

Université Mohamed Khider-Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Réf :.....



جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat LMD en : Hydraulique
Spécialité (option) : Ressources en eau

**Valorisation des matériaux locaux pour
l'élimination des produits pharmaceutiques par
procédés physico-chimiques de traitement.**

Présentée par :
CHEBBI Meriem

Soutenue publiquement le : 03/06/2024

Devant le jury composé de :

Pr. GUERGAZI Saadia	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. OUNOKI Samira	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. MIMECHE Leila	MCA	Examineur	Université de Biskra
Dr. KHELILI Hinda	MCA	Examineur	Université de Sétif 1

Résumé

La présente étude visait à étudier à l'échelle du laboratoire l'élimination d'un antibiotique et d'un anti-inflammatoire stéroïdien, la "métronidazole" et le "prednisolone", des solutions synthétiques et à prétraiter des eaux usées d'un laboratoire d'analyses médicales, à l'aide d'un adsorbant préparé à base des cônes de pin. Pour atteindre cet objectif, quatre adsorbants ont été préparés à partir des cônes de pin et un autre charbon actif en poudre commercial. Les trois premiers biochars préparés ont subi une seule étape de pyrolyse à 500, 700 et 900 °C nommés PCB-500°C, PCB-700°C et PCB-900°C, respectivement, tandis que le quatrième adsorbant préparé a été activé avec de l'acide phosphorique puis soumis à une pyrolyse à 400°C (PhAC). La caractérisation par l'analyse infrarouge des adsorbants utilisés dans cette étude a montré que la surface chimique contient des groupes fonctionnels (C=O, C=C et C-O-C). L'analyse DRX a indiqué que leurs structures sont amorphes et bien aromatiques pour le PCB-900°C et le CAP. Les résultats de la BET ont montré que la surface spécifique augmente avec la température de pyrolyse et que l'imprégnation à l'acide phosphorique peut affecter la surface spécifique malgré la basse température de pyrolyse. Les résultats des tests d'adsorption obtenus ont clairement démontré que le PCB-900°C était plus performant que les autres adsorbants préparés, atteignant une efficacité de 98.56% (pour la métronidazole) et 99,10 % (pour le prednisolone) pendant un temps d'équilibre de 30 minutes. L'adsorption des deux produits pharmaceutiques est de nature chimique que physique pour le PCB-900°, PhAC et CAP vu que le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre décrit parfaitement les données expérimentales. Les capacités d'adsorption maximales de Langmuir obtenues par le meilleur adsorbant préparé (PCB-900°C) étaient 138,94 mg/g et de 35,99 mg/g pour la métronidazole et le prednisolone, respectivement. Il a été également démontré que le processus d'adsorption n'a pas été affecté par les variations du pH du milieu, ce qui veut dire que les interactions électrostatiques n'ont pas un effet major dans le processus d'adsorption. Les mécanismes d'interaction π - π , le remplissage des pores et les interactions hydrophobiques semblent être les mécanismes les plus prédominants pour l'adsorption des deux produits pharmaceutiques sur le PCB-900°C. L'adsorption de prednisolone en présence de métronidazole est antagonisme, due à la nature compétitive des deux produits pharmaceutiques sur la surface du PCB-900°C. D'après l'étude thermodynamique, l'adsorption de métronidazole et de prednisolone était spontanée et de caractère endothermique. La réutilisation du PCB-900°C a été testée sur 8 cycles pour la métronidazole et de 4 cycles pour le prednisolone. Les résultats de la dégradation de la matière organique dans les eaux usées de laboratoire ont montré une efficacité pour l'abatement de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la turbidité. Par conséquent, le biochar dérivé des cônes de pin peut constituer un adsorbant prometteur pour l'élimination de métronidazole et de prednisolone des solutions aqueuses.

Mots clé : Adsorption, Métronidazole, Prednisolone, Biochar, Biochar modifié

Abstract

The present study aimed to investigate the laboratory-scale removal of an antibiotic and a steroidal anti-inflammatory, "metronidazole" and "prednisolone", from synthetic solutions and to pre-treat wastewater from a medical analysis laboratory, using an adsorbent derived from pine cones. To achieve this objective, four adsorbents were prepared from pine cones and another commercial powdered activated carbon. The first three prepared biochars underwent a single pyrolysis step at 500, 700 and 900°C named PCB-500°C, PCB-700°C and PCB-900°C, respectively, while the fourth prepared adsorbent was activated with phosphoric acid and then subjected to pyrolysis at 400°C (PhAC). Infrared characterization of the adsorbents used in this study showed that the chemical surface contains several functional groups (C=O, C=C and C-O-C). DRX analysis indicated that their structures are amorphous and although aromatic for PCB-900°C and CAP. BET results showed that specific surface area increased with pyrolysis temperature, and that phosphoric acid impregnation can affect specific surface area despite the low pyrolysis temperature. The results of adsorption tests clearly demonstrated that PCB-900°C outperformed the other prepared adsorbents, achieving 98.56% and 99.10% efficiency in the removal of metronidazole and prednisolone within an equilibrium time of 30 minutes, respectively. Adsorption of the two pharmaceuticals is chemical rather than physical in nature for PCB-900°C, PhAC and CAP as the pseudo-second-order kinetics model perfectly describes the experimental data. The maximum Langmuir adsorption capacities obtained with the prepared adsorbent (PCB-900°C) were 138.94 mg/g and 35.99 mg/g for metronidazole and prednisolone, respectively. The adsorption process was not affected by pH medium variations; thus, the electrostatic interaction did not have a major effect on adsorption process. The π - π interaction mechanism, pore-filling and hydrophobic interactions were considered the predominant adsorption mechanisms for both pharmaceuticals adsorption on PCB-900°C. Adsorption of prednisolone in the presence of metronidazole is antagonistic, due to the competitive nature of the pharmaceuticals on the PCB-900°C surface. According to the thermodynamic study, metronidazole and prednisolone adsorption were spontaneous and of endothermic character. The reuse of PCB-900°C was tested over 8 cycles for metronidazole and 4 cycles for prednisolone. The results of organic matter degradation in laboratory wastewaters showed efficiency in reducing chemical oxygen demand (COD) and turbidity levels. Therefore, pine cone-derived biochar may be considered a promising adsorbent for the removal of metronidazole and prednisolone from aqueous solutions.

Key words: Adsorption, Metronidazole, Prednisolone, Biochar, Modified Biochar

ملخص

تهدف الدراسة الحالية إلى التحقق على المستوى المخبري من إزالة مضاد حيوي ومضاد الالتهاب الستيرويدي، "ميترونيدازول" و"بريدنيزولون"، من المحاليل المائية، ومعالجة مياه الصرف الصحي من مختبر التحليل الطبي، وذلك باستخدام مادة ماصة محضرة من بقايا ثمار الصنوبر. ولتحقيق هذا الهدف، تم تحضير أربعة مواد ممتزة من ثمار الصنوبر واستعمال مسحوق تجاري آخر من الكربون المنشط. خضعت العينات الثلاثة الأولى المحضرة لمرحلة حرق حراري واحدة عند 500، 700 و 900 درجة مئوية وسميت $PCB-500^{\circ}C$ ، $PCB-700^{\circ}C$ و $PCB-700^{\circ}C$ ، على التوالي، في حين تم تنشيط المادة الممتزة الرابعة المحضرة بحمض الفوسفوريك ثم تعريضها للحرق الحراري عند 400 درجة مئوية (PhAC). أظهر تحليل الأشعة تحت الحمراء للمواد الممتزة المستخدمة في هذه الدراسة أن السطح الكيميائي يحتوي على عدة مجموعات الوظيفية ($C=O$ ، $C=C$ و $CO-C$). كما أشار تحليل XRD إلى أن هيكلها غير متبلورة وذات بنية حلقيّة خاصة $PCB-900^{\circ}C$ وCAP. أظهرت نتائج BET أن مساحة السطح المحددة تزداد مع درجة حرارة الحرق وكذلك النشرية بحمض الفوسفوريك يمكن أن يؤثر على سطح معين على الرغم من انخفاض درجة حرارة الحرق. أظهرت نتائج تجارب الامتزاز التي تم الحصول عليها بوضوح أن مردود $PCB-900^{\circ}C$ أفضل من المواد الممتزة المحضرة الأخرى، حيث وصل مردود الإزالة إلى 98.56% و 99.10% في إزالة الميترونيدازول والبريدنيزولون على التوالي في زمن توازن قدر ب 30 دقيقة. إن امتزاز المنتجين الصيدلانيين ذو طبيعة كيميائية على $PCB-900^{\circ}C$ ، PhAC و CAP نظرًا لأن نموذج الحركة الشبيه بالدرجة الثانية (Pseudo-deuxième-ordre) يصف البيانات التجريبية بشكل مثالي. الحد الأقصى لقدرات الامتزاز (Langmuir) التي تم الحصول عليها بواسطة أفضل الممتزات ($PCB-900^{\circ}C$) كانت 138.94 مغ / غ و 35.99 مغ / غ للميترونيدازول والبريدنيزولون، على التوالي. لم تتأثر عملية الامتزاز بالتغيرات في الرقم الهيدروجيني للوسط وبالتالي التفاعلات الكهروستاتيكية ليس لها تأثير أساسي في عملية الامتزاز. تم اختيار آلية التفاعل $\pi-\pi$ وآلية ملء المسام والتفاعلات الكارهة للماء كآليات سائدة لامتصاص المواد الصيدلانية على $PCB-900^{\circ}C$. يعد امتصاص البريدنيزولون في وجود ميترونيدازول أمرًا مضادًا، وذلك بسبب الطبيعة التنافسية للمستحضرات الصيدلانية على سطح $PCB-900^{\circ}C$. وفقا للدراسة الديناميكية الحرارية، فإن امتزاز الميترونيدازول والبريدنيزولون كان تلقائيا وماص للحرارة. أظهرت محاولات إعادة استخدام $PCB-900^{\circ}C$ على مدى 8 دورات للميترونيدازول و4 دورات للبريدنيزولون. أوضحت نتائج إزالة المواد العضوية في مياه الصرف الصحي المخبرية فعالية في تقليل كمية (DCO) ومستويات العكارة. لذلك، قد يكون الفحم الحيوي المشتق من ثمار الصنوبر مادة ممتزة واحدة لإزالة الميترونيدازول والبريدنيزولون من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، ميترونيدازول، بريدنيزولون، الفحم الحيوي، الفحم الحيوي المعدل

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse, *OUNOKI Samira*, Professeur à l'université de Biskra, dont l'expertise, le soutien constant et les conseils éclairés ont été cruciaux tout au long de cette recherche. Sa passion, sa gentillesse et son engagement envers l'excellence académique ont été une source d'inspiration et ont grandement contribué à la qualité de cette thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Madame GURGAZI Saadia, Professeur à l'université de Biskra, Madame MIMECHE Leila, maitre de conférence A, à l'université de Biskra ainsi qu'à Madame KHELILI Hinda, maitre de conférence A à l'université de Sétif 1, de l'honneur qu'elles m'ont fait en donnant leur accord d'être examinateurs de cette thèse, ainsi que pour leur acceptation d'apporter un complément à ce travail par leurs observations et leur expériences.

Je suis très reconnaissante envers Madame YUCEF Leila, Professeur à l'université de Biskra, pour les nombreux encouragements qu'elle m'a prodigués et pour sa perspective variée qui ont enrichi cette recherche.

Je remercie encore une fois madame GUERGAZI Saadia, la directrice du Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS), à l'Université Mohamed Khider-Biskra, pour sa disponibilité pour fournir les conditions appropriées et les ressources nécessaires pour mener à bien les travaux expérimentaux de cette recherche.

J'adresse mes vifs remerciements à madame SAHLI Amane et son équipe, Docteur au Centre de Recherche Nucléaire de Draria-Algérie, pour leur aide à la réalisation de la caractérisation des adsorbants.

