire

Le transfert d'un soluté de la phase liquide à la surface des particules d'adsorbants est généralement caractérisé par trois étapes :

- Le transport de soluté à partir de la solution et à travers le film liquide jusqu' à la surface extérieure adsorbant.
- La diffusion du soluté dans les pores de l'adsorbant, sauf pour une petite quantité d'adsorption sur la surface externe ; parallèlement à cela est le mécanisme de transport de la diffusion intra-particulaire de surface.
- L'adsorption de soluté sur les surfaces intérieures des pores et des espaces capillaires de l'adsorbant.

À partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris (1963) ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat  $q_t$  varie linéairement avec  $t^{1/2}$  selon l'équation :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i$$

$k_{int}$  : est la constante de la diffusion intra-particulaire en (mg/g. min<sup>1/2</sup>).

$C_i$  : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection  $C_i$ .

Lorsque la diffusion intra particulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, alors la courbe  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  passe par l'origine. Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus.

### II.2.6 Isotherme d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide,  $q_e$  en mol.kg<sup>-1</sup> ou kg.kg<sup>-1</sup> ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse ( $C_e$  en mol.l<sup>-1</sup> ou kg.kg<sup>-1</sup> ou unités dérivées).

La quantité adsorbée à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant est généralement caractérisée par une isotherme d'adsorption déterminée à une température donnée. Les données expérimentales sont corrélées par ces modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales.

Suivant le système adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être représentée sous différentes formes. Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption.

### II.2.6.1 Formes de l'isotherme d'adsorption

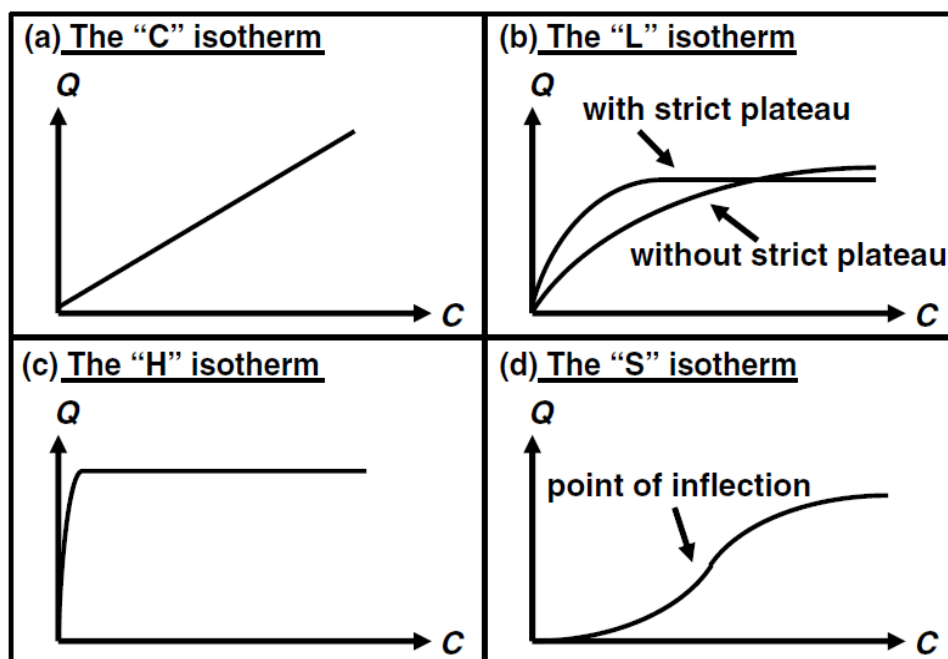
Les formes caractéristiques des isothermes ont été classifiées par Giles (*Giles et al, 1974*) en quatre groupes principaux (Figure 3):

**Les courbes de Type S :** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

**Les isothermes de type L :** (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

**Les courbes de type H :** correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante généralement adsorption chimique même si la concentration est faible.

**Les courbes de type C:** correspond à un isotherme linéaire, la linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption, ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant . Il est aussi obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant (*Benarima et Kouadri, 2017*).



**Figure 3:** Les quatre principaux types d'isothermes d'après *Giles et al. (1974)*.

### II.2.6.2 Modèles d'isothermes

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles (Tableau 4), parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich. Ces modèles, notamment celui de Freundlich, s'ils prennent en compte implicitement l'hétérogénéité énergétique de la surface, ne permettent pas de l'étudier ni de connaître la nature des sites de fixation des différentes molécules (*Akou, 2010*).

#### a) Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir en 1918 a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (*Weber et al, 1991*).

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante (*Ghosh et Bhattacharyya, 2002*).

$$q = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (dite capacité d'adsorption) ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ;

$a$  : Capacité d'adsorption à la saturation ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

$b$  : coefficient d'adsorption ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

$a \cdot b = K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

La linéarisation de l'équation précédente conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a}$$

### b) Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante (*Avom et al, 2001*).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n$$

$Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en mg. g<sup>-1</sup> et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (L<sup>-1</sup>.mg) respectivement.  $k_f$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + n \text{ Log } C_e$$

En traçant  $\log(q)$  en fonction de  $\log(C)$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_f$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$  la forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants (*Fayoud et al, 2015*).

- $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C
- $1/n>1$  l'isotherme est convexe de type S
- $1/n<1$  l'isotherme est concave de type L
- $1/n \ll 1$  l'isotherme est de type H
- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile
- $n$  est compris entre 1 et 2 l'adsorption est modérément difficile
- $n$  est inférieur à 1 l'adsorption est faible (*Cheung, 2000*)

**Tableau 4 :** Quelques modèles d'isotherme (*Al mardi, 2008*)

Isotherme	Expression non linéaire	linéaire Expression	Tracé
Langmuir 1	$\frac{qe}{qm} = \frac{k1. ce}{1 + k1. ce}$	$\frac{1}{qe} = \frac{1}{ce} \frac{1}{qm. k1} + \frac{1}{qm}$	$\frac{1}{qe}$ vs $\frac{1}{ce}$
Langmuir 2	$\frac{qe}{qm} = \frac{k1. ce}{1 + k1. ce}$	$\frac{ce}{qe} = ce \frac{1}{qm} + \frac{1}{qm. k1}$	$\frac{ce}{qe}$ vs $ce$
Freundlich	$qe = kf. ce^n$	$\ln qe = \ln kf + n \ln ce$	$\ln qe$ vs $\ln ce$
Elovich	$\frac{qe}{qm} = ke. ce. exp - \left(\frac{qe}{qm}\right)$	$\ln \frac{qe}{ce} = \ln(ke. qm) - \frac{qe}{qm}$	$\ln \frac{qe}{ce}$ vs $qe$
Temkin	$\frac{qe}{qm} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(kt. ce)$	$qe = Bt \ln(kt) + Bt \ln(ce)$ avec $Bt = qm. Rt / \Delta Q$	$qe$ vs $\ln ce$

### II.3 Généralités sur les matériaux adsorbants

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur porosité (surface spécifique, volume poreux) ou leur polarité. Une porosité importante est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des pores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière. La capacité d'adsorption des différents solides dépend de nombreux facteurs.

#### II.3.1 Critères de choix d'un adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes (*Benarima et Kouadri, 2017*).

- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration.
- Sélectivité élevée.
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- Prix peu élevé.

#### II.3.2 Différents types d'adsorbants

Les matériaux adsorbants ayant de bonnes caractéristiques texturales (surface spécifique et volume poreux) peuvent avoir des intérêts pratiques. Deux types d'adsorbants seront détaillés.

##### II.3.2.1. Les bioadsorbants

L'utilisation des bioadsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les

matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. A ce titre, on peut citer : la pulpe d'olive traitée, la fougère des arbres, les fibres des palmiers, le kudzu, le bois ou encore la sciure de bois (*Ines BOUAZIZ KARIME. 2014*)

### II.3.2.2. Adsorbants industriels

Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons, les zéolithes, les alumines et les argiles activées.

#### a) Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n > 1$ . Selon la structure cristallographique, il existe plusieurs espèces de zéolithes.

#### b) Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $Al_2O_3, 0,5H_2O$ , avec une texture poreuse.

L'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène (présence de groupements Al-OH). La structure des alumines activées est amorphe, ils sont moyennement polaires et hydrophiles.

#### c) Les argiles activées

Les argiles activées sont des philo-silicates de formule brute proche de celles des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage (*Ines BOUAZIZ KARIME. 2014*)

#### d) Les charbons

##### ➤ Le Biochar

Le biochar est un néologisme anglais, composé du préfixe bio- et du mot charcoal qui signifie charbon de bois. C'est un produit solide issu de la pyrolyse de biomasse.

- *Origines diverses*

- agricole : paille, fumier, balle de riz ...
- forestière : rémanents, écorces, plaquettes ...
- industrielle : boue de papeterie ...
- urbaine : déchets verts ...



**Figure 4 :** Exemples des différents types et formes du biochar

- **Présentations diverses**

- forme pulvérulente
- pellets
- particulaire (différentes granulométries)

- **Pyrolyse (carbonisation)**

La pyrolyse ou carbonisation est une décomposition thermique dans un milieu pauvre en oxygène. Elle conduit à la production :

- D'un mélange gazeux appelé syngas qui est un gaz combustible
- D'huile appelé bio-oil
- De biochar

La décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (le plus souvent l'azote) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La performance de cette opération dépend de plusieurs facteurs externes tels que la vitesse de chauffage (°C/min), la température finale (°C), le temps de résidence (minutes ou heures) et la nature du matériau de départ (*Ibanez, 2002*).