Je tiens à remercier Pr. AMRANE Abdeltif, Professeur à l'Université de Rennes1 et membre de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés du laboratoire Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226 – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes / Université de Rennes 1), de m'avoir accueilli pendant mon stage de courte durée et pour toutes ses conseils et ses orientations.

Je remercie également HABBADDINE Toufaha et son équipe de la pharmacie, notamment madame BOUTA Saida et BOUTA Soumia, pour m'avoir ramené les échantillons d'eaux usées d'analyse médicale.

Mes sincères remerciements vont également à mes collègues de laboratoire et à mes camarades de promotion, dont le partage d'idées, les discussions stimulantes et le soutien mutuel ont créé un environnement de recherche dynamique et positif.

Cette thèse était un voyage intellectuel passionnant, et chacune de ces personnes a joué un rôle crucial dans sa réalisation. Merci à tous d'avoir contribué à la concrétisation de ce projet de recherche.

Dédicace

À mes parents,

ABA Anissa et CHEBBI Amor, Pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et les sacrifices qu'ils ont consentis pour que je puisse poursuivre mes rêves. Vos encouragements constants ont été ma source d'inspiration et de force tout au long de ce parcours académique.

À mes frères et ma sœur,

Norddin, Mounir, Lezhar et Razika. Votre soutien moral a été une boussole précieuse dans les moments difficiles. Sans oublier mes petits neveux : Aryam, Djawed, Asil et Sifou

À mes amis,

Merci pour les éclats de rire partagés, les moments de détente bien mérités et les discussions inspirantes. Merci de m'avoir rappelé l'importance de l'équilibre dans la vie

À mes enseignants,

Pour leur guidance, leur expertise et leur passion pour la recherche. Votre influence a façonné ma compréhension du monde académique et m'a poussé à atteindre l'excellence

À tous ceux qui ont croisé ma route

Merci pour les encouragements, les conseils et les moments partagés. Cette thèse est le fruit d'un effort collectif, et je suis reconnaissante envers chacun d'entre vous.

CHEBBI Meriem

Sommaire

RESUME	1
REMERCIEMENTS	
DEDICACE	
SOMMAIRE	
LISTE DACRONYMES ET D'ABREVIATIONS	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
CHAPITRE I : RESIDUS MEDICAMENTEUX EN MILIEU AQUEUX : PROVENANCE, OCCURRENCE, ET EFFETS NEFASTES	4
1.1. Introduction.....	4
1.2. Problématique des résidus médicamenteux	4
1.3. Consommation des produits pharmaceutiques.....	5
1.3.1. À l'échelle mondiale	5
1.3.2. En Algérie	6
1.4. L'origine des résidus médicamenteux dans l'environnement.....	7
Les sources diffuses	7
Les sources ponctuelles.....	8
1.5. Les techniques de traitement des rejets pharmaceutiques.....	10
1.5.1. Les procédés biologiques	10
1.5.2. Les procédés membranaires	11
1.5.3. Les procédés physicochimiques	11
1.6. Présences des produits pharmaceutiques dans la matrice aquatique	12
1.6.1. Eaux de surface	13
1.6.2. Eaux souterraines	13
1.6.3. Les eaux potables	13
1.6.4. Eaux usées :	14
1.7. Effets des résidus des médicaments sur l'environnement.....	15
1.8. Les médicaments sélectionnés pour cette étude.....	17
1.8.1. La métronidazole.....	17
1.8.2. Le prednisolone	18
1.9. Conclusion	19
CHAPITRE 2 : ETAT D'ART DE LA TECHNIQUE D'ADSORPTION DANS LE DOMAINE DE TRAITEMENT DES EAUX.....	20
2.1. Introduction.....	21
2.2. Définition du procédé d'adsorption	21
2.3. Types d'adsorption.....	22
2.4. Facteurs influençant l'adsorption	22
2.5. Régression linéaire et non linéaire de la modélisation.....	23

2.6. Cinétique d'adsorption.....	24
2.6.1. Définition	24
2.6.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	25
2.7. Equilibre d'adsorption	27
2.7.1. Les isothermes d'adsorption.....	27
2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	28
2.8. Etude Thermodynamique de l'adsorption.....	32
2.9. Régénération d'adsorbant pour une éventuelle réutilisation.....	33
2.10. Les mécanismes d'adsorption des matières organiques.....	34
2.10.1. Remplissage des pores	34
2.10.2. Interactions électrostatiques	34
2.10.3. Interactions entre donneur et accepteur d'électrons (π - π interactions).....	35
2.10.4. Interactions entre donneur et accepteur d'électrons (n - π interactions).....	35
2.10.5. Interaction hydrophobe.....	35
2.10.6. Interaction par liaison hydrogène	35
2.11. Les biochars pour la dégradation des matières organiques.....	36
2.11.1. Définition du biochar	36
2.11.2. Modification du biochar	37
2.12. Synthèse des travaux d'adsorption des polluants testés (métronidazole et prednisolone).....	39
2.13. Conclusion	40
PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE.....	42
CHAPITRE 1 : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	42
1.1. Introduction.....	41
1.2. Préparation des adsorbants.....	41
1.2.1. Biochar	41
1.2.2. Charbon actif	42
1.2.3. Caractérisation des adsorbants	43
1.3. Essais d'adsorption	46
1.3.1. Préparation des solutions.....	46
1.3.2. Description des essais d'adsorptions et préparation des solutions mères	47
1.3.3. Réutilisation et la régénération des adsorbants	49
1.3.4. Dosage des polluants	49
1.3.5. Régressions des modèles de la cinétique et des isothermes	51
1.3.6 Rejet pharmaceutique	51
1.3.7. Mesure de la DCO par la méthode d'oxydoréduction.....	53
1.4 Conclusion	53
CHAPITRE2 : CARACTERISATION DES ADSORBANTS PREPARES	55
2.1. Introduction.....	54
2.2. Caractérisation des adsorbants préparés	54
2.2.1. La texture.....	54
2.2.2. La surface chimique	57
2.2.3. La structure.....	59

2.2.4. La morphologie des adsorbants	60
2.2.5. Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{PZC})	61
2.3. Caractérisation du charbon actif en poudre commercial.....	62
2.4. Conclusion	63
CHAPITRE 3 : ADSORPTION DE METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE EN SYSTEME	
INDIVIDUEL.....	64
3.1. Introduction.....	64
3.2. Etude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur charbon actif commercial. 64	
3.3. Etude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur des biochars préparés à base des pommes de pin.....	67
3.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption	67
3.3.2. Effet du pH	70
3.3.3. Effet de la dose de l'adsorbant	71
3.3.4. Effet de la vitesse d'agitation	72
3.3.5. Effet de la teneur initiale en polluant et étude des isothermes d'adsorption.....	73
3.3.6. Effet de la température (Etude thermodynamique)	75
3.3.7. Réutilisation et la régénération de PCB-900°C.....	78
3.4. Etude de l'adsorption pour le charbon actif préparé (PhAC)	79
3.5. Etude des mécanismes d'adsorption	82
3.6. Comparaison entre les adsorbants	86
3.7. Conclusion	87
CHAPITRE 4 : RETENTION DE METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE EN SYSTEME COMPLEXE	
.....	88
4.1. Introduction.....	88
4.2. Système binaire	88
4.3. Système complexe (les eaux d'un rejet)	91
4.3.1. Situation de la pharmacie	91
4.3.2. Equipements de la pharmacie générant les rejets liquides	92
4.3.3. Traitement par le PCB-900°C	93
4.4. La morphologie de PCB-900°C après l'adsorption	96
4.5. Conclusion	97
CONCLUSION GENERALE.....	98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	102
TRAVAUX REALISES DANS LE CADRE DE LA THESE	116
1. Les communications nationales et internationales.....	116
2. Les publications internationales :.....	119

Liste des acronymes et abréviations

Liste des acronymes et abréviations

Abreviation	Signification
LARHYSS	Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
MET	Métronidazole
PRE	Prednisolone
[MET]₀	Concentration initiale de métronidazole
[PRE]₀	Concentration initiale de prednisolone
pH	Potentiel d'Hydrogène
PCB-500°C	Pine cones biochar préparé à 500°C (biochar préparé à base des cônes de pin à 500°C)
PCB-700°C	Pine cones biochar préparé à 700°C (biochar préparé à base des cônes de pin à 700°C)
PCB-900°C	Pine cones biochar préparé à 900°C (biochar préparé à base des cônes de pin à 900°C)
PhAC	Phosphoric activated carbon (Charbon actif à l'acide phosphorique)
CAP	Charbon Actif en poudre commercial
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Energy Dispersive X-ray (Rayon X à dispersion d'énergie)
BET :	Méthode Brunauer-Emmett-Teller
pH_{pzc}	pH du point de charge nulle
S_{BET}	Surface BET
S_{Micro}	Surface des Micropores
S_{Ext}	Surface extérieure
R(%)	Rendement d'élimination du polluant en %
χ^2	chi carré obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
R²	Coefficient de détermination, obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
Origine2018	Logiciel utilisé pour le traçage des courbes et pour l'adéquation des modèles empiriques aux points expérimentaux
q_e	Quantité de l'élément adsorbé à l'équilibre par mg de l'adsorbant
q_t	Quantité de l'élément adsorbé au temps t par mg de l'adsorbant
Q_{max,i}	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir de l'élément i (mg/g)
C₀	Concentration initiale de l'élément mesuré
C_t	Concentration au temps t de l'élément mesuré
q_{e,calc}	Quantité calculée de l'adsorption du polluant par gramme de l'adsorbant, obtenue à partir du modèle après l'utilisation d'Origine2018
q_{e,exp}	Quantité du polluant adsorbée à l'équilibre par gramme de l'adsorbant, obtenue expérimentalement
PFO	Pseudo-First-Order (Modèle du Pseudo-premier ordre)
PSO	Pseudo-Second Order (Modèle du Pseudo-second ordre)
T	Température
R	Rendement d'élimination

Liste des figures

Liste des figures

FIGURE I.1. EVOLUTION DE LA CONSOMMATION NATIONALE DE MEDICAMENTS (EN MILLIARDS DE DOLLARS), ADAPTE A PARTIR DES DONNEES DE NACERA AND BRAHIM (2017).	6
FIGURE I.1.2. DEVELOPPEMENT DES POPULATIONS ALGERIENNES DE 1992 A 2012, ADAPTE A PARTIR DES DONNEES DE NACERA AND BRAHIM (2017).	6
FIGURE I.1.3. SCHEMA REPRESENTATIF DE DEMARCHE DES DECHETS HOSPITALIER DE L'ETABLISSEMENT A L'ENVIRONNEMENT (KHAN ET AL., 2021).	8
FIGURE I.1.4. L'ADSORPTION COMME UNE MEILLEURE SOLUTION POUR LA DEGRADATION DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES (RASHID ET AL., 2021).	12
FIGURE I.1.5. PRESENCE DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES DANS L'EAU DU ROBINET ET LES EAUX DE SURFACE (KERMIA ET AL., 2016).	14
FIGURE I.2.1. QUELQUES TERMES DE BASE UTILISES DANS LA TECHNOLOGIE DE L'ADSORPTION (WORCH, 2021).	22
FIGURE I.2.2. SCHEMA DE LA DIFFUSION ET DE L'ADSORPTION DANS UN MILIEU POREUX (HU ET AL., 2022)	25
FIGURE I.2.3. CLASSIFICATION DES ISOTHERME D'ADSORPTION SELON SELON L'UICPA (UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUEE)	28
FIGURE I.2.4. LES PRINCIPAUX MECANISMES POUR LA DEGRADATION DES MATIERES ORGANIQUES (QIU ET AL., 2022).	36
FIGURE I.2.5. METHODES DE MODIFICATION DU BIOCHAR (WANG AND WANG, 2019).	39
FIGURE II.1.1. FOUR A MOUFLE DAIHAN SCIENTIFIC.	42
FIGURE II.1.2. SCHEMA PRESENTATIF DE LA METHODE DE PREPARATION DES ADSORBANTS.	43
FIGURE II.1.3. DIFFRACTOMETRE BRUKER D8 ADVANCE + (CRAPCI BISKRA).	44
FIGURE II.1.4. SPECTROMETRE INFRAROUGE AGILENT CARY 630.	45
FIGURE II.1.5. UN PH METRE	46
FIGURE II.1.6.(A) SPECTRE D'ABSORBANCE POUR LE METRONIDAZOLE (B) SPECTRE D'ABSORBANCE POUR LE PREDNISOLONE.	50
FIGURE II.1.7. SPECTROPHOTOMETRE PHOTOLAB [*] 7600 UV-VIS.	50
FIGURE II.1.8. REACTEUR DE DCO WTW CR	53
FIGURE II.2.1. LES ISOTHERME D'ADSORPTION-DESORPTION DE N ₂ A 77 K (A) DE PCB-500°C, (B) DE PCB-700°C, (C) DE PCB-900°C, (D) DE PHAC.	55
FIGURE II.2.2. DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES (A) DE PCB-500°C, (B) DE PCB-700°C, (C) DE PCB-900°C, (D) DE PHAC	57
FIGURE II.2.3. SPECTRES FTIR DES ADSORBANTS PREPARES.	59
FIGURE II.2.4. LA DIFFRACTION DES RAYONS X DES ADSORBANTS PREPARES.	60
FIGURE II.2.5. IMAGE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET LES RESULTATS DE L'EDX DU (A) PCB-900°C (B) DU PHAC.	61
FIGURE II.2.6. LE PH _{PZC} DE PCB-900°C ET DE PHAC.	61
FIGURE II.2.7. (A) LA DIFFRACTION DES RAYONS X (B) LE SPECTRE FTIR DU CHARBON ACTIVE EN POUDDRE COMMERCIAL.	62
FIGURE II.2.8. (A) L'ISOTHERME D'ADSORPTION-DESORPTION DE N ₂ A 77 K (B) LE PH _{PZC} DU CHARBON ACTIF EN POUDDRE COMMERCIAL.	63

FIGURE II.3.1. (A) LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE MET ET DE PRD SUR LE CAP, (B) EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION SUR L'ADSORPTION DE MET ET DE PRD, (C) L'EFFET DU pH DE MILIEU SUR LE RENDEMENT DE DEGRADATION DE MET ET DE PRD, (D) VARIATION DU RENDEMENT D'ADSORPTION DE MET ET DE PRD EN FONCTION DE LA DOSE DE CAP.....	65
FIGURE II.3.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LA METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE SUR LE CAP (ADSORBANT = 1 G/L, METRONIDAZOLE = 10-400 MG/L, PREDNISOLONE = 10-80 MG/L, TEMPS DE CONTACT = 20 ET 15 MIN, T = 25 C).	66
FIGURE II.3.3. LES RENDEMENTS D'ELIMINATION DE LA METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE POUR LES TROIS BIOCHARS (PCB-500°C, PCB-700°C ET PCB-900°C), pH=5.41, [ADSORBANT]=1G/L, [POLLUANT]=20 MG/L ET T=20°C.	68
FIGURE II.3.4. (A) AJUSTEMENT NON LINEAIRE DES MODELES CINETIQUES (PFO ET PSO), (B) AJUSTEMENT LINEAIRE DU MODELE CINETIQUE (DIFFUSION INTRA-PARTICULAIRE) AUX DONNEES EXPERIMENTALES. (DOSE DE PCB-900°C = 1 G/L, [METRONIDAZOLE]₀ = 20 MG/L, T = 25 °	69
FIGURE II.3.5.(A) AJUSTEMENT NON LINEAIRE DES MODELES CINETIQUES (PFO ET PSO), (B) AJUSTEMENT LINEAIRE DU MODELE CINETIQUE (DIFFUSION INTRA-PARTICULAIRE) AUX DONNEES EXPERIMENTALES. (DOSE DE PCB-900°C = 1 G/L, [PREDNISOLONE]₀ = 20 MG/L, T = 25 °C).	69
FIGURE II.3.6. VARIATION DES RENDEMENTS DE DEGRADATION DE LA METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE EN FONCTION DU pH DE MILIEU. ([PCB-900°C] = 1G/L [POLLUANT] =20MG/L ET T=25°C)	71
FIGURE II.3.7. VARIATION DES RENDEMENTS DE DEGRADATION DE LA METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE EN FONCTION DE LA TENEUR EN PCB-900°C. (pH = 5.41, V = 1000 TR/MIN, [POLLUANT] =20MG/L ET T=20°C)	72
FIGURE II.3.8. LA VARIATION DES RENDEMENTS D'ELIMINATION DE METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE EN FONCTION DE LA VITESSE D'AGITATION, pH=5.41, [ADSORBANT]=1G/L, [POLLUANT]=20 MG/L ET T=20°C.....	73
FIGURE II.3.9. ISOTHERMES D'ADSORPTION DU METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE SUR LE PCB-900 C (ADSORBANT = 1 G/L, METRONIDAZOLE = 10-400 MG/L, PREDNISOLONE = 10-80 MG/L, TEMPS DE CONTACT = 30 MIN, T = 25 C).....	75
FIGURE II.3.10. (A) AJUSTEMENT DE L'ISOTHERME NON LINEAIRE DE LANGMUIR DES POINTS EXPERIMENTAUX DE MET A DIFFERENTES TEMPERATURES, (B) LES PARAMETRE DE LA THERMODYNAMIQUE POUR LE MET . ([PCB-900°C] = 1G/L, [METRONIDAZOLE]₀ =10 - 400 MG/L, TEMPS DE CONTACT = 30 MIN, T° = 298-323	77
FIGURE II.3.11. (A) AJUSTEMENT DE L'ISOTHERME NON LINEAIRE DE LANGMUIR DES POINTS EXPERIMENTAUX DE PRD A DIFFERENTES TEMPERATURES, (B) LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES POUR LE PRD. ([PCB-900°C] = 1G/L, [PREDNISOLONE]₀ =10 - 400 MG/L, TEMPS DE CONTACT = 30 MIN, T° = 298-323.	78
FIGURE II.3.12. CAPACITE D'ADSORPTION DE METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE SUR LE PCB-900°C AU COURS DES CYCLES DE REUTILISATION ET DE REGENERATION.	79
FIGURE II.3.13. (A) LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE MET ET PRD SUR LE PHAC. (B) EFFET DE LA VITESSE D'AGITATION SUR L'ADSORPTION MET ET DE PRD. (C) L'EFFET DU pH DE MILIEU SUR LE RENDEMENT DE DEGRADATION DE MET ET DE PRD, (D) VARIATION DU RENDEMENT D'ADSORPTION DE MET ET DE PRD EN FONCTION DE LA DOSE DE PHAC	81

FIGURE II.3.14. ISOTHERMES D'ADSORPTION DU MET ET DE PRD SUR LE PHAC (ADSORBANT = 1 G/L, METRONIDAZOLE = 10-400 MG/L, PREDNISOLONE = 10-80 MG/L, TEMPS DE CONTACT = 60 ET 30 MIN POUR MET ET PRD, T = 25 C).....	82
FIGURE II.3.15. LES MECANISMES DOMINANTES PROPOSES POUR L'ADSORPTION DE METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE SUR LE PCB-900°C.....	85
FIGURE II.3.16. LES MECANISMES PROPOSES POUR L'ADSORPTION DE METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE SUR LE CAP.	86
FIGURE II.3.17. SCHEMA COMPARATIF ENTRE LES ADSORBANTS.	87
FIGURE II.4.1. LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE SUR LE PCB-900°C DANS LE SYSTEME BINAIRE ([PCB-900°C] = 1G/L, V = 1000 TR/MIN, [METRONIDAZOLE] = [PREDNISOLONE] = 20 MG/L, T = 25°C, PH = 7.69)	89
FIGURE II.4.2. ISOTHERME DE LANGMUIR ETENDUE POUR L'ADSORPTION SUR LE PCB-900°C LE PREDNISOLONE AU PRESENCE DE METRONIDAZOLE ([PCB-900°C] = 1G/L, V = 1000 TR/MIN, [METRONIDAZOLE] = 20 MG/L, [PREDNISOLONE] = 5-80 MG/L, T = 25°C, PH = 5,41)	90
FIGURE II.4.3. SITUATION GEOGRAPHIQUE DE LA PHARMACIE (GOOGLE MAPS)	91
FIGURE II.4.4. L'APPAREIL MEDONIC	92
FIGURE II.4.5. L'APPAREIL KENZA240TX.....	92
FIGURE II.4.6. L'APPAREIL KENZA MAX BIOCHEMISTRY	92
FIGURE II.4.7. L'APPAREIL VIDAS	92
FIGURE II.4.8. L'APPAREIL LIFITRONIQUE	93
FIGURE II.4.9. CINETIQUE D'ADSORPTION DE LA FRACTION POLLUANTE DU REJET PAR LE PCB-900°C. ([PCB-900°C] = 1G/L, V _{ECH} = 50 ML, V = 1000 TR/MIN, T = 25°C, PH = 7.69).....	94
FIGURE II.4.10. VARIATION DE LA DCO ET DE LA TURBIDITE EN FONCTION DE LA DOSE DE PCB-900°C. (TEMPS = 60 MIN, T = 25°C, V = 1000 TR/MIN, PH = 7.69).....	95
FIGURE II.4.11. LES ECHANTILLONS APRES TRAITEMENT AVEC DIFFERENTES DOSES DE PCB-900°C.	95
FIGURE II.4.12. IMAGES SEM DU PCB-900°C APRES ADSORPTION (A) DE PREDNISOLONE (B) PRETRAITEMENT DE REJET.....	96

Liste des tableaux

Liste des tableaux

TABLEAU I.1.1. UTILISATION EN TONNES DES MEDICAMENTS VETERINAIRES EN EUROPE EN 2004 (KOOLS ET AL., 2008).....	5
TABLEAU I.1.2. PRESENCE DE CERTAIN PRODUITS PHARMACEUTIQUES DANS LES INFLUENTS ET DES EFFLUENTS DES STATIONS D'EPURATION ALGERIENNES (KERMIA ET AL., 2016).....	15
TABLEAU I.1.3. PRESENCE DES BACTERIES RESISTANTES AUX ANTIBIOTIQUES EN ALGERIE.....	15
TABLEAU I.2.1. RETENTION DE LA METRONIDAZOLE SUR DIVERS ADSORBANTS.....	40
TABLEAU I.2.2. ADSORPTION DE PREDNISOLONE SUR DIFFERENTS ADSORBANTS.....	40
TABLEAU II.1.1. LES CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DU METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE (DIAZ-BLANCAS ET AL., 2018; LENG ET AL., 2023; NISHIWAKI ET AL., 2009)	47
TABLEAU II.1.2. LES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DES TESTS D'ADSORPTION	48
TABLEAU II.1.3. LES CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DU REJET PHARMACEUTIQUE (OJAR, 2006)	52
TABLEAU II.2.1. PROPRIETES TEXTURALE DES ADSORBANTS PREPARES.....	56
TABLEAU II.3.1. PARAMETRES DES MODELES DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE LA METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE SUR LE CAP.....	66
TABLEAU II.3.2. LES PARAMETRES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	67
TABLEAU II.3.3. PARAMETRES DES MODELES DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE LA METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE	70
TABLEAU II.3.4. PARAMETRES DES MODELES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE LA METRONIDAZOLE ET DE PREDNISOLONE	75
TABLEAU II.3.5. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DE L'ADSORPTION DU MET ET DE PRD SUR LE PCB-900°C ([PCB-900°C] = 1 g/L, [MET] ₀ = 10 - 400 mg/L, [PRD] ₀ = 5 - 80 mg/L TEMPS DE CONTACT = 30 MIN).....	78
TABLEAU II.3.6. PARAMETRES DES MODELES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE MET ET DE PRD.....	82
TABLEAU II.4.1 LES RESULTATS DE L'AJUSTEMENT DES POINTS EXPERIMENTALES AU MODELE DE LANGMUIR ETENDUE.....	90

Introduction générale

Introduction Générale

L'eau est notre aliment le plus précieux. Malgré sa disponibilité sur notre planète, l'eau de bonne qualité se fait de plus en plus rare en raison de la pollution qui ne cesse d'accroître. La pollution de l'eau représente un problème environnemental majeur qui impacte la qualité et la disponibilité des ressources hydriques essentielles à la vie sur terre. Au fil des décennies, l'accroissement démographique et le développement industriel ont engendré une augmentation significative des contaminants dans les cours d'eau, les lacs, les rivières et les océans. Ces polluants proviennent de diverses sources telles que les rejets industriels, les eaux usées domestiques, l'agriculture intensive et les déversements accidentels. La pollution par les résidus de médicaments dans les milieux aquatiques est particulièrement préoccupante en raison de leur nature récalcitrante et de leur libération continue et croissante (Kümmerer, 2009). Une utilisation de divers médicaments et désinfectants a été constatée à l'échelle mondiale, et une fois libérées dans l'environnement, ces substances pourraient altérer les écosystèmes aquatiques et terrestres en raison de l'accroissement soudain des déchets pharmaceutiques dans les matrices environnementales (Stipaničev et al., 2023).