- **Traitements supplémentaires**

Consistant à modifier la surface du charbon via des réactions acido-basiques. Le but de ces traitements de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des

interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec les substances adsorbées.

➤ **Les charbons actifs**

Le charbon actif ou encore charbon activé est une poudre noire préparé à partir de plusieurs matériaux à base de carbone amorphe. Il est caractérisé essentiellement par une structure inerte et microporeuse dotée d'une très grande surface interne. Les charbons actifs sont présentés soit sous forme de produits en poudre soit sous forme de granulés (*Ouakouak, 2017*). Ils sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement, ils possèdent une grande capacité d'adsorption en phases gazeuse et liquide. Leurs caractéristiques dépendent de la matière première sélectionnée, des conditions utilisées pendant la carbonisation et du mode d'activation. L'activation a pour but d'augmenter le volume et d'élargir les pores créés durant le processus de la carbonisation (*Slasli, 2002*).

• **L'activation physique :**

Elle est réalisée après pyrolyse de la matière première. Elle se fait par l'oxydation du carbonisât par un agent oxydant gazeux à une température entre 750 et 1000°C (*Slasli, 2002*). Les agents activant les plus utilisés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou une combinaison de ceux-ci (*Ibanez, 2002*). La principale différence entre ces deux réactifs est que le CO<sub>2</sub> développe une microporosité et une distribution en taille de pores plus étroites, alors que la vapeur d'eau élargit la microporosité et conduit globalement à une plus large distribution en taille de pores.

• **L'activation chimique :**

Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, hydroxyde de potassium...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 900°C. Les agents activant sont éliminés par lavage. La taille des pores dans le charbon activé est déterminée par le degré, le temps et la température d'imprégnation (*Slasli, 2002*).

### **II.3.3 Propriétés des charbons**

La capacité d'adsorption des charbons actifs est déterminée par leur structure physique ou poreuse, mais elle est fortement influencée par la structure chimique.

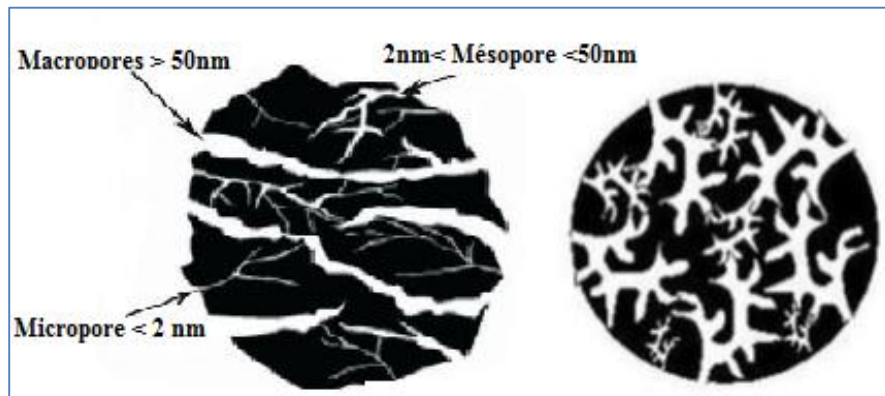
#### **II.3.3.2. Propriétés texturales**

La structure du charbon actif correspond à un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués d'une succession de cycles aromatiques encore appelés feuillets de graphène.

L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (aire spécifique volume poreux).

Les pores sont généralement classés suivant leur taille en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (figure 5).

Les micropores constituent généralement 95 % de l'aire massique totale. Leur rayon inférieur à 18 à 20 Å correspond à la taille de molécules simples. Le volume microporeux est compris entre 0,15 et 0,50 mL/g (*Al Mardi F. 2008*).



**Figure 5** : Représentation schématisée d'un grain de charbon poreux

L'aire massique des macropores est entre 0,5 et 2 m<sup>2</sup>/g, ce qui montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption. Tandis que, la surface spécifique des mésopores (25 à 75 m<sup>2</sup>/g) indique qu'ils peuvent influencer la capacité d'adsorption (*Bouziane, 2007*).

### II.3.3.3. Propriétés chimiques

Les propriétés d'adsorption des charbons dépendent aussi fortement de l'existence de groupes fonctionnels de surface, le plus souvent oxygénés. La nature et la quantité de ces groupes de surface sont déterminées par le procédé de fabrication du charbon actif, notamment par le mode d'activation. Les propriétés acido-basiques de surface des charbons actifs sont très importantes dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse. Les groupements de surface responsables de ces propriétés acido-basiques sont essentiellement composés d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces fonctions oxydées peuvent être acides, basiques, ou neutres (figure 6). Les groupes acides rendent la surface de charbon hydrophile et polaire.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-) Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph') (*Ibanez, 2002*).



– La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

On peut distinguer deux principales applications de l'adsorption en phase aqueuse : la première c'est le traitement des solutions diluées et la deuxième c'est le fractionnement des mélanges liquides. Les traitements les plus importants sont (*Koller, 2009*).

- La décoloration des jus sucrés.
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, de la matière organique).
- La purification de divers produits pétroliers de matières grasses.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.

#### II.4 Conclusion

L'objectif fondamental de ce chapitre était de faire une description générale du phénomène de l'adsorption ainsi que le charbon comme adsorbant. À partir de la synthèse bibliographique réalisée, nous avons pu conclure que :

- L'adsorption d'un soluté sur un solide poreux a lieu selon quatre différentes étapes de transfert.
- La capacité d'adsorption est influencée par plusieurs facteurs : facteurs liés à l'adsorbant, facteurs liés à l'adsorbat et des facteurs extérieurs.

Le charbon possède de bonne structure poreuse et des propriétés de surface qui lui confèrent un pouvoir adsorbant très important. Malgré son cout élevé, il reste de loin l'adsorbant le plus utilisé à l'échelle mondiale.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

# **Chapitre I**

## **Matériels et méthodes**

## I.1. Introduction

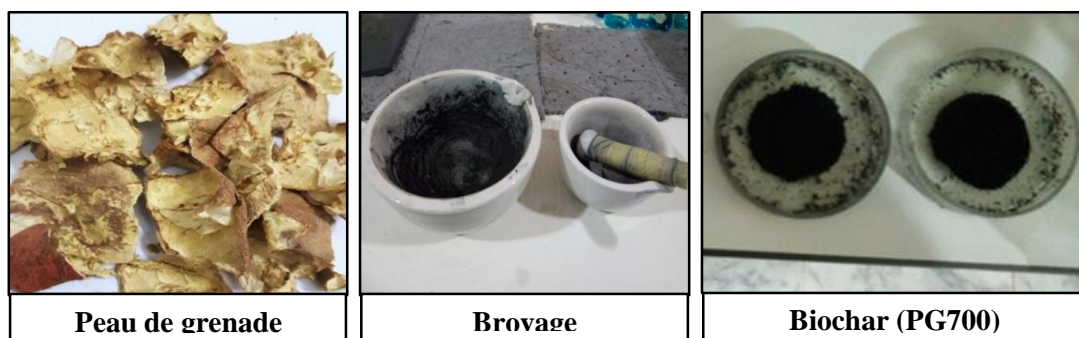
Ce chapitre donne une description des techniques expérimentales et des analyses effectuées au laboratoire dans le cadre de ce travail. Nous allons donc présenter un aperçu sur la synthèse de l'adsorbant (Biochar) étudié, la préparation des solutions du polluant testé (Diclofénac), et le protocole suivi pour son dosage. Nous allons ensuite décrire les techniques de caractérisations utilisées pour la détermination des propriétés de l'adsorbant préparé et les essais d'adsorption en système discontinue. Tous les essais d'adsorption ont été réalisés au niveau du laboratoire Hydraulique à l'université d'Oued souf et au laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra.

## I.2. Préparation de Biochar

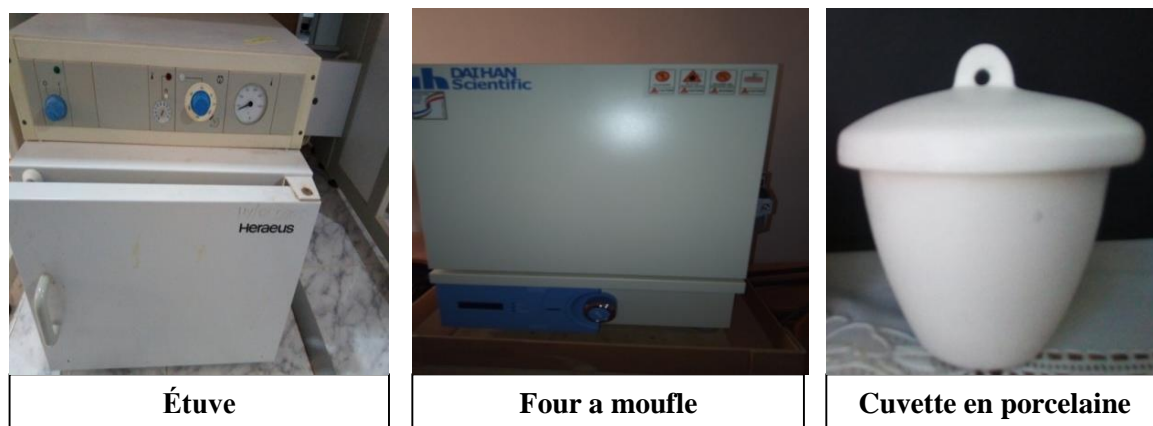
La matière première utilisée est la peau de grenade (PG) a été collecté provient de la région de Biskra. Ces matériaux sont coupés à des petits morceaux (inférieure à 0,5 cm) puis lavés en premier temps avec l'eau de robinet puis séché à l'air libre pendant deux jours. Puis, le précurseur a subi un deuxième lavage à l'eau distillée (trois fois) pour éliminer les impuretés. Après ce lavage on procède au séchage dans l'étuve à une température de 75°C pendant 24 h (Figure 7 et 8). Après séchage, les matériaux sont broyés et tamisés pour prendre la fraction de poudre entre 0,063 mm et 0,25 mm.