De nombreuses études ont signalé que les stations d'épuration des eaux usées ne parviennent pas à éliminer intégralement les produits pharmaceutiques en raison de leur composition complexe, de leur toxicité microbienne et de leur faible biodégradabilité (Ghazal et al., 2022; Guo et al., 2017; Li and Yang, 2018). Des résidus pharmaceutiques ont été identifiés dans diverses sources d'eau, notamment les eaux de surface, les eaux souterraines et les rejets des stations d'épuration, pouvant éventuellement réintégrer dans le corps humain (Izadi et al., 2020; Mheidli et al., 2022). Cela implique que des procédés de traitement complémentaires sont indispensables pour éliminer les résidus de ces composés. Néanmoins, la méthode d'adsorption est considérée comme l'une des méthodes de traitement des eaux la plus simple, flexible, opérationnelle, résistante aux substances nuisibles et économiquement viable (Rashid et al., 2021). Divers chercheurs, tels que Essandoh et al. (2015), Décima et al. (2021), Ounoki et al. (2020), Maged et al. (2021), Ndoun et al. (2021), et (Patel et al., 2022), ont étudié la dégradation des produits pharmaceutiques par le biais des techniques d'adsorption. L'utilisation des déchets agricoles dans le traitement de l'eau comporte deux avantages majeurs. D'une part, elle permet d'éliminer les déchets agricoles et de contribuer en développement durable en transformant ces résidus en matériaux adsorbants écologiques. D'autre part, cette pratique aide à la réduction des polluants présents dans l'environnement

aquatique en renforçant ainsi les efforts de préservation de la qualité de l'eau. Bien que les déchets agricoles n'aient aucune valeur économique, leur transformation en biochars est un moyen efficace de fournir un adsorbant à faible coût (Al-Gheethi et al., 2022). Plusieurs investigations ont confirmé que l'exploitation des déchets agricoles se révèle efficace dans la création de divers adsorbants pour éliminer différentes formes de pollution (Azzam et al., 2022; Baccar et al., 2012; Farzaneh et al., 2022; Limousy et al., 2017; Nourmoradi et al., 2018). Parmi les déchets agricoles générés en Algérie, les cônes de pin ont été fréquemment employés dans la fabrication de charbon actif destiné au traitement de l'eau, du fait que cette espèce prédomine dans les zones boisées du pays (Bentouati et al., 2005; Kaya, 2022). Le pin d'Alep couvre 35 % de l'ensemble de la forêt algérienne, avec une superficie de 800 000 ha (Mezali, 2003). Il est considéré l'espèce qui occupe la première place dans la surface boisée algérienne (Bentouati et al., 2005). L'idée de cette étude réside dans la valorisation des cônes de pin pour la décontamination des eaux chargées en produits pharmaceutiques, notamment la métronidazole et le prednisolone.

Dans ce cadre de recherche, cette étude vise à examiner la faisabilité de l'application de quatre biochars préparés à partir de cônes de pin collectés dans la région de Bouzina-Batna, au sein du laboratoire LARHYSS-Université de Biskra. Les conditions de préparation des biochars seront variées, en plus d'utiliser un charbon actif commercial, en tant qu'adsorbants, pour dégrader deux produits pharmaceutiques choisis comme modèles dans un système individuel. Par la suite, l'objectif est de sélectionner le meilleur adsorbant préparé pour son utilisation dans l'élimination des produits pharmaceutiques, tant dans un système binaire de solutions synthétiques que dans le prétraitement des eaux de rejet issues d'un laboratoire d'analyses médicales.

Le présent manuscrit sera structuré en deux parties, chacune subdivisée en plusieurs chapitres. La première partie de ce travail comprend deux chapitres qui constituent une synthèse bibliographique sur la problématique des résidus médicamenteux et sur le procédé d'adsorption. Le premier chapitre concernera la présence des produits pharmaceutiques dans la matrice aquatique, leur provenance et leurs effets néfastes sur l'écosystème, ainsi qu'aux principaux procédés de traitement appliqués dans la dégradation de tels polluants émergents. Tandis que le deuxième chapitre donnera une idée générale sur le procédé d'adsorption, les notions de base de l'adsorption, les types d'adsorption, les équations de modélisation de la cinétique et des isothermes, les différents mécanismes d'adsorption des polluants organiques sur les biochars, ainsi que les principales méthodes de modification des biochars. De plus, une

revue bibliographique sur les travaux d'adsorption réalisés pour les deux produits pharmaceutiques sera incluse

La deuxième partie sera décomposée en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, des matériels, des protocoles, des méthodes de dosage et des conditions opérationnelles seront présentés tout en précisent les caractéristiques des deux produits pharmaceutiques sélectionnés. Le deuxième chapitre consistera à présenter une étude approfondie sur les caractéristiques des adsorbants, comprenant une analyse de FTIR, DRX, MEB et BET. Ensuite, le troisième chapitre inclura les résultats des essais d'adsorption des deux produits pharmaceutiques en solutions synthétiques en système individuel sur les différents adsorbants utilisés, avec exposition des différents mécanismes mis en jeu dans le processus. Enfin, le quatrième chapitre présentera les résultats obtenus en systèmes binaires en solutions synthétiques et en eaux de rejet obtenues d'un laboratoire d'analyse médicale en utilisant le meilleur adsorbant préparé.

Partie I : Partie bibliographique

Chapitre I : Résidus médicamenteux en milieu aqueux : provenance, occurrence, et effets néfastes

1.1. Introduction

Les médicaments occupent une place clé dans le système de santé publique aux niveaux national et international. Malgré leurs bienfaits biologiques pour soulager la douleur et sauver des vies, ils sont considérés comme une source de danger et de pollution pour la vie aquatique et l'environnement d'ordre général. De ce fait, la question de la consommation, du devenir et des modes de dégradation des médicaments reste au cœur des préoccupations, avec une volonté forte de réduire et de contrôler la consommation de ces produits qui provoquent par la suite des perturbations dans l'écosystème. L'objectif principal de ce chapitre consiste à la présentation d'un état d'art de la consommation des médicaments, la provenance des substances médicamenteuses, l'occurrence des produits pharmaceutiques dans la matrice aquatique, ainsi que les effets néfastes engendrés par ces produits.

1.2. Problématique des résidus médicamenteux

Au cours des dernières décennies, la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement est connue sous le nom de contaminants émergents. Ces substances peuvent pénétrer dans l'environnement aquatique par différentes sources, sous forme de composés d'origine, de métabolites ou d'une combinaison des deux (Kermia et al., 2016). Environ 10 % des produits pharmaceutiques présentent un risque pour l'environnement en fonction de l'indice de solubilité des produits. Les plus préoccupants sont les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les hormones, et les antalgiques. Les stations d'épuration (STEP) ne sont en général pas équipées techniquement pour éliminer ces micropolluants, qui finissent dans l'environnement et perturbent la vie aquatique même en faibles concentrations, de l'ordre de ng/l (Fram and Belitz, 2011). A l'heure actuelle, des études scientifiques dénoncent les effets néfastes des médicaments sur l'environnement. Bien que les traces des produits pharmaceutiques soient présentes dans les sols à des concentrations très faibles, leur accumulation à long terme peut entraîner des problèmes écologiques et environnementaux, tels que des risques de contamination des eaux souterraines et les eaux de surfaces et un déséquilibre du système écologique du sol et de la production agricole. L'application de boues d'épuration ou les déchets d'élevages dans l'épandage des sols et/ou l'irrigation par les effluents traités peut causer la présence des traces des contaminants émergents dans les sols. Le devenir et le transport des produits pharmaceutiques actifs dans le sol sont liés à la fois à leurs propriétés physicochimiques et aux caractéristiques des sols. Le ruissellement, l'infiltration des eaux dans le sol sont des facteurs qui renforcent les préoccupations

environnementales en cas de pluie et d'irrigation. Les produits pharmaceutiques peuvent être retenus dans les couches superficielles du sol et s'infiltrés dans les couches plus profondes où ils interagissent avec les communautés microbiennes du sol, se biodégradent et sont absorbés par les plantes/végétaux (Nguyen et al., 2023).

1.3. Consommation des produits pharmaceutiques

1.3.1. À l'échelle mondiale

Les pays industrialisés sont considérés les plus gros consommateurs des produits pharmaceutiques. L'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon représentent environ 80% du marché mondiale des médicaments. Les médicaments les plus vendus en chiffre d'affaire sont ceux concernant l'appareil cardio-vasculaire et le système nerveux central, l'appareil digestif, les maladies respiratoires et enfin les anti-infectieux. La somme totale dépasse les 375 milliards US \$ (Dirany, 2010).

Les médicaments destinés à la consommation vétérinaire forment une grande partie des médicaments utilisés. Kools et al. (2008) ont rapportés que des tonnes des antibiotiques, antiparasitaires et des hormones ont été consommés annuellement pour différents objectifs, le **Tableau I.1.1** présente la consommation de certaines classes thérapeutiques dans certains pays européens durant l'année 2004.

Tableau I.1.1. Utilisation en tonnes des médicaments vétérinaires en Europe en 2004 (Kools et al., 2008).

PAYS	Antibiotiques (tonnes)	Antiparasitaires (tonnes)	Hormones (tonnes)
Danemark	11	0.24	0.03
Finlande	13.3	1.8	0
France	1179	28.5	0.7
Allemagne	668.8	46.3	0.67
Suède	16.1	3.86	0.28
Royaume Uni	453	11.3	0.3
Hollande	414	10.84	0.48

1.3.2. En Algérie

Le marché pharmaceutique algérien est considéré comme le troisième marché africain, et il se caractérise par la prédominance des produits importés par rapport à la production nationale. Les besoins thérapeutiques et médicaux ont considérablement évolué en raison : de l'émergence de maladies liées au vieillissement de la population, des progrès techniques, du développement de nouveaux traitements et de l'augmentation de l'offre de soins dans les structures publiques et privées. D'après la **Figure I.1.1**, la consommation des produits pharmaceutiques présentent une augmentation pour chaque année, elle a augmenté de 89 % entre 1992 à 2012. Cette augmentation est due principalement à l'augmentation dans le nombre de populations, le nombre des habitants dans 2012 étaient de 37.90 millions d'habitants, par contre dans 1992 étaient de 26.27 millions d'habitants (**Figure I.1.2**) (Nacera and Brahim, 2017).

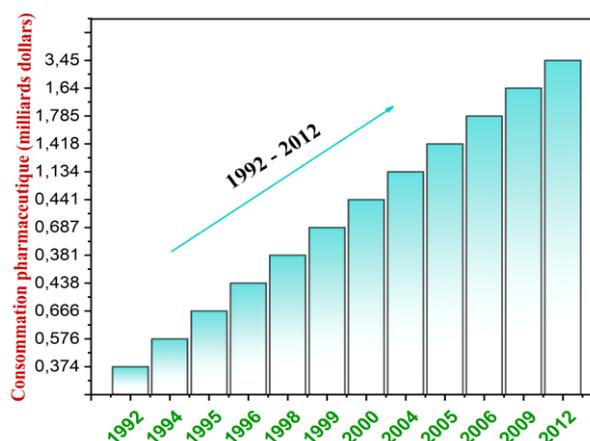


Figure I.1.1. Evolution de la consommation nationale de médicaments (en milliards de dollars), adapté à partir des données de Nacera and Brahim (2017).

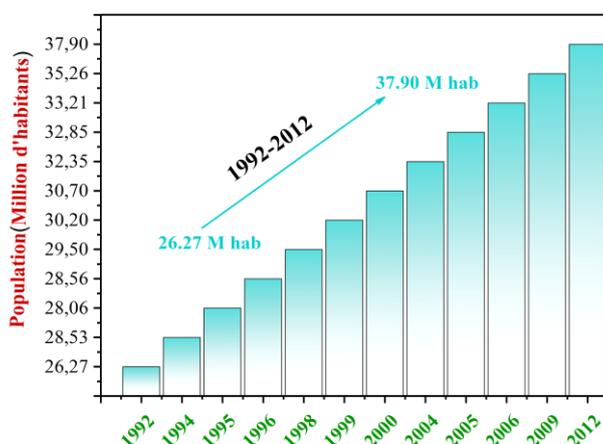


Figure I.1.2. Développement des populations algériennes de 1992 à 2012, adapté à partir des données de Nacera and Brahim (2017).

Cette consommation est cohérente avec les déchets pharmaceutiques présents dans l'environnement ; plus la consommation est importante plus leur résidu (sous sa forme initiale ou sous forme de métabolites) est considérable. Le devenir des résidus de ces produits est fortement lié à la structure chimique de ces produits, le pH du milieu, la formation des ligands (des complexes), la présence de bactéries et aussi à la photo dégradation.

1.4. L'origine des résidus médicamenteux dans l'environnement

1.4.1. Les sources diffuses

Les sources diffuses constituent les sources principales des produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques sur tout le plan géographique, elles concernent les traitements ambulatoires des populations humaines et animales en générale. La présence et la concentration de ces médicaments dans les eaux et dans l'environnement varient en fonction de degré de métabolisation des médicaments émergés, et par la voie de leur élimination dans les points de rejets. En effet, la dispersion des médicaments inutilisés et périmés présente un facteur important dans l'introduction de médicaments dans l'environnement. Le non-respect du traitement par les malades, conditionnement non adapté au traitement prescrit, décès d'un patient après renouvellement de son traitement ou l'arrêt d'un traitement en raison d'effets indésirables ; sont des raisons conduisant à l'augmentation des médicaments (Antri-Bouzar, 2017).

Une enquête a été effectuée par Althagafi et al. (2022) sur un échantillon de la population d'Arabie Saoudite de 1100 participants répondue sur un questionnaire dans le contexte des médicaments non utilisés. L'étude a révélé que 49,1 % des participants conservaient les médicaments à la maison et 79,5 % des participants utilisaient les ordures ménagères comme une méthode d'élimination. Bashaar et al. (2017) ont montré dans leur recherche que 83,4 % des personnes interrogées (le totale 301) dans la région de Kabul- Afghanistan achetaient des médicaments sur ordonnance, tandis que 14,6 % achetaient des médicaments en vente libre. Ils ont également indiqué que la majorité (95,3%) des personnes interrogées conservait les médicaments à la maison et que 77,7% des personnes interrogées ont jeté les médicaments périmés dans les ordures ménagères. Une autre étude présentée par Insani et al. (2020) a signalé que 82,1% de l'ensemble de 497 personnes Indonésien jetaient les médicaments non utilisés dans les ordures ménagères. La majorité des personnes ne savaient pas que des pratiques innocentes pouvaient nuire à l'environnement et à la santé publique. Par conséquent, les stations sont incapables d'éliminer ces contaminants organiques en raison de leurs caractères émergents non biodégradables. L'efficacité de traitement varie généralement entre

12,5 % et 100 %. Une fois traitées, ces eaux sont rejetées directement dans le milieu récepteur (Balakrishna et al., 2017).

1.4.2. Les sources ponctuelles

Les sources ponctuelles forment les origines d'émissions les plus concentrées mais limitées sur le plan géographique. La **Figure I.1.3** expose les diverses voies de provenance des produits pharmaceutiques à l'environnement.

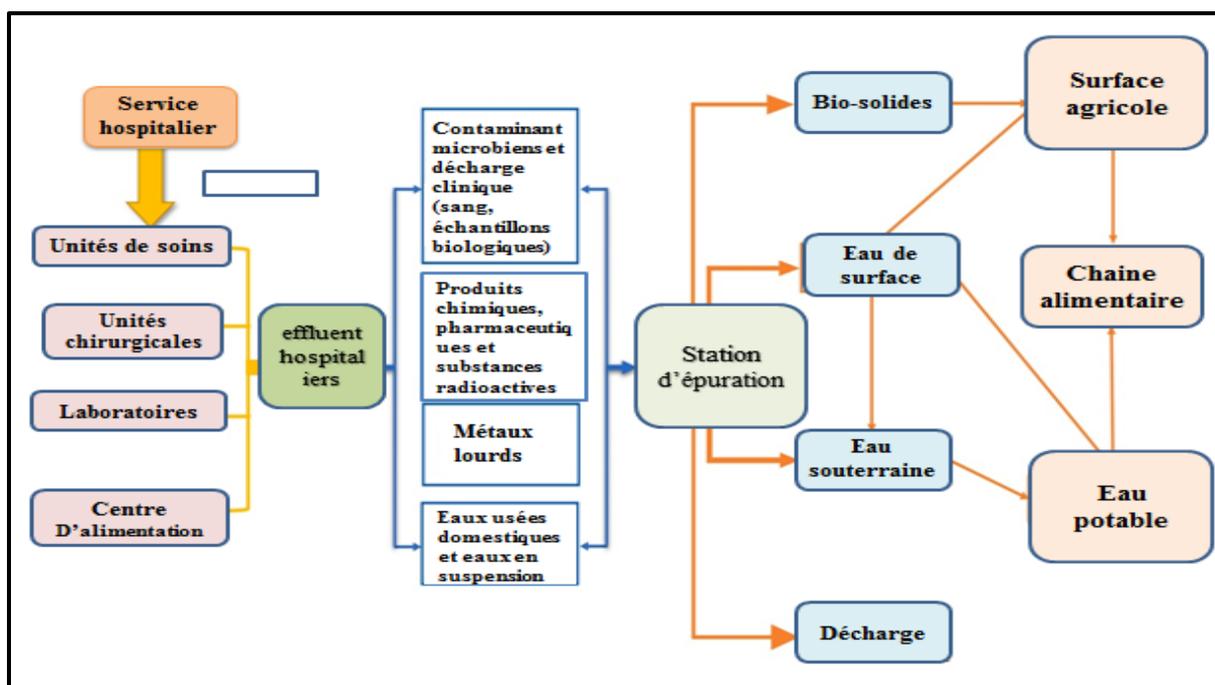


Figure I.1.3. Schéma représentatif de démarche des déchets hospitalier de l'établissement à l'environnement (Khan et al., 2021).

1.4.1. Les industries pharmaceutiques et chimiques

L'industrie pharmaceutique et chimique sont destinées à la fabrication des substances chimiques. Ces types d'industrie génèrent des effluents contenant des concentrations les plus élevées de composés pharmaceutiques actifs ainsi qu'une grande variété des mélanges complexes de produits chimiques, intermédiaires, de solvants, d'acides, d'alcalins et de nombreux additifs spécifiques à l'industrie. Puisque ces effluents ne sont pas traités de manière adéquate, ils deviennent une source dangereuse pour l'environnement en entraînant des effets néfastes sur la vie aquatique et la santé humaine, tels que la pollution de l'eau, les bactéries pathogènes et l'écotoxicités (Karungamy et al., 2022). Dans l'étude menée par Hernández-Tenorio (2023), les effluents d'eaux usées des usines de fabrication d'antibiotiques

et d'anti-inflammatoires sont les plus surveillés au monde. Les données recueillies et les tests de toxicité ont montré que les produits pharmaceutiques sont quantifiés à des concentrations allant de 0,002 à 1328 mg/l, ce qui pose des effets toxiques sur les organismes aquatiques tels que le stress oxydatif, la génotoxicité, la cytotoxicité et des transformations morphologiques.

Donc, un prétraitement approprié de ce type d'effluent a été recommandé pour éliminer les matières néfastes qui peuvent affecter à la fois le milieu récepteur et les ouvrage de transport des eaux résultants. [Tahraoui et al. \(2023\)](#) ont montré par leur recherche qu'un prétraitement d'un rejet d'une filière du groupe S Vidal situé à Médea par le processus de coagulation-floculation au sulfate de cuivre (CuSO₄) et au chlorure ferrique (FeCl₃) a pu éliminer une grande partie des matières non biodégradables.

1.4.2. Les établissements de soins et les hôpitaux

La pollution médicamenteuse des eaux dans les établissements de soins provient en grande partie du grand nombre de patients sous traitement, ce qui entraîne la libération de rejets contenant des concentrations élevées de substances médicamenteuses. Ces substances se retrouvent généralement dans les systèmes d'assainissement des eaux usées de ces établissements. On peut distinguer deux sources principales de cette pollution : la première source est directe et implique les professionnels de la santé lors de la préparation, de l'administration ou de l'utilisation des médicaments. La deuxième source de pollution est indirecte et découle des excréctions des patients qui sont sous traitement. [Al-Maadheed et al. \(2019\)](#) ont étudié la présence de sept antibiotiques (pénicilline, amoxicilline, ciprofloxacine, tétracycline, érythromycine, métronidazole and clavulanique acide) dans les effluents et les influents de deux stations d'épuration et dans les eaux usées hospitalières. Les résultats acquis ont indiqué que les concentrations de ces antibiotiques étaient plus élevés dans les eaux usées hospitalières que dans les effluents et les influents notamment la métronidazole et le ciprofloxacine avec des concentrations de 5,46 µg/L et de 1,99 µg/L, respectivement. Ils ont également noté que les stations d'épuration ne peuvent pas éliminer les traces de ces effluents définitivement, à titre d'exemple le rendement d'élimination de métronidazole est de l'ordre de 57.4%, Tétracycline (19.2%), Amoxicilline (46.3%). Une recherche récente menée par [Vaudreuil et al. \(2022\)](#) a mis en évidence que les analgésiques sont les composés les plus fréquemment détectés dans les effluents hospitaliers ; l'Ibuprofène étant détecté dans 100 % des échantillons prélevé, la caféine était également présent dans tous les échantillons analysés et présentait la concentration la plus élevée (670 000 ng/L) parmi ces contaminants.