40 g de poudre a été mis dans une cuvette en porcelaine et placé dans un four à moufle pendant 3 heures à une température de 700°C sous atmosphère inerte (état d'oxygène limité).

Les conditions de pyrolyse (température et temps) ont été optimisées dans l'étude de [Hadj-Otmane et al. \(2020\)](#) pour la préparation de biochar à partir des pétioles de palmier dattier. Ainsi, les matériaux carbonés deviennent plus en plus riches en carbone au cours du temps ([Ouakouak, 2017](#)) Ensuite, les matériaux obtenus ont été lavé par solution de HCl de 0,05 M puis par l'eau distillée (plusieurs fois) afin de débarrasser les résidus de pyrolyse. Le matériau résultant a été séché à 75°C (pendant 24 h) et broyé à l'aide d'un mortier. L'adsorbant préparé a été nommé biochar de peau de grenade (PG700).



**Figure 7 :** étapes de préparation de Biochar à partir de la peau de grenade.



**Figure 8** : Matériels utilisés pour la préparation du charbon (PG700).

### I.3. Méthodes de caractérisations du charbon

#### I.3.1 Spectrométrie infrarouge (IR)

Cette technique est basée sur l'absorption ou la réflexion, par le matériau, des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge de 2,5 à 25 $\mu\text{m}$ ). Un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation (*Ouakouak, 2017*).

Dans notre travail, l'analyse Infrarouge a été réalisée sur un spectrophotomètre (SHIMADZU) au laboratoire VTRS à l'université d'oued souf (Figure 9). L'échantillon a été conditionné sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 1:100).



**Figure 9** : Spectrophotomètre infrarouge IRAfinity-1 (Shimadzu) (laboratoire VTRS, Univ. El Oued).

### **I.3.2 Adsorption-désorption de l'azote**

Les caractéristiques texturales du biochar préparé ont été obtenues à partir de l'isotherme adsorption désorption de l'azote à 77 °K. La surface spécifique (SBET en m<sup>2</sup>/g) et le volume total des pores (VT en cm<sup>3</sup>/g) ont été calculés par la méthode d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Le volume de micropores a été déterminé par l'isotherme de désorption de l'azote selon la méthode de Barrett-Jyner- Hallender (BJH). Les analyses N<sub>2</sub> adsorption-désorption ont été effectuées par utilisation d'un appareil de marque Micrometrics ASAP 2020.

### **I.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du matériau solide.

Le fonctionnement de la technique est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec le matériau.

L'analyse MEB-EDX des échantillons de biochar préparé a été effectuée au sein de laboratoire de physique des couches minces et applications «LPCMA» à l'université de Biskra.

### **I.3.4 Essai du pH de point zéro charge (pHPZC)**

Le pH du point de charge zéro pHPZC, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre est très important pour comprendre les interactions adsorbat-adsorbant dans une solution à pH connu. L'essai a été réalisé comme suit : une solution de 0,1M de NaCl est mise dans des béchers de 50 mL auxquels on fait varier le pH initial de 2 à 12 en utilisant HCl (0,1N) et NaOH (0,1N). Ensuite, on rajoute à chaque béchers 50 mg de biochar tout en fixant le temps d'agitation à 4 heures (sous agitation de 200 rpm). Après agitation, le mélange a été filtré sous vide sur une membrane de 0,45 um de porosité, et le pH final du filtrat de chaque échantillon a été mesuré avec un pH-mètre.

## **I.4. Préparation de la solution mère de Diclofénac**

Une solution de Diclofénac sodique a été préparée avec une concentration de 500mg/L dans l'eau distillée. Nous avons utilisé le diclofénac de sodium (2-[(2,6-Dichlorophenyl) amino] benzeneacetic acid sodium salt), produit Sigma, de formule chimique

C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>NNaO<sub>2</sub> et masse molaire de 318,13 g/mol. La solution a été bien agitée pour obtenir un mélange homogène sans particules.

### I.5. Mesure des concentrations de Diclofénac

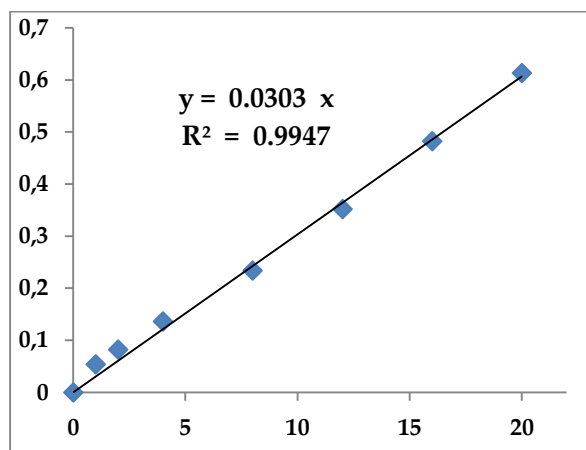
Des solutions de différentes concentrations (de 1 mg/L à 20 mg/L) ont été préparées à partir de la solution mère pour établir une courbe d'étalonnage avec le spectrophotomètre UV-visible.

Le spectrophotomètre utilisé est de type Optizen 2120 UV. La mesure de l'absorbance de la solution à 276 nm (domaine de l'UV) permet une détermination rapide de la concentration en diclofénac en passant par la courbe d'étalonnage.

Le tableau 5 et la figure 10 montrent un exemple de la courbe d'étalonnage pour dosage de diclofénac. L'étalonnage est répété avant chaque série de mesure.

**Tableau 5:** Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage du diclofénac.

DIC (mg/L)	0	1	2	4	8	12	16	20
Absorbance à 276 nm	0	0,054	0,082	0,136	0,234	0,352	0,482	0,613



**Figure 10 :** Exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage de diclofénac.

### I.6. Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé les essais d'adsorption en réacteur statique (système batch) afin d'étudier l'efficacité du charbon préparé pour l'élimination du diclofénac des eaux. L'influence de plusieurs paramètres sur les mécanismes intervenant dans le processus d'adsorption a été étudiée.

Les essais d'adsorption ont été réalisés par la mise en contact de la solution testée (100 mL) avec une masse de (100 mg) de l'adsorbant dans des béchers de 200 mL sous une agitation de 180 tour/min.

Le dosage de diclofénac a été fait après le temps d'agitation voulu, l'échantillon à analyser est filtré sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45 µm de porosité.

L'efficacité d'adsorption a été examinée par le calcul de la quantité adsorbée au temps  $t$  ( $q_t$ , mg/g), ou la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ , mg/g) qui sont données par les relations suivantes :

$$q_t = ((C_o - C_t)/m). V$$

$$q_e = ((C_o - C_e)/m). V$$

Avec,

**C<sub>o</sub>**: Concentration initiale du diclofénac (mg/L),

**C<sub>t</sub>**: Concentration résiduelle du diclofénac au temps  $t$  (mg/L),

**C<sub>e</sub>**: Concentration du diclofénac à l'équilibre (mg/L),

**m** : Dose d'adsorbant (g/L),

**V** : Volume de la solution (L).

Des essais étudiant l'effet des paramètres réactionnels sur l'adsorption de diclofénac (temps d'agitation, effet de pH, et la concentration initiale de diclofénac) ont été réalisés.

## **I.7. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons donné le protocole expérimental de l'élimination du diclofénac par utilisation d'un charbon préparé au laboratoire à partir de la peau de grenade. Nous avons décrit la synthèse de l'adsorbant ainsi que les méthodes utilisées pour étudier ses caractéristiques. Nous avons également expliqué la préparation des solutions du polluant, la méthode de dosage du diclofénac et les étapes des essais d'adsorption réalisés.

# **Chapitre II**

## **Résultats et discussions**

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va étudier l'adsorption du Diclofénac par le biochar préparé dans ce travail (PG700). Commenant par la détermination des propriétés texturales et structurale de l'adsorbant synthétisé, le travail se portera sur plusieurs essais d'adsorption qui étudient l'effet de la variation de plusieurs paramètres influant sur l'efficacité d'adsorption. Des modèles étudiant l'équilibre de l'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes de sorption.

## II.2. Résultats de caractérisation du biochar (PG700)

### II.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre FTIR du biochar préparé est représenté sur la (figure 11). Ce spectre amontré un pic large situé à  $3428\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est attribué aux vibrations d'étirement (O-H) (Zbair et al, 2018). Le pic observé à  $2358\text{ cm}^{-1}$  peut indiquer la triple liaison carbone-carbone et la bande située à  $1706\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la double liaison carbone-oxygène (C = O). Deplus, le pic à  $1552\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration des doubles liaisons C=C (Tran et al, 2018), et le pic observé à  $1384\text{ cm}^{-1}$  est représenté la vibration des liaisons (-NH<sub>2</sub>). Aussi des vibrations à  $1156\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de groupes (C-O).