1.4.3. Les médicaments à usage vétérinaire

Les médicaments destinés à l'usage vétérinaire sont également une source de pollution environnementale. Ils se dispersent de deux manières principales : directement, par leur utilisation dans l'élevage des animaux et l'aquaculture, ou indirectement, lorsque les déchets animaux sont utilisés dans l'épandage des terres agricoles. En médecine vétérinaire, trois catégories de médicaments sont couramment utilisées dans les exploitations industrielles : les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones. Ces médicaments garantissent une bonne protection de la santé et assurent le développement de l'élevage intensif. Les antibiotiques et les hormones sont en réalité considérés comme promoteurs de croissance. En conséquence, leur usage est très répandu dans les élevages intensifs (Haguenoer 1, 2010). Charuaud et al. (2019) ont montré par leur recherche effectuée dans la zone de Bretagne-France, qu'au moins un résidu pharmaceutique vétérinaire a été quantifié dans 32 % des échantillons des eaux de surface. 17 résidus pharmaceutique vétérinaire différentes ont été quantifiées tels que des antibiotiques, des antiparasitaires et des anti-inflammatoires. Les niveaux de concentration variaient entre 5 ng/L et 2946 ng/L. D'autres résidus ont été détectés dans 20 % des échantillons d'eau du robinet.

1.5. Les techniques de traitement des rejets pharmaceutiques

1.5.1. Les procédés biologiques

Les technologies de traitement biologique pour l'élimination des produits pharmaceutiques présentent certaines limites. Ces procédés ne sont pas spécifiquement conçus pour éliminer les produits pharmaceutiques. En outre, les systèmes biologiques ne parviennent pas toujours à éliminer complètement les produits pharmaceutiques, ce qui entraîne leur rejet dans les eaux. Le traitement des eaux usées pharmaceutiques générées par les industries et les centres de soins de santé présente des défis supplémentaires, et avec le changement climatique peut également affecter les performances des stations d'épuration et la survie des agents pathogènes. Dans l'ensemble, bien que ces dernières décennies, de nombreux chercheurs ont exploré l'efficacité des bioréacteurs à membrane (Brice et al., 2023; Gulamhussein et al., 2023) dans le traitement de la pollution des antibiotiques et ils ont montré que les bioréacteurs à membrane sont opérationnel dans le traitement de la pollution par les antibiotiques, certains défis et limitations doivent être relevés pour un traitement plus efficace et plus performant (Rashid et al., 2021). Bianchi et al. (2020), Huan Wang et al. (2021) et Liu et al. (2023) ont montré que les stations d'épuration menées par une base biologique de traitement ne sont pas

capable d'éliminer parfaitement les produits pharmaceutiques qui ont été systématiquement détectés dans les effluents traités contenant des concentrations considérables des produits pharmaceutiques. Par conséquent, une toxicité des organismes non ciblés et de l'environnement aquatique a été développée. Dans l'ensemble, les résultats suggèrent qu'il est urgent d'améliorer les technologies de traitement des eaux usées pour l'élimination simultanée de différentes classes des médicaments.

1.5.2. Les procédés membranaires

Les techniques membranaires utilisent des membranes de nature organique ou inorganiques afin de séparer l'eau de particules solubles telles que les métaux, les macromolécules, et les produits organiques. Elles produisent des eaux de haute qualité. On peut distinguer les procédés membranaires fonctionnant à faible pression (l'ultrafiltration) et les techniques membranaires fonctionnant à forte pression (l'osmose inverse et la nanofiltration). Cependant, le colmatage des membranes à des concentrations élevées et les coûts de l'entretien, ainsi que la difficulté de gérer les volumes de boues générés avec une élimination partielle des matières organiques, ont mis en doute la fiabilité de ces procédés (Rashid et al., 2021).

1.5.3. Les procédés physicochimiques

Les procédés physicochimiques de traitement des eaux englobent un certain nombre de techniques telles que la coagulation-floculation, la précipitation chimique, les échanges d'ions et l'adsorption. Cependant, les procédés d'oxydation avancée sont considérés des méthodes de dépollution efficaces, écologiques et non sélectives. Ils sont basés sur la génération des radicaux puisant OH^\bullet qui vont oxyder les polluants organiques. Parmi les méthodes d'oxydation avancées, on peut citer l'ozonation, l'oxydation photo-catalytique, l'oxydation fenton, l'oxydation catalytique à l'air humide, l'oxydation électrochimique, et l'oxydation avancée basés sur les radicaux sulfatés. Les mécanismes de dégradation des produits pharmaceutiques par le radical OH^\bullet impliquent plusieurs voies par transfert d'atomes d'hydrogène, transfert d'électrons et par l'addition (Luo et al., 2018; Ma et al., 2021). Plusieurs études ont montré que les méthodes d'oxydations avancées sont des techniques très efficaces et écologiques pour la dégradation des produits pharmaceutiques (Anjali and Shanthakumar, 2022; Dao et al., 2020; Sbardella et al., 2020). Toutefois, récemment, diverses études ont indiqué que certaines technologies d'oxydation avancées génèrent des sous-produits d'oxydation qui peuvent être mutagènes (Anjali and Shanthakumar, 2022; Kharel et al., 2020; Kharel et al., 2021; Pohl et al., 2019).

Afin de remédier les effets indésirables de l'oxydation avancée, l'adsorption apparaît comme l'une des méthodes la plus simple, la plus flexible, la plus opérationnelle, la plus insensible aux matières nocives, et la plus économiquement réalisable pour le traitement des eaux (usées ou naturelles) (**Figure I.1.4**). Il s'agit d'une méthode de séparation par laquelle les contaminants se lient aux surfaces externes et internes d'un matériau solide appelé adsorbant. De nombreux adsorbants naturels ou synthétisés ont été rapportés dans la littérature, comme les matériaux naturels, les sous-produits et déchets industriels et agricoles, et la biomasse. Le choix de l'adsorbant pour éliminer les contaminants dépend principalement de la concentration et de la nature du polluant présent dans l'eau, de la capacité d'adsorption et de l'efficacité de l'adsorbant ([Rashid et al., 2021](#)).

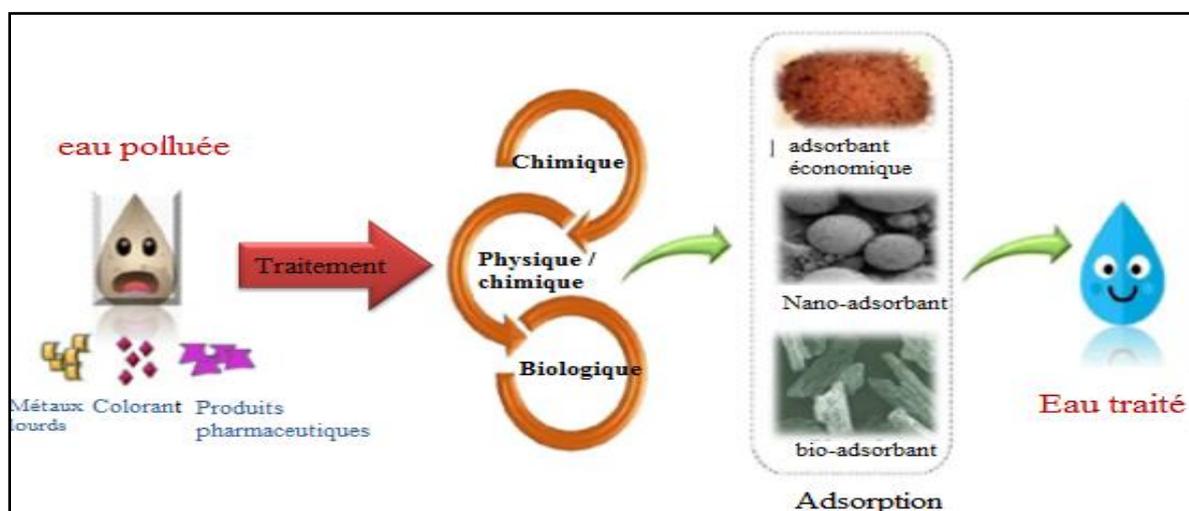


Figure I.1.4. L'adsorption comme une meilleure solution pour la dégradation des produits pharmaceutiques ([Rashid et al., 2021](#)).

1.6. Présences des produits pharmaceutiques dans la matrice aquatique

Plus d'une centaine de molécules de diverses classes pharmaceutiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des antibiotiques, des antiépileptiques, des bêtabloquants, des Hypocholestérolémiants, des agents de contraste, des hormones, des antidépresseurs et anxiolytiques, ont été détectés dans des différents compartiments environnementaux. La première étude mise en évidence de la présence des produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique est l'étude de [Hignite \(1977\)](#). Les concentrations identifiées étaient 28.79 mg/L d'acide salicylique et 7.09 mg/L d'acide clofibrique dans les eaux de la station d'épuration de « Big Blue River » à Kansas City dans le Missouri en Etats Unis.

1.6.1. Eaux de surface

La présence des produits pharmaceutiques dans les eaux de surface est démontrée par diverses études, mais avec des concentrations plus faibles par rapport à leur concentration dans les eaux usées car les stations d'épuration permettent de réduire une grande partie de ces produits. De très fortes concentrations de ciprofloxacine (jusqu'à 6,5 mg/L), de cétirizine (jusqu'à 1,2 mg/L), de norfloxacine (jusqu'à 0,52 mg/L) et d'énoxacine (jusqu'à 0,16 mg/L) ont été détectées dans deux lacs dans la région de d'Hyderabad, en Inde (Jerker Fick, 2010). Les eaux de surface Algériennes sont également contaminées par les résidus des produits médicamenteux. Kermia et al. (2016) ont indiqué que des concentrations non négligeables ont été identifiées, des anti-inflammatoires dans les eaux de surface avec des concentrations allant de 72,9 ng/L pour le diclofénac à 228,3 ng/L pour le naphte et 228,3 ng/L pour le naproxène.

1.6.2. Eaux souterraines

L'existence des résidus médicamenteux dans les eaux souterraines est un vrai danger vu que ces eaux sont destinées directement à la consommation humaine avec une simple chloration. Leurs concentrations sont très faibles par rapport à celles dans les eaux de surface et les effluents des stations d'épuration, elles sont estimées de l'ordre de quelques ng/l. Jerker Fick (2010) a effectué des analyses par chromatographie liquide sur des échantillons d'eau prélevés des puits de six villages dans d'Hyderabad, en Inde. Les résultats ont montré que tous les puits étaient contaminés par des médicaments et que les 6 produits pharmaceutiques ont été détectés tels que ciprofloxacine, d'énoxacine, de cétirizine, de terbinafine et de citalopram à plus de 1 µg/l. Une autre recherche de Fram et Belitz (2011) a aussi indiqué que des concentrations d'acétaminophène (1,89 µg/L), caféine (0,29 µg/L), carbamazépine (0,42 µg/L), codéine (0,214 µg/L), p-xanthine (0,12 µg/L), sulfaméthoxazole (0,17 µg/L) et triméthoprime (0,018 µg/L) ont été trouvées dans des échantillons prélevés des forages à 61 m de profondeur dans la Californie.

1.6.3. Les eaux potables

La contamination par les produits pharmaceutiques suivie la chaîne des sources de ces produits vers l'être humain passant par des différents stades aquatiques. La recherche de Charnaud et al. (2019), effectuée sur les résidus des produits pharmaceutiques vétérinaires dans la ville Bretagne en France de certains échantillons des eaux de robinet a montré la présence des quantités de ces produits dans 20 % des échantillons d'eau du robinet. A titre d'exemple, le florfenicol, un antibiotique exclusivement vétérinaire, qui a été trouvé dans l'eau du robinet à des concentrations supérieures à 100 ng/L et qui montrait une certaine

persistance face aux processus de traitement avancés appliqués dans les stations de traitement de l'eau potable. Une autre étude faite sur le territoire Algérien dans le région d'Alger centre ; a montré la présence des concentrations notables de deux anti-inflammatoires ibuprofène et kétoprofène dans les eaux de robinet (**Figure I.1.5**) (Kermia et al., 2016). Ces résultats ont mis en évidence que la santé humaine peut être exposée à ces contaminants par l'eau du robinet, ce qui nécessite une étude approfondie sur leur décharge et leurs devenir ainsi que le traitement approprié et efficace pour éliminer ces polluants.