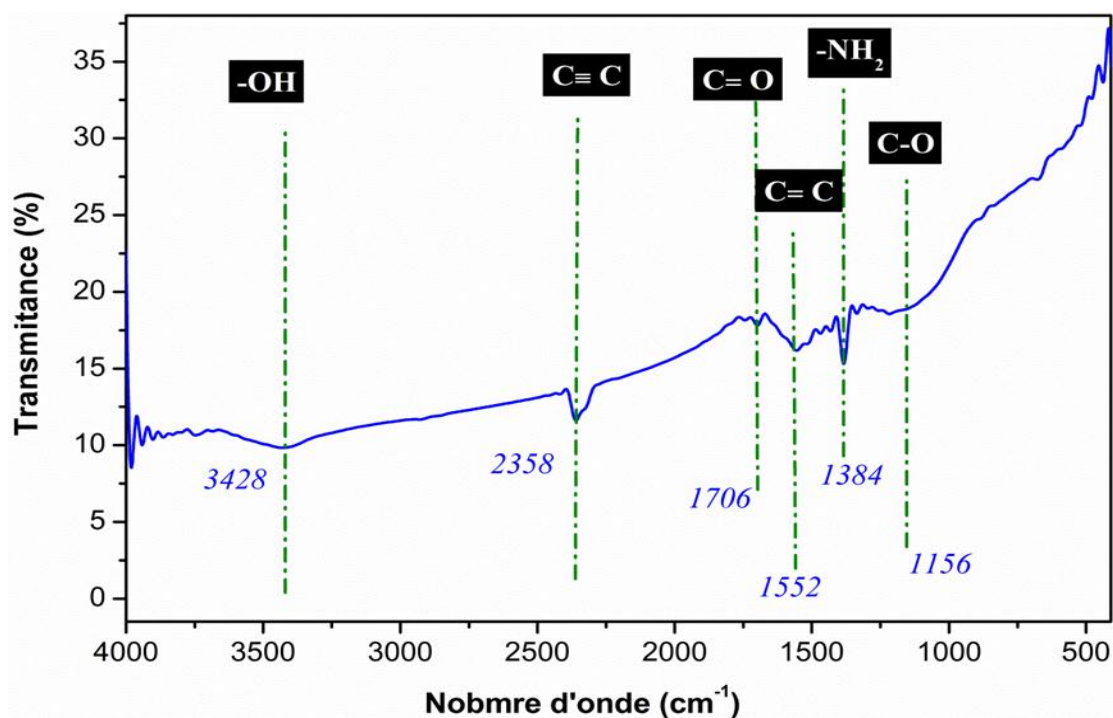
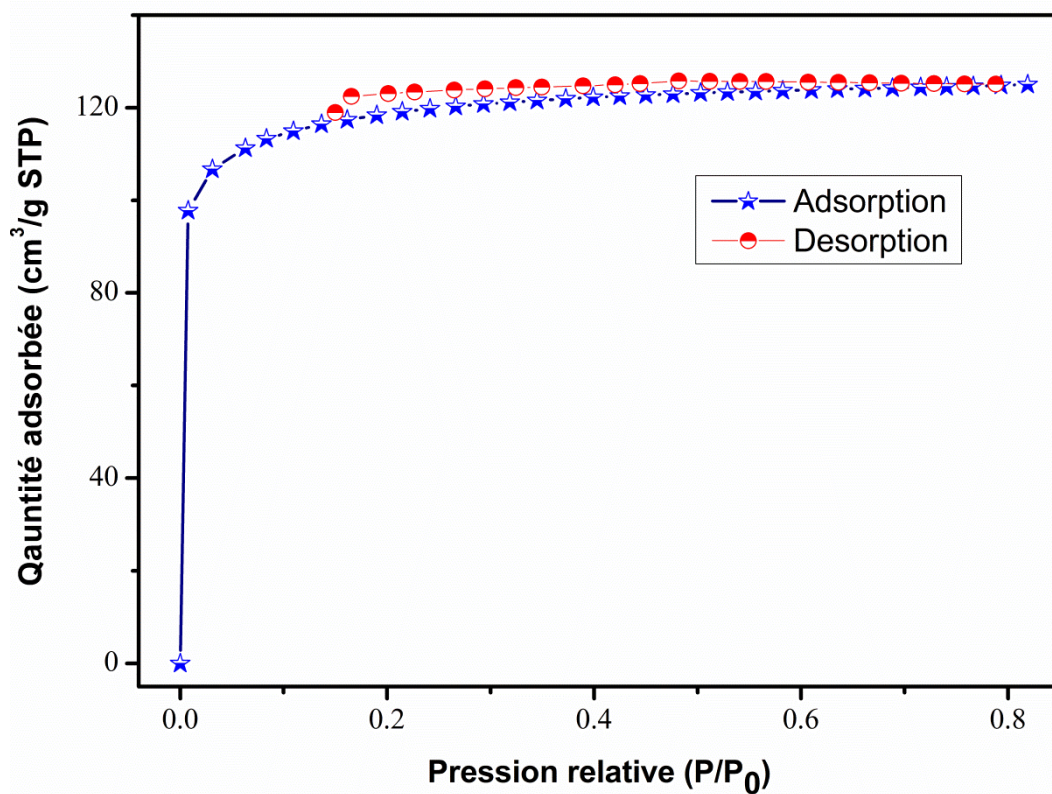


Figure 11 : Spectre FTIR de l'échantillon (PG700)

## II.2.2 Résultats d'analyse texturale

La connaissance de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores définit la structure d'un adsorbant ce qui aide à expliquer sa capacité d'adsorption liée à la surface spécifique ainsi que l'accessibilité de la surface aux adsorbats liée à la forme et aux dimensions des pores.

Avant de tenter d'avoir des informations quantitatives, une étude de la forme et des caractéristiques texturales s'impose. L'isotherme d'adsorption d'azote est tracée en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont tracés dans la figure 12. qui suivent :



**Figure 12 :** Adsorption de l'azote à 77 K sur l'adsorbant préparés (Biochar PG700)

D'après la figure 12, l'isotherme d'adsorption de l'azote sur le PG700 est de type I (isotherme de Langmuir) selon la classification de l'IUPAC (*Sing K.S.W et al. 1985*). Ce type d'isotherme suggère que l'adsorbant est de type microporeux. La rapidité d'atteindre le plateau est une indication sur la distribution en taille des pores et la présence du plateau horizontal suggère une très faible surface externe (*Cossarutto L. 2000*).

Les résultats obtenus par les méthodes BET et BJH sont résumés dans le tableau 6. Il semble clairement que ce biochar (PG700) possède une surface spécifique appréciable. Ce qui le rend un adsorbant ayant probablement suffisamment de sites d'adsorption pour retenir les polluant des eaux comme le Diclofénac dans notre cas d'étude.

**Tableau 6:** Propriétés texturale de biochar PG700.

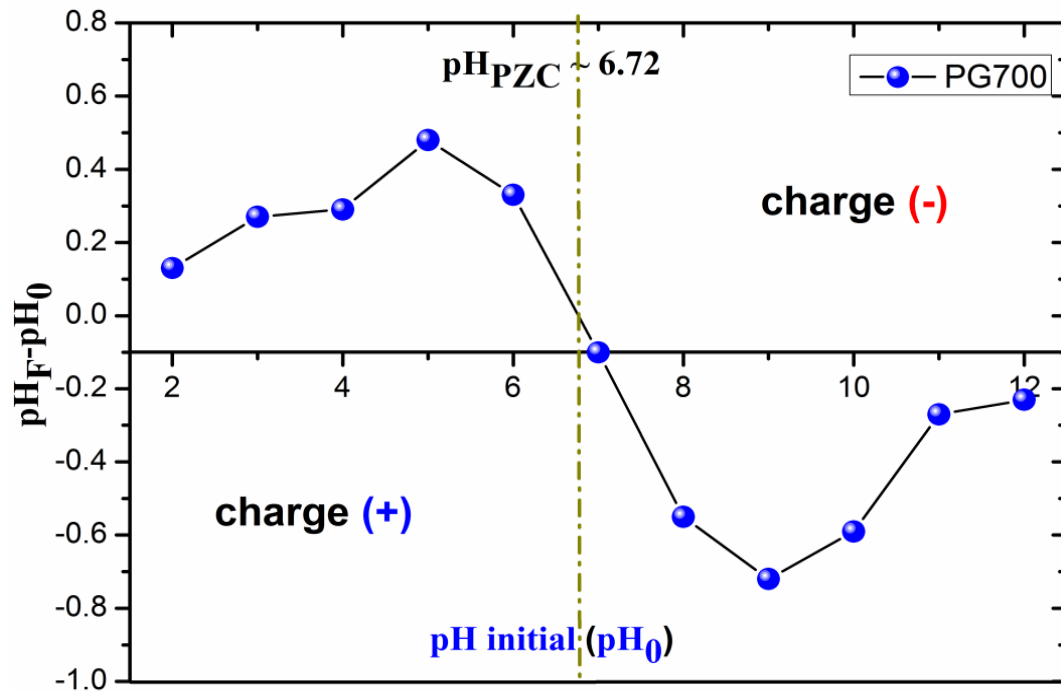
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{Lang}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{Mier}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{Ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Non-micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Taille moyenne des pores (nm)
<b>GP 700</b>	416.68	538.93	140.43	276.25	0.20	0.151	0.049	0.93

**Note:**  $S_{BET}$  (BET surface area);  $S_{Lang}$  (Langmuir surface area);  $S_{Mier}$  (Micropore surface area);  $S_{Ext}$  (surface externe);  $V_{total}$  (total pore volume);  $V_{micro}$  (micropore volume);  $V_{Non-micro}$  (non-micropore volume).

### II.2.3 pH de point zéro charge

L'étude des propriétés acido-basique de l'adsorbant a un rôle essentiel dans la sélection du pH optimal pour l'adsorption et pour mieux comprendre des mécanismes mis en jeu. Le point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) correspond au pH de la solution pour lequel la charge moyenne de surface du matériau est nulle. Dans cette étude, la détermination expérimentale de  $pH_{PZC}$  a été effectuée selon la méthode décrite par *Amano et al. (2012)*. Pour notre cas le  $pH_{PZC}$  pour l'échantillon PG700 est égale à 6,72 selon la figure 13, donc :

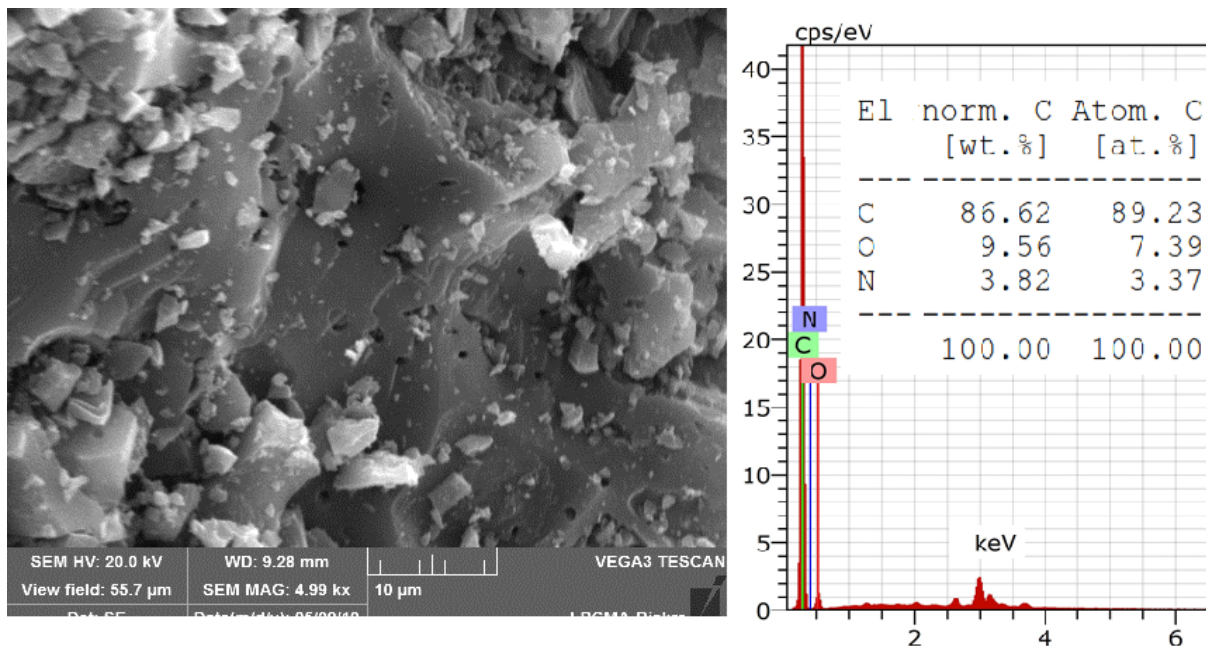
- Si  $pH < 6,72$  le biochar réagit comme surface positive.
- Si  $pH > 6,72$  le biochar réagit comme surface négative



**Figure 13** : Représentation graphique du point zéro charge pour le PG700

#### II.2.4L'analyse MEB-EDX d'échantillon de biochar PG700

Les images de MEB (obtenues par diffusion des électrons secondaires à une échelle de 10 $\mu$ m) de la surface de Biochar préparé PG700 montre que la surface de ce dernier est bien développée, la structure est poreuse et homogène, et lorsque MEB est couplée à un système d'analyse X la majorité de composition de PG700 est de Carbone avec quantité faible d'Oxygène et Azote selon la figure 14 suivante :



**Figure 14 :** Image MEB + diagramme EDX pour le biochar PG700

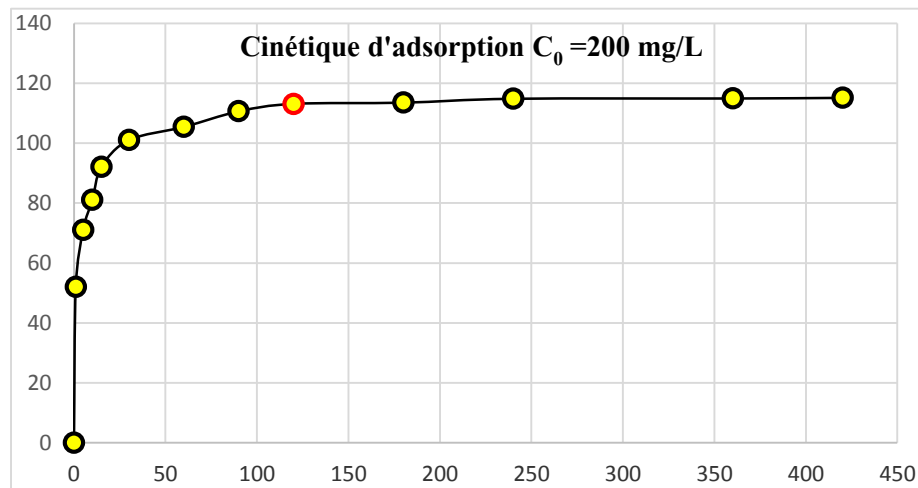
### II.3. Résultats et discussion des essais d'adsorptions du Diclofénac sur (PG700)

#### II.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude a pour but de faire le suivi d'adsorption de 200 mg/l de Diclofénac en fonction du temps de contact avec le charbon préparé. On a fixé la concentration en Diclofénac à 200 mg/l et la dose du biochar PG700 en 1g/l à un pH initial =5 et un volume de 100 ml pour chaque échantillon avec une vitesse d'agitation de 180 tr/min pour des différents temps d'agitation allant de 0 à 420 min. Le tableau 7 et la figure 15 suivants montre les résultats de l'essai.

**Tableau 7 :** Conditions et résultats de l'essai de la cinétique d'adsorption.

Temp (°C)	Diclofénac Co (mg/L)	m (g)	V (L)	Temps (mins)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
25	200	0,1	0,1	0	200	0
24	200	0,1	0,1	1	148	52
25	200	0,1	0,1	5	129	71
25,8	200	0,1	0,1	10	119	81
26	200	0,1	0,1	15	108	92
24,9	200	0,1	0,1	30	99	101
27	200	0,1	0,1	60	94,6	105,4
26,6	200	0,1	0,1	90	89,4	110,6
25	200	0,1	0,1	120	86,9	113,1
26,1	200	0,1	0,1	180	86,5	113,5
26	200	0,1	0,1	240	85,2	114,8
25,8	200	0,1	0,1	360	85,1	114,9
25,5	200	0,1	0,1	420	84,9	115,1



**Figure 15 :** La quantité de diclofénac adsorbée en fonction du temps d'agitation

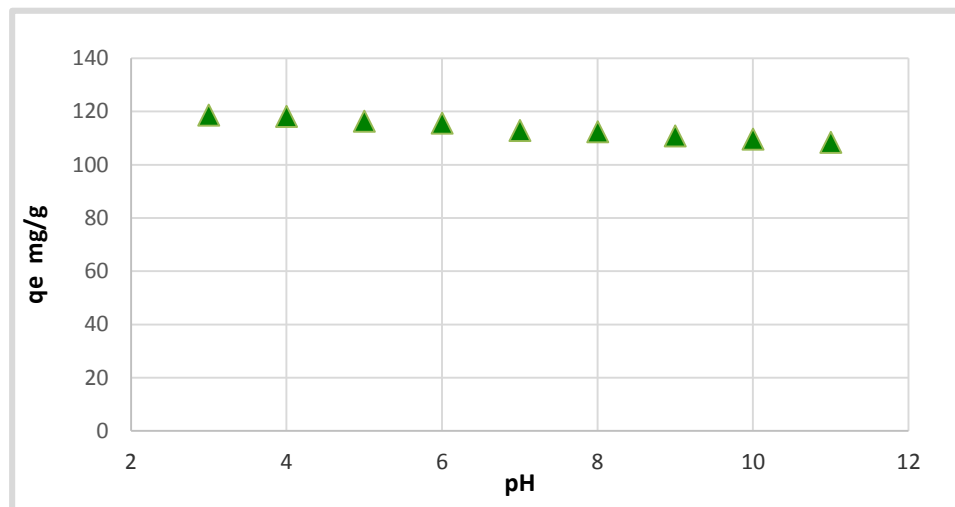
A partir des résultats présentés par la (Figure 15) on remarque dans un premier temps une évolution rapide de la quantité de Diclofénac adsorbée de 52 mg/g à 1 min jusqu'à 101 mg/g à 30 min. Dans un second temps, l'augmentation de qt (mg/g) sera lente par rapport à la première étape. L'évolution va de 101 mg/g à 30 min jusqu'à la quantité maximale adsorbée qui est de 113,10 mg/g à 120 min et qui va se stabiliser approximativement à cette valeur de quantité adsorbée. Ainsi on peut déduire que le temps d'équilibre est de 120 min et les résultats optima de l'essai sont regroupés dans le tableau 7.