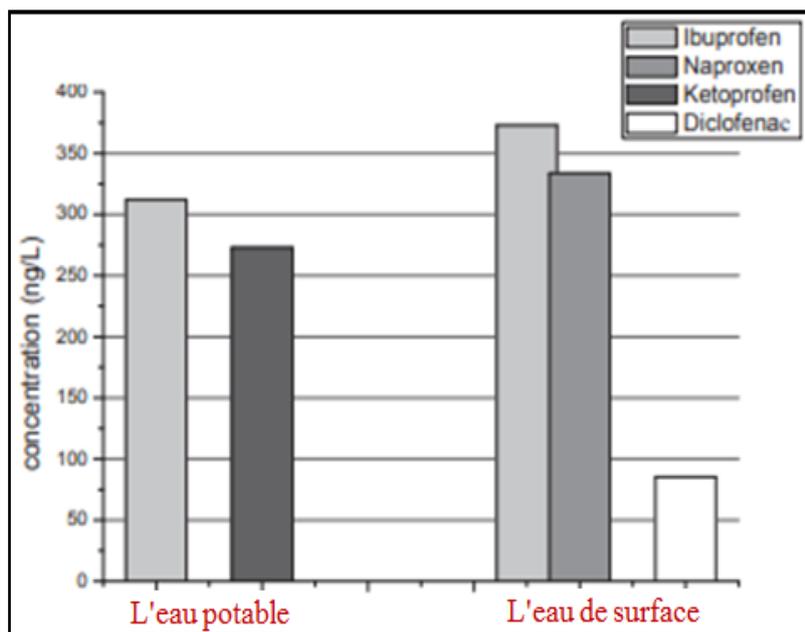


Figure I.1.5. Présence de produits pharmaceutiques dans l'eau du robinet et les eaux de surface (Kermia et al., 2016).

1.6.4. Eaux usées :

Les eaux usées sont définies comme un réservoir des produits pharmaceutiques rejetés par les différents systèmes de drainage et d'assainissement. Les influents de la station d'épuration sont chargés par des grandes quantités de polluants organiques et inorganiques, biodégradables et non biodégradables. Une grande partie de ces polluants sont éliminés dans les différents processus de traitement de la station d'épuration. Cependant, une quantité persiste en raison de leur faible biodégradabilité. Des concentrations élevées ont été enregistrées dans les effluents de la station d'épuration (Jerker Fick, 2010). Le **Tableau I.1.2** présente les teneurs de certains anti-inflammatoires dans les eaux usées à l'entrée et à la sortie des deux stations d'épuration à Alger (la station de Raghiaia et de Beni Messouse) (Kermia et al., 2016).

Tableau I.1.2. Présence de certain produits pharmaceutiques dans les influents et des effluents des stations d'épuration Algériennes (Kermia et al., 2016).

Produits pharmaceutiques	La station de Raghiaia		La station de Beni Massous	
	Influent	Effluent	Influent	Effluent
Ibuprofène (ng/l)	1608	341	8613	431
Naproxen (ng/l)	9584	ND	1220	334
Kétoprofène (ng/l)	ND	ND	565	1035
Diclofenac (ng/l)	2318.5	1617	990	2711

1.7. Effets des résidus des médicaments sur l'environnement

Les médicaments sont des substances biologiquement actives. Si leurs propriétés et leurs mécanismes d'action sont bien connus chez l'homme, leur devenir et leur effet dans l'environnement est encore mal connu. Ils peuvent entraîner plusieurs risques potentiels, affectant les écosystèmes aquatiques, la faune et la flore, les micro-organismes du sol et, éventuellement la santé humaine.

- **Résistance aux médicaments** : L'exposition constante des micro-organismes aux résidus de médicaments notamment aux antibiotiques peut contribuer au développement des bactéries résistantes aux antibiotiques. Cela peut rendre les médicaments moins efficaces lorsqu'ils sont nécessaires pour le traitement des infections chez la population et les animaux. Plusieurs études ont montré la présence de la résistance aux antibiotiques dans les compartiments aquatiques autour du monde. Le **Tableau I.1.3** présente certaines recherches sur la résistance aux antibiotiques en Algérie.

Tableau I.1.3. Présence des bactéries résistantes aux antibiotiques en Algérie.

Ville	Compartiment aquatique	Bactéries résistante aux antibiotiques	Reference
Alger	rivière Saf Saf, El Harrouch	bactéries entérobactéries	(Bouzaouit.F.Z, 2015)
Batna	L'eau du robinet et Les eaux usées	bactéries Gram-négatives	(Cherak et al., 2022)
Tlemcen	Eau de surface (barrage de Sekkak)	bactériennes ichtyo pathogènes	(Boumerdassi et al., 2023)
Bejaïa	rivières Oued El-Harrach rivières Oued Beni Messous	Entérobactéries Gram négatif non fermentaires mycobactérie non tuberculeuse	(Djenadi et al., 2018)
Sétif	eau des rivières, boues et eaux usées	bactéries multi résistantes	(Djenadi et al., 2018)

- **Impact sur les écosystèmes aquatiques** : Les résidus de médicaments qui se retrouvent dans les eaux superficielles et souterraines peuvent avoir des effets néfastes sur les

écosystèmes aquatiques, perturbant la croissance, le développement et le comportement des organismes aquatiques. L'étude de [Gomaa et al. \(2021\)](#) qui a examiné la toxicité de certains produits pharmaceutiques sur les algues vertes, a montré que le tytraciline était plus toxique pour les algues nommé *Chlorella* et *D. spinosus*.

- ***Effets sur la faune*** : certains médicaments peuvent avoir des effets sur la faune en affectant leur reproduction, leur développement et leur santé globale. Cela peut avoir des conséquences sur le devenir des populations d'organismes sauvages. À titre d'exemple, à des concentrations de quelques nano grammes par litre d'éthinyl-estradiol; les poissons mâles sont féminisés à des degrés divers et sont incapables de se reproduire ([Liu et al., 2021](#); [Sumpter, 2007](#)). D'autre part, entre 2000 et 2003, une mortalité annuelle élevée du vautour oriental et un déclin de la population étaient associés à une insuffisance rénale et à une goutte viscérale, principalement provoquées par l'exposition à des concentrations au diclofénac ([Sumpter, 2007](#))
- ***Effets sur les micro-organismes du sol*** : Les résidus de médicaments qui entrent dans le sol peuvent également affecter les micro-organismes du sol, perturbant les processus biogéochimiques essentiels et les cycles de nutriments ([Huan Wang et al., 2021](#)).
- ***Accumulation dans la chaîne alimentaire*** : Certains résidus de médicaments peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire, passant des organismes les plus basiques aux niveaux trophiques supérieurs, ce qui peut entraîner des concentrations plus élevées chez les prédateurs de la chaîne alimentaire ([Huan Wang et al., 2021](#)).
- ***Impacts sur la santé humaine*** : L'impact de la présence de molécules médicamenteuses sur la santé de l'être humain n'est pas encore avéré. Pour autant, des résultats indirects se font ressentir. Des résidus médicamenteux ont notamment été retrouvés dans les eaux destinées à la consommation humaine et dans les produits alimentaires ([Antri-Bouzar, 2017](#))
- ***Effets sur la reproduction et le développement des organismes aquatiques*** : Certains médicaments, notamment les perturbateurs endocriniens, peuvent affecter la reproduction et le développement des organismes aquatiques, entraînant des modifications dans les populations d'espèces. Selon ([Jenila et al., 2023](#)), l'exposition aux hormones gestagènes peut avoir des effets néfastes sur la reproduction des poissons, notamment une réduction de la production d'œufs, une masculinisation, une féminisation et une augmentation de la taille des poissons, ce qui soulève des inquiétudes quant à leur impact sur la population de poissons.

De plus, le mélange complexe des médicaments présents dans l'environnement peut conduire à une variété d'interactions telles que l'additivité, la synergie, la potentialisation et l'antagonisme. Une concentration à laquelle un médicament seul a peu d'effet, peut devenir toxique lorsqu'il est mélangé avec d'autres médicaments, ce qui souligne l'importance de l'évaluation des risques environnementaux. L'ibuprofène et l'acétaminophène ont des effets synergiques ou antagonistes lorsqu'ils sont mélangés de trois manières différentes et ont des effets toxiques différents sur la crevette néon verte. Une analyse protéomique a montré que les algues *P. subcapitata* étaient sensibles à la présence d'un mélange de 13 médicaments, en particulier pour les chloroplastes de l'algue. D'autre, la synergie dans les mélanges binaires ou multi composants a été obtenue en évaluant la toxicité combinée de l'amoxicilline, de l'érythromycine, de la lévofloxacine, de la norfloxacine et de la tétracycline sur les cyanobactéries et les algues vertes (H. Wang et al., 2021)

1.8. Les médicaments sélectionnés pour cette étude

1.8.1. La métronidazole

La métronidazole (MET) est un médicament appartenant au groupe des nitroimidazoles, il est utilisé en médecine humaine et vétérinaire pour traiter les maladies causées par des bactéries anaérobies et des protozoaires (Flores-Cano et al., 2016). Toutefois, ce médicament s'est avéré posséder des propriétés cancérigènes, mutagènes et toxiques. Les métabolites du MET sont également cancérigènes et mutagènes chez certaines espèces animales, car l'anneau nitroimidazole d'origine est conservé (Ahmadfazeli et al., 2021). Pour cette raison, l'utilisation de MET chez les espèces productrices d'aliments est interdite dans l'Union européenne et aux États-Unis et dans d'autres pays. Bien que ce composé ait été interdit en tant qu'additif alimentaire dans de nombreux pays, il est toujours utilisé, en particulier dans la pratique vétérinaire et l'aquaculture afin d'augmenter et de contrôler la production, d'améliorer les taux de survie et de lutter contre les pathogènes et les maladies (Wagil et al., 2015). Le MET est non seulement très soluble dans l'eau, mais il est également hydrolysable et photo stable, de sorte qu'il peut s'accumuler dans l'environnement aquatique (Flores-Cano et al., 2016). De plus, le MET est faiblement absorbé dans les sols. Par conséquent, ce médicament peut avoir un impact significatif sur les organismes aquatiques non ciblés et peut conduire à la formation de souches bactériennes résistantes à ses effets. Il a été rapporté que cela peut se produire non seulement dans l'eau mais aussi dans les sédiments (Wagil et al., 2015).

les études menées par Han et al. (2013) et (Han JunYan et al., 2013) ont indiqué la toxicité de la métronidazole sur les poissons de carpe. Ils ont montré que la MET induit un stress

oxydatif et provoque des lésions hépatiques ainsi que ces poissons présentaient une baisse de plusieurs paramètres humoraux et cellulaires, notamment l'activité du complément, l'activité du lysozyme, l'activité bactéricide, les niveaux de protéines sériques totales, le nombre total de globules blancs et l'activité d'éclatement respiratoire des leucocytes rénaux.

La présence de métronidazole dans les compartiments aquatiques a été approuvée par diverses études (Ilechukwu et al., 2023; Wagil et al., 2015), ce qui rend la recherche des méthodes pour son élimination indispensable.

1.8.2. Le prednisolone

Le prednisolone est la forme active de prednisonne, il s'agit d'un corticostéroïde, qui appartient à la famille des glucocorticoïdes (Ojoghoru et al., 2021). Il est utilisé pour traiter diverses conditions inflammatoires, allergiques et auto-immunes. Il peut être prescrit pour des affections telles que l'arthrite rhumatoïde, l'asthme, les réactions allergiques sévères ainsi pour certains types de cancer, comme le cancer de la prostate (Albayati and Abd Alkadir, 2019), les maladies inflammatoires de l'intestin, les maladies de la peau. Le prednisolone exerce son effet en modulant l'activité du système immunitaire et en réduisant l'inflammation. Il agit en inhibant la production de certaines substances chimiques dans le corps qui sont responsables de l'inflammation et de la réponse immunitaire (Ojoghoru et al., 2021). Matmour et al. (2023) ont indiqué dans leur recherche que le prednisolone est l'un des médicaments les plus utilisés durant Covid19 avec un pourcentage de 31.10% après le paracétamol et l'azytromycine.