### II.3.2 Etude de l'effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption du diclofénac sur le biochar PG700 est étudié en variant le pH des solutions entre 3 et 11. Les résultats obtenus sont illustrés par le tableau 8 et la figure 16 qui représentent la quantité de Diclofénac adsorbée en fonction du pH de la solution, pour une concentration initiale du diclofénac de 200 mg/L, une dose de biochar PG700 de 1 g/L, un temps d'agitation de 180 min, et température de 25°C.

**Tableau 8 :** Conditions et résultats de l'essai de l'effet du pH.

Temps (min)	Dosage (g)	pH	Co (mg/L) DCF	m (g)	V (L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
180	1	3	200	0,1	0,1	81,4	118,6
180	1	4	200	0,1	0,1	81,9	118,1
180	1	5	200	0,1	0,1	83,7	116,3
180	1	6	200	0,1	0,1	84,4	115,6
180	1	7	200	0,1	0,1	87,2	112,8
180	1	8	200	0,1	0,1	87,6	112,4
180	1	9	200	0,1	0,1	89,2	110,8
180	1	10	200	0,1	0,1	90,4	109,6
180	1	11	200	0,1	0,1	91,6	108,4



**Figure 16 :** La quantité adsorbée de diclofénac en fonction du pH

Les variations de la quantité de Diclofénac adsorbée en fonction du pH indiquent que le milieu convenable pour l'adsorption du diclofénac sur le biochar PG700 est un milieu acide (3, 4, 5). Ainsi, les résultats obtenus montrent que les taux d'élimination diminuent au fur et à mesure que le pH augmente.

### II.3.3 Etude d'isotherme d'adsorption

### II.3.3.1 Effet de la concentration initiale en DCF

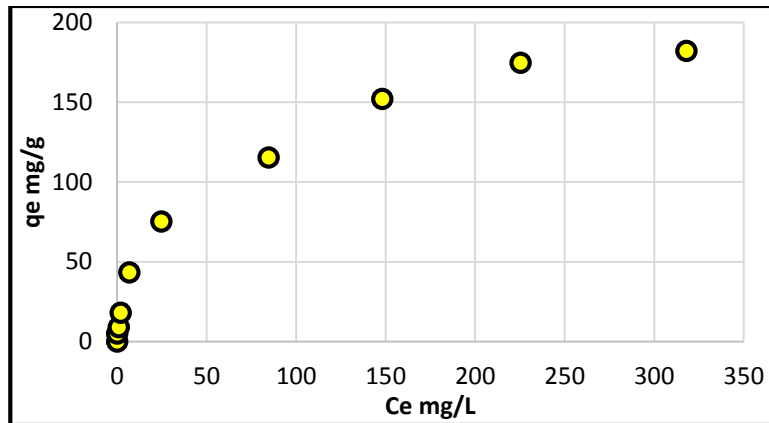
La teneur initiale en Diclofénac a été variée de 5 à 500 mg/L en fixant la masse de charbon et le temps d'agitation. Les résultats obtenus (tableau 9) ont montré qu'il y a une augmentation de la quantité de Diclofénac adsorbée par unité de masse de charbon de 4,92 mg/g à 182 mg/g. Cela est dû à l'augmentation du nombre des molécules de Diclofénac en solution. Cette augmentation de la capacité de rétention est accompagnée par une diminution du rendement d'élimination du polluant par l'échantillon PG700. Ce rendement est proche de 100% pour les faibles teneurs en Diclofénac et devient plus faible de l'ordre de 36,40 % pour 500 mg/L en Diclofénac. Ce résultat mène à confirmer que le traitement nécessite de plus fortes doses de l'adsorbant pour traiter des eaux fortement chargées en Diclofénac selon le tableau suivant :

**Tableau 9** : Conditions et résultats de l'essai de l'effet de la concentration initiale en DCF.

Temp (°C)	Dosage (g)	Temps (mins)	pH	Co (mg/L) DCF	m (g)	V (L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
25	1	180	5	0	0	0.1	<b>0</b>	<b>0</b>
24	1	180	5	5	0.1	0.1	<b>0.08</b>	<b>4.92</b>
25	1	180	5	10	0.1	0.1	<b>0.96</b>	<b>9.04</b>
25.8	1	180	5	20	0.1	0.1	<b>2.1</b>	<b>17.9</b>
26	1	180	5	50	0.1	0.1	<b>6.8</b>	<b>43.2</b>
24.9	1	180	5	100	0.1	0.1	<b>24.8</b>	<b>75.2</b>
27	1	180	5	200	0.1	0.1	<b>84.7</b>	<b>115.3</b>
26.6	1	180	5	300	0.1	0.1	<b>148.1</b>	<b>151.9</b>
25	1	180	5	400	0.1	0.1	<b>225.4</b>	<b>174.6</b>
26.1	1	180	5	500	0.1	0.1	<b>318</b>	<b>182</b>

### II.3.3.2 Isotherme d'adsorption

La détermination de la quantité de diclofénac adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), a permis de construire la courbe  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mg/L) à une température constante (environ 25°C). Cette courbe est établie en exploitant les résultats de la variation de la concentration initiale du polluant dans La figure 17 suivante :



**Figure 17 :** Isotherme expérimentale d'adsorption du DCF sur le biochar PG700.

A partir la figure 17 et selon la classification de *Giles et al (1974)*, l'isotherme obtenue correspond à l'isotherme de type **L** (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et caractérise une bonne affinité entre adsorbant et adsorbant.

### II.3.3.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

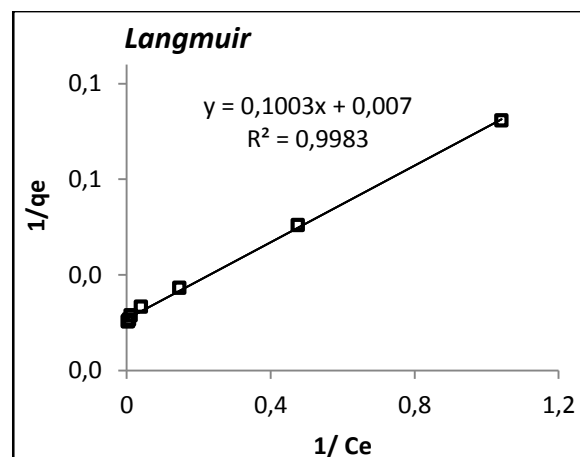
- **Modèle de Langmuir**

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par l'équation suivante (*Langmuir, 1918*).

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

Si la loi de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir une droite en traçant la courbe (1/qe) en fonction de (1/Ce). Ensuite, l'équation linéaire de cette courbe nous permet de déterminer qm , b et les valeurs des erreurs relatives à ce modèle.

La régression linéaire des données expérimentales suivant l'isotherme de Langmuir est présentée sur la figure 18. Le tableau 10 regroupe les paramètres calculés en utilisant ce modèle.



**Figure 18 :** Modélisation d'isotherme d'adsorption du DCF sur PG700 par l'équation de Langmuir

En se basant sur les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'adsorption du DCF suit la loi de Langmuir avec une bonne corrélation ( $R^2 \approx 1,0$ ). La capacité  $q_m$  calculée par l'équation de Langmuir est importante (égale à 142,86 mg/g). Ceci peut s'expliquer par l'homogénéité des sites d'adsorption sur la surface du charbon et par l'adsorption des molécules de DCF en monocouche. Les résultats du tableau 10 mettent en exergue que la valeur de  $R_L$  est comprise entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du DCF est favorable par le PG700.

**Tableau 10 :** Paramètres du modèle de Langmuir de l'adsorption de DCF par PG700.

Langmuir		$q_m$ expérimentale (mg/g)	$q_m$ calculée (mg/g)	b (l/mg)	$R_L$	$R^2$
DCF ( $C_0= 5$ à $500$ mg/l)	PG700 (1g/L)	182	142,86	0,07	0,027	0,998

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich décrit l'adsorption sur les surfaces hétérogènes du solide. Il est donné par (*Freundlich, 1906*) :

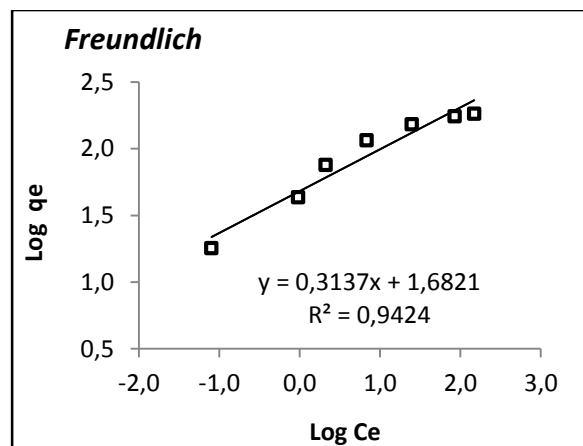
$$\log \frac{x}{m} = \log kf + \frac{1}{n} \log C_e$$

Avec,  $K_f$  : constante définit la capacité de l'adsorbant quand  $C$  est égal à 1.

$n$  : constante indique si l'adsorption est favorable lorsque (lorsque  $0 \leq n \leq 10$ ).

Les résultats obtenus sont représentés selon le modèle de Freundlich par la courbe :

$\log q_e = f(\log C_e)$  (figure 19), avec,  $1/n$  est la pente de la droite,  $\log kf$  est l'ordonnée à l'origine.



**Figure 19:** Modélisation d'isotherme d'adsorption du DCF sur PG700 par l'équation de Freundlich

Les résultats de la régression linéaire en utilisant le modèle de Freundlich montrent qu'il y a une légère divergence entre le modèle et les points expérimentaux. La valeur de  $R^2$  est faible comparativement à la valeur obtenue dans le cas de Langmuir. Cela signifie que le modèle de Freundlich n'est pas le modèle approprié pour représenter l'adsorption du DCF par le PG700

**Tableau 11:** Paramètres du modèle de Freundlich de l'adsorption de DCF par PG700.

Freundlich		n	kf	$R^2$
DCF ( $C_0= 5$ à $500$ mg/l)	PG700 (1g/L)	3,19	48,10	0,942

#### II.4 Conclusion

L'objectif de ce travail était de préparer un charbon efficace à partir des matériaux de faible coût et son application pour l'élimination du DCF en solutions synthétiques. Le matériau étudié est un biochar de peau de grenade préparé par pyrolyse à  $700$  °C (nommé PG700). Les résultats obtenus ont indiqué que l'adsorbant présente de bonnes caractéristiques structurales et texturales comparativement aux autres charbons commerciaux. La capacité d'adsorption du PG700 vis-à-vis des ions DCF est très importante et elle dépend de plusieurs paramètres réactionnels.

L'élimination du DCF par utilisation de biochar PG700 est lente (2 heures) avec un rendement d'élimination de  $56,55$  % pour une teneur initiale en DCF égale à  $200$  mg/l. Les meilleurs résultats de l'adsorption du DCF sur le PG700 ont été obtenus en milieu acide (pH 3, 4, 5). Le meilleur isotherme qui représente les données expérimentales de l'adsorption de DCF par le PG700 est le modèle de Langmuir.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Cette étude s'est inscrite dans le cadre globale de la recherche dans le domaine de traitement des eaux. En particulier l'optimisation du procédé d'adsorption pour l'élimination des contaminants indésirables à partir des eaux naturelle sou des eaux de rejets.

Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif principale d'étudier l'élimination du diclofénac par adsorption sur du biochar de peau de grenade soumis à une pyrolyse à 700°C (PG700). Afin d'atteindre cet objectif, le travail présenté dans ce mémoire a été scindé en deux parties distinctes.

Partie bibliographique. Cette étude porte dans un premier temps, des généralités sur les substances pharmaceutiques et leurs différentes propriétés en se focalisant sur le diclofénac ainsi que ses domaines d'utilisation, son origine et provenance dans les eaux et ses effets polluants et toxiques sur la santé de l'être humain et l'environnement. Les teneurs en diclofénac dépassant les normes dans les eaux naturelles ou de rejets nécessitent son élimination. Parmi les procédés existants on cite l'adsorption. Ce procédé a été décrit en second temps en détaillant tous ces aspects théoriques. En fin nous avons citons des généralités sur le charbon, les méthodes de préparation, les propriétés et les type de charbon qu'on peut trouver.

Partie expérimentale. Premièrement de présenter le protocole expérimental et le matériel utilisé pour la préparation et la caractérisation du biochar (PG700) et pour la réalisation des essais d'adsorption du diclofénac sur le biochar (PG700). Deuxièmement la présentation des essais expérimentaux d'adsorption du diclofénac sur le biochar (PG700) dans l'eau distillée. Ce travail a été réalisé en étudiant l'effet des différents paramètres réactionnels sur les mécanismes d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que :

- Le biochar (PG700) a de bonnes propriétés structurales et texturales, la capacité d'adsorption du PG700 vis-à-vis des ions DCF est très importante et elle dépend de plusieurs paramètres réactionnels.
- L'élimination du DCF par utilisation de biochar PG700 est lente (2 heures) avec un rendement d'élimination de 56,55 % pour une teneur initiale en DCF égale à 200 mg/l.
- Les meilleurs résultats de l'adsorption du DCF sur le PG700 ont été obtenus en

milieu acide (pH 3, 4, 5).

- L'isotherme d'adsorption du DCF sur le biochar PG700 est de type L et le modèle de Langmuir décrit parfaitement le phénomène.

A partir des résultats de ce travail on a conclu que le biochar PG700 est un adsorbant qui peut être utilisé dans le domaine de traitement des eaux suite à son très bon rendement d'élimination des ions de DCF, et que ce travail ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux en les exploitants dans le domaine d'épuration et de traitement des eaux.

### Suggestions

Vue les contraintes et les circonstances exceptionnelles de cette année 2020 à cause du Coronavirus (COVID 19), et les mesures préventives prises par l'Etat algérien pour la lutte contre cette pandémie, ce mémoire aurait pu être complété par les essais suivantes :

- Etude de la préparation du biochar obtenu par l'utilisation des peaux de grenade en utilisant différentes températures de pyrolyse.
- Etude de l'activation chimique du biochar utilisé.
- Réaliser une application du procédé sur des eaux naturelles polluées ou des eaux de rejets contenant le DCF en concentrations élevées.

## Références bibliographiques

- **Akou N. (2010).** Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaïa, mémoire de magister, département génie chimique université de Bejaïa
- **Al Mardi F.(2008).**Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Mémoire de doctorat, Université de Poitiers, pp34.
- **Andreozzi, R., Raffaele, M. and Nicklas 2003,** P.Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, 50 (2003), pages 1319-1330.
- **Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M.R.L., Germain P. (2001).** Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. J. African journal of science and technology, Vol 2, pp1-7.
- **Backhaus, T. Altenburger, R., Boedecjer, W., Faust, M., Scholze, M., Grimme, L.H. 2000.** Predictability of the toxicity of multiple mixture of dissimilarly acting chemicals to *Vibrio fischerii*. Environmental Toxicology and Chemistry 19:2348-2356.
- **Benaissa E (2012).** Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master en Chimie, Option Sciences Séparatives et Environnement, Université de Tlemcen
- **Benarima A., Kouadri M R. (2017),** Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs , Mémoire de master académique en Génie chimique, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie
- **Bouziane N. (2007).** Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de Constantine. Algérie.
- **Brooks et al. 2005 et Harries et al.1997 et Boxall, A.B.A., 2010.** Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Volume 202. Heslington, York: Springer, pp. 53-154. Cité par Monteiro, S.C. In D. M. Whitacre, ed. En ligne : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4419-1157-5>
- **Buntner, D. (2008).** Report of the limitations of conventional treatment processes of the most resistant PPs and new development. KNAPPE Project.
- **Buser et al 1998b, Stump et al 1999, Zwiener et al 2000, Metcalf et al.2003, Ashton et al 2004, Santos et al 2005 cité par Heberer, T., 2002a.** Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology letters, 131, pp.5-17.
- **C. W, Cheung, J.F, Porler, G. McKay,(2000)** « Elovich equation and modified second order equation for sorption of cadmium ions onto bone char ». J. Chem. Technol. Biotechnol. Vol 75, pp 963-970 .
- **C.COETSIER. 2009** «Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur: Occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination». Thèse de doctorat. p25

- **Cardot C.**, Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (2010).
- **Casellas, C. et al. 2010.** Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ». AFSSA. En ligne :
- **Colombani-Bosinco S (1997).** Elimination du chrome hexa valent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux, Thèse de Doctorat en chimie microbiol. Eau, Université de Pau et des pays de l'Adour.
- **COORS A., P.D. JONES, J.P. GIESY et H.T. RATTE (2004).** Assessing the elimination of estrogenic activity in advanced wastewater treatment with a reporter gene-based bioassay. *Water Sci. Technol.*, 50, 181-188.
- **Cossarutto L. (2000)**, équilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbon actifs, Thèse Doctorat de l'Université de METZ, France.
- **Crini G., Badot P. M., Crini N. M., Torri G. (2007).** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 1, pp50-56.
- **Debbaz A., Raache M N.(2017)**, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir d'un déchet agricole "Les tiges de palmiers dattier", Mémoire de master académique en Génie chimique, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie
- **Degremont E.G. (1996).** Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique: Application Au traitement des eaux : Etude Préliminaire, Thèse de Doctorat en chimie organique et macromoléculaire, Université des sciences et technologies de Lille, France .
- **Doll, T. E. and Frimmel, F. H 2003.** Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV- light. *Chemosphere*, 52 (2003), 1757-1769.
- **Everelt D.H. (1979).** Adsorption at the liquid/solid interface, *Colloid surface*, Vol. 3, chap2, The Chemical soc. London.
- **Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A.(2015)** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes), *J. Mater. Environ. Sci.* pp3295-3306
- **Fent, K. et al., 2006.** Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76, pp.122-59.
- **Garric, J. et Ferrari, B., 2005.** Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : *Revue des sciences de l'eau*, 18/3, pp.307-30.
- **Ghosh D., Bhattacharyya K.G (2002).** Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science*, Vol. 20, pp. 295–300.
- **Giles C .H, Smith D., A. Huitson A. (1974)** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms. I. Theoretical" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol47(3), pp 755-765

- **Hadj-Otmane Chahinez., Ouakouak Abdelkader., Youcef Leila., Hai Nguyen Tran.,** One-stage preparation of palm petiole-derived biochar: Characterization and application for adsorption of crystal violet dye in water. *Journal of Environmental Technology & Innovation*, 19 (2020), p100872.
- **Heberer T. Ocurrence,** fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (2002) (1-2), 5-17.
- **Ho Y S., Ng J.Y., Mckay G. (2000).** Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, N°29-2, pp189-232  
<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2909>  
[http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra\\_MedicamentsEauxMethodo\\_1\\_.pdf](http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra_MedicamentsEauxMethodo_1_.pdf)  
[http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra\\_MedicamentsEauxMethodo\\_1\\_.pdf](http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUX-Ra_MedicamentsEauxMethodo_1_.pdf)  
<http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/2909>
- **Huber et al 2003 cité par INERIS, 2011.** Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Diclofenac, 57 p. En ligne:
- **Huschek et al. 2004 ; Bound et al. 2006 cités par S. L FONTAN (2008).** Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. Thèse de doctorat. p79
- **Ibanez E.F. (2002).** Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat en Sciences. Institut de chimie, Université de Neuchâtel. Suisse.
- **Ines BOUAZIZ KARIME. (2014)** « Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique ». Thèse de doctorat. p 35-38.
- **J. P. Besse.2010** « Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eaux douces ». P17.
- **Jean-Marc chonbert, Marine coquery, besançon2011.**
- **Kim et al, Tanaka 2009 et Meité et al 2010, cité par Casellas, C. et al. 2010.** Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine : Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine ». AFSSA. En ligne :
- **Kirhensteine, I. et al., 2011.** Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance assessment: Diclofenac, European Commission (DG Environment Unit D1). En ligne:  
[http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework\\_directive/thematic\\_documents/priority\\_substances/supporting\\_substances/substance\\_impacts/diclofenacpdf/\\_EN\\_1.0\\_&a=d](http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/substance_impacts/diclofenacpdf/_EN_1.0_&a=d)
- **Kirhensteine, I. et al., 2011.** Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance assessment: Diclofenac, European Commission (DG Environment Unit D1). En ligne:  
[http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework\\_directive/thematic\\_documents/priority\\_substances/supporting\\_substances/substance\\_impacts/diclofenacpdf/\\_EN\\_1.0\\_&a=d](http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/substance_impacts/diclofenacpdf/_EN_1.0_&a=d)

- **KLOEPFER A., R. GNIRSS, M. JEKEL et T. REEMTSMA (2004)**. Occurrence of benzothiazoles in municipal wastewater and their fate in biological treatment. *Water Sci. Technol.*, 50(5) 203-208.
- **Koller E.**, Aide-mémoire Génie chimique. 3eme édition. Edition Dunod. Paris, (2009).
- **Kreuzinger et al. 2004 ; cités Par Fent, K. et al. 2006**. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76, pp.122-59.
- **Kümmerer, K., 2008a**. Strategies for Reducing the Input of Pharmaceuticals into the Environment. Chapter 25. In K. Kümmerer, ed. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. pp. 411 - 418.
- **L. THEBAULT. 1992**. La pollution de l'eau par les médicaments. Rennes, Ecole Nationale de la Santé publique.
- **L.F Delgado. 2009** "Bioréacteur à membranes contenant des médicaments anticancéreux: élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé". Thèse de doctorat. (Page 198)
- **Lagergren S., Svenska B.K. (1998)**. Zur theories der sogenann ten adsorption geloster stoffe, *Vetern skap sakad Handlingar*, N° 24-4, pp 1-39
- **Llinàs, A. et al. 2007**. Diclofenac solubility: independent determination of the intrinsic solubility of three crystal forms. *Journal of medicinal chemistry*, 50(5), pp.979–83.
- **Ouakouak A. (2017)**, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphate des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de doctorat en hydraulique urbaine et aménagement, Université Mohamed Khaider Biskra, Algérie.
- **P. LEPRAT. Mars 1999**. Caractéristiques et impacts des rejets liquides hospitaliers. *Techniques Hospitalières*. N° 634, 56-57
- **Prakash et al. 2003 et Green et al. 2004 ; cité par Taggart, M.A. et al. 2007**. Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines. *Environmental Pollution*, 147, pp.60-65.
- **Ramade F (2000)**. Dictionnaire encyclopédique des pollutions”, Editions Ediscience International, Paris, pp110
- **S. LARDY-FONTAN. 2008** « Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques ». Thèse de doctorat. p 79.
- **Schlüsener, M., Löffler, D. & Ternes, T. (2008)**. List of the relevant PPs. In *Projet Europé en KNAPPE, Deliverable D11*, 63 p. European Commission, 6th Framework Program.
- **Sekirifia M.L., (2013)**. Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat, Université d'Annaba. Algérie.
- **Serraye L, Souigat M A.(2017)**, Étude Comparative de la Capacité Adsorbant de Deux types

de Charbon Actif à Partir des Fibres de Palmier Dattier, , Mémoire de master académique en Génie chimique, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie

- **Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. (1985)**, reporting physisorption data for gas-solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry* ,57, 603- 609.
- **Slasli M.A. (2002)**. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Suisse.
- **Sumpter et Johnson, 2005 cité par S. L FONTAN (2008)**. « Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques ». Thèse de doctorat. p79
- **Sun L.M. et Meunier F. (2003)**. Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1, pp.1-16.
- **Taggart, M.A. et al. 2007**. Diclofenac disposition in Indian cow and goat with referenceto Gyps vulture population declines. *Environmental Pollution*, 147, pp.60-65.
- **TERNES T.A. (1998)**. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.*, 32, 3245-3260.
- **Ternes, T., Bonerz, M., et Schmidt, T. (2001)**. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 938, 175-185.1319-1330.
- **Ternes, T.A. et al. 2002**. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental science & technology*, 36, pp.3855–63.
- **Vieno et al 2007, cité par Pal, A. 2010**. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *The Science of the total environment*, 408, pp.6062-9.
- **Weber W J., Mc Ginley R. M., Katz L.E. (1991)**. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *J. Water. Research.*, Vol 25, 499-528
- **Yang, L.-H., Ying, G.-G., Su, H.-C., Stauber, J.L., Adams, M.S., Binet, M.T. 2009**. Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (5):1201-1208.
- **Zwiener et Firamel 2000 cité par INERIS, 2011**. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France Diclofenac, 57 p. En ligne :

**Résumé :**

Ce mémoire est dans le domaine de traitement des eaux et son objectif principale l'élimination du diclofénac par adsorption sur du biochar de peau de grenade soumis à une pyrolyse à 700°C (PG700). Cette étude porte dans un premier temps, des généralités sur les substances pharmaceutiques en se focalisant sur le diclofénac et des généralités sur l'adsorption et sur les charbons. Deuxièmement le protocole expérimental et la réalisation des essais de préparation, caractérisation du biochar (PG700) et d'adsorption du DCF sur le biochar (PG700) dans l'eau distillée, en étudiant l'effet des différents paramètres réactionnels sur les mécanismes d'adsorption, les résultats obtenus ont montré que :

La capacité d'adsorption du PG700 vis-à-vis des ions DCF est très importante et elle dépend de plusieurs paramètres réactionnels. L'élimination du DCF par utilisation de biochar PG700 est lente (2 heures) avec un rendement d'élimination de 56,55 % pour une teneur initiale en DCF égale à 200 mg/l. Les meilleurs résultats de l'adsorption du DCF sur le PG700 ont été obtenus en milieu acide (pH 3, 4, 5). Le meilleur isotherme qui représente les données expérimentales de l'adsorption de DCF par le PG700 est le modèle de Langmuir.

**Mots clés :** Adsorption, Diclofénac (DCF), biochar (PG700), cinétique, isotherme.

**الملخص:**

هذه المذكرة في مجال معالجة المياه وهدفها الرئيسي إزالة الديكلوفيناك عن طريق الامتزاز بواسطة الفحم النباتي لقشور الرمان (PG700) المتعرض للانحلال الحراري عند درجة مئوية 700°، تحتوي هذه الدراسة أولاً على معلومات عامة عن المواد الصيدلانية مع التركيز على الديكلوفيناك، عن عملية الامتزاز وعن الفحم، ثانياً البروتوكول التجريبي وأداء الاختبارات لتحضير وتوصيف الفحم النباتي (PG700) وامتصاص DCF على الفحم النباتي (PG700) في الماء المقطر، من خلال دراسة تأثير معاملات التفاعل المختلفة على آليات الامتزاز، أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن: قدرة الامتصاص لـ PG700 مقابل أيونات DCF تعتبر مهمة جداً وتعتمد على العديد من معاملات التفاعل، إزالة DCF باستخدام PG700 بطيئة (ساعتان) مع كفاءة إزالة بلغت 56.55% لتركيز 200 مغ/ل من DCF. كما تم الحصول على أفضل النتائج لامتصاص DCF بواسطة PG700 في وسط حمضي (pH = 3, 4, 5) وأفضل نموذج يمثل البيانات التجريبية لامتصاص DCF بواسطة PG700 هو نموذج Langmuir.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، ديكلوفيناك (DCF)، الفحم النباتي (PG700)، الحركية، الأيسوثرم.

**Abstract :**

This study is in the field of water treatment and its main objective is the elimination of diclofenac by adsorption on pomegranate skin biochar subjected to pyrolysis at 700°C (PG700). This study first covers general information on pharmaceutical substances, focusing on diclofenac and general information on adsorption and carbon. Secondly, the experimental protocol and the performance of the preparation tests, properties of biochar (PG700) and adsorption of DCF on biochar (PG700) in distilled water, by studying the effect of the various reaction parameters on the mechanisms of adsorption, the results obtained showed that:

The adsorption capacity of PG700 vis-à-vis DCF ions is very high and it depends on several reaction parameters. The elimination of DCF by using biochar PG700 is slow (2 hours) with an elimination yield of 56.55% for an initial DCF content of 200 mg / l. The best results from adsorption of DCF to PG700 were obtained in an acidic medium (pH 3, 4, 5). The best isotherm that represents the experimental data of the adsorption of DCF by PG700 is the Langmuir model.

**Keywords:** Adsorption, Diclofenac (DCF), biochar (PG700), kinetics, isotherm.