Ojoghoru et al. (2021) ont reporté que les stéroïdes ne peuvent pas affecter la vie des poissons lorsqu'ils sont individuellement présents en faibles concentrations mais pas lorsqu'ils sont ensemble. Néanmoins, le mélange peut produire un effet négatif important : un phénomène désormais connu sous le nom de « something from nothing » et « a lot from little ». Thrupp et al. (2018) ont montré par leur recherche qu'un glucocorticoïde avec d'autre hormone stéroïdienne peuvent inhiber la production d'œufs. Une autre recherche menée par Willi et al. (2018) a indiqué qu'un mélange de deux glucocorticoïdes dans les milieux aquatiques peuvent affecter les poissons de zébra.

1.9. Conclusion

La consommation raisonnable, la gestion rationnelle des médicaments non utilisés, les prétraitements des effluents des sources ponctuelles, et le choix de la technique adéquate de traitement des eaux permettent de réduire les risques de ces contaminants sur l'environnement et plus précisément sur la vie aquatique.

Partie I : Partie bibliographique

Chapitre 2 : Etat d'art de la technique d'adsorption dans le domaine de traitement des eaux.

2.1. Introduction

La décontamination des eaux polluées est assurée par diverses techniques de nature physique, chimique, biologique ou membranaire. Cependant, le procédé d'adsorption est considéré comme une technique de traitement efficace et économique car elle est non sélective et caractérisée par une simplicité de la mise en œuvre. Pour ces raisons, l'adsorption est très utilisée dans le domaine de traitement des eaux afin d'éliminer les matières minérales ou organiques. Le processus d'adsorption peut également contribuer dans le développement durable en valorisant les déchets agricoles pour produire des adsorbants puissants, écologiques et peu coûteux.

Le présent chapitre a pour but de donner quelques notions de base caractérisant le phénomène d'adsorption tout en précisant les facteurs influençant ce processus et les mécanismes mis en jeu. Différents modèles de cinétique et d'isothermes d'adsorption seront présentés au cours de ce chapitre pour bien décrire et comprendre le processus d'adsorption. Une idée générale sera donnée sur les adsorbants utilisés (les biochars et les biochars modifiés) dans l'adsorption des matières organiques, notamment les produits pharmaceutiques.

2.2. Définition du procédé d'adsorption

L'adsorption est définie comme un processus de surface qui décrit l'interaction entre deux phases différentes qui forme une couche d'interface par le transfert d'une molécule d'un fluide (liquide ou gaz) à une surface solide. Cette couche est exprimée par deux types d'interaction : les interactions physiques ou chimiques ([Alaqaarbeh, 2021](#)).

L'adsorbant possède des sites actifs à la surface extérieure et à l'intérieur des pores qui donne la possibilité des adsorbats à se fixer sur ces sites, toutes fois le positionnement des molécules d'adsorbat peut être dans une seule couche ou plusieurs couches quand il y a des interactions entre les molécules d'adsorbats elles-mêmes. Le phénomène inverse de l'adsorption est la désorption, c'est la libération des molécules d'adsorbat, ce phénomène se manifeste généralement dans le cas d'une adsorption physique qui est un processus réversible. La **Figure I.2.1** résume quelques termes de base utilisés dans la technologie de l'adsorption.

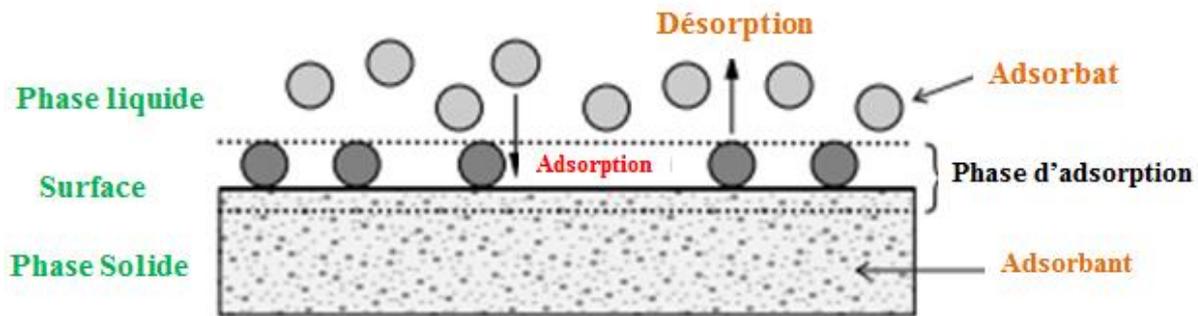


Figure I.2.1. Quelques termes de base utilisés dans la technologie de l'adsorption (Worch, 2021)

2.3. Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être classé en deux catégories différentes : adsorption physique et adsorption chimique, selon le type des interactions qui se produisent à la surface de l'adsorbant.

2.3.1. Adsorption physique : Egalement appelée physisorption, l'adsorption dans ce type est effectuée grâce aux forces de Van der Waals, la liaison qui se forme entre l'adsorbate et l'adsorbant est une faible liaison. Ce type d'adsorption est réversible et il intervient sans modification de la structure chimique de l'adsorbate et l'adsorbant (Madhav et al., 2022).

2.3.2. Adsorption chimique : également appelée chimie-sorption, ce type d'adsorption est caractérisé par la formation des liaisons chimiques entre l'adsorbate et l'adsorbant, par le réarrangement de la densité électronique entre l'adsorbant et l'adsorbate, la nature de cette liaison étant une liaison ionique ou une liaison covalente. Ces liaisons sont très fortes ce que suggère la difficulté de désorption des adsorbats (irréversible) (Madhav et al., 2022).

La détermination du type d'adsorption est assurée par des études de la thermodynamique, d'isotherme et de la cinétique d'adsorption, ainsi que les mécanismes mise en jeu dans le processus.

2.4. Facteurs influençant l'adsorption

Les paramètres influençant le processus d'adsorption peuvent être liés à l'adsorbant, à l'adsorbate, et aux conditions opératoires durant le processus d'adsorption. On peut citer les paramètres ci-dessous :

- **La surface spécifique** : est l'aire totale des particules par unité de masse de solide donné en m^2/g . La surface spécifique comprend la surface externe qui est le périmètre des particules formant le solide, et la surface interne qui est la surface de tous les pores ouverts existant à l'intérieur de solide (Lu and Zhang, 2020). L'augmentation de la surface spécifique conduit à l'accroissement des sites disponibles à l'adsorption.
- **Taille des particules de l'adsorbant** : Une taille des particules d'adsorbant plus importante implique une surface spécifique plus faible ce qui réduira le nombre des sites actifs de l'adsorption et par la suite permet de lier davantage de molécules d'adsorbats et donc d'augmenter la performance (Karimi et al., 2019).
- **Taille des pores de l'adsorbant** : La taille des pores de l'adsorbant et leur diamètre moléculaire jouent un rôle important dans le processus d'adsorption; taille des pores plus grand implique une efficacité d'adsorption plus élevée et une diffusion de plus des molécules d'adsorbat. Le diamètre des pores permet aussi les grandes molécules d'être diffusé à l'intérieur des pores (Karimi et al., 2019).
- **Température d'adsorption** : Le processus d'adsorption peut être endothermique ou exothermique.
- **Concentration de l'adsorbat** : L'augmentation de la concentration de l'adsorbat diminue le coefficient de transfert de masse avec l'augmentation de la résistance au transfert de masse, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de l'adsorption.
- **Concentration de l'adsorbant** : L'augmentation de la concentration de l'adsorbant implique la disponibilité de plus de sites d'adsorption.
- **Le pH du milieu** : le pH du milieu peut affecter à la fois la charge à la surface de l'adsorbant et de l'adsorbat (les interactions électrostatiques).
- **La structure chimique**: la structure chimique de l'adsorbat et de l'adsorbant peut affecter le processus d'adsorption par la formation de certaine liaison comme les liaisons d'hydrogène.
- **L'hydrophobicité** : l'hydrophobicité est inversement proportionnelle à la solubilité ; plus l'adsorbat est moins soluble plus l'hydrophobicité augment ; plus les particules hydrophobes rassemblent entre elles pour former des agrégats hydrophobe.

2.5. Régression linéaire et non linéaire de la modélisation

L'ajustement des courbes expérimentales vise à minimiser les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales, puis à estimer avec précision les paramètres du modèle. L'estimation des paramètres d'un modèle dépend fortement de la technique de modélisation,

des erreurs expérimentales et de la plage de données. À ce jour, l'ajustement linéaire est encore largement adopté par de nombreux chercheurs en raison de sa simplicité. Mais si les données expérimentales sont transformées de manière inappropriée, cela peut conduire à un biais statistique (la différence entre la mesure statistique et la valeur réelle), en faveur d'un modèle qui ne représente pas correctement les comportements d'adsorption réels (Revellame et al., 2020). La distribution d'erreur peut être meilleure ou pire selon la linéarisation. Par conséquent, différents paramètres de modèle sont obtenus pour différentes formes linéarisées dans l'analyse de régression, ce qui peut impliquer l'exclusion arbitraire de données et modifier la structure de l'erreur (Hu et al., 2023). Les imprécisions de la pente et de l'ordonnée à l'origine obtenues à partir de l'équation linéarisée sont également incorporées dans les paramètres correspondants du modèle (Hu et al., 2023). Par contre, la régression non linéaire est une méthode plus générale qui forme une solution rapide et fiable des paramètres du modèle sans aucune transformation de modèle ou des données (Revellame et al., 2020). Le développement de programmes informatiques permet d'obtenir directement les paramètres du modèle non linéaire qui permet de surmonter les problèmes existants de l'ajustement linéaire (précision et cohérence). Il est donc fortement recommandé d'utiliser la régression non linéaire pour analyser les données expérimentales (Hu et al., 2023).

2.6. Cinétique d'adsorption

2.6.1. Définition

La cinétique d'adsorption est définie comme étant la variation de la quantité adsorbée d'un adsorbat dans un intervalle du temps de contact. L'étude de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. L'étude de la cinétique permet en premier temps, de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction de l'adsorbant utilisé pour des conditions opératoires déterminées. En deuxième temps, elle conduit à déduire la nature des réactions prédominantes dans le processus, ainsi que le contrôle des étapes de diffusion des particules d'adsorbat sur la surface extérieure et à l'intérieur de l'adsorbant (Tran et al., 2017).

Le transport d'une molécule d'adsorbat sur un solide est généralement limité par la résistance au transfert de masse qui détermine le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre. Comme le montre la **Figure I.2.2**, les processus de transfert de masse sur les solides poreux sont caractérisés par quatre étapes consécutives. La première étape est la diffusion en vrac

(déplacement des adsorbats à travers l'adsorbant librement sans interactions) qui peut se produire instantanément après le transfert de l'adsorbant dans la solution d'adsorbat. Par conséquent, elle n'a pas d'incidence sur la conception technique. Dans la plupart des cas, cette étape se produit trop rapidement et sa contribution est considérée comme négligeable (Tran et al., 2017). La deuxième étape est la diffusion dans le film (à travers la couche superficielle), puis la diffusion intra particulaire (diffusion des molécules d'adsorbat à l'intérieur des pores) et la dernière étape est la fixation par adsorption. Il est largement admis que le taux d'adsorption total est déterminé par la diffusion du film et la diffusion intra particulaire (Hu et al., 2022).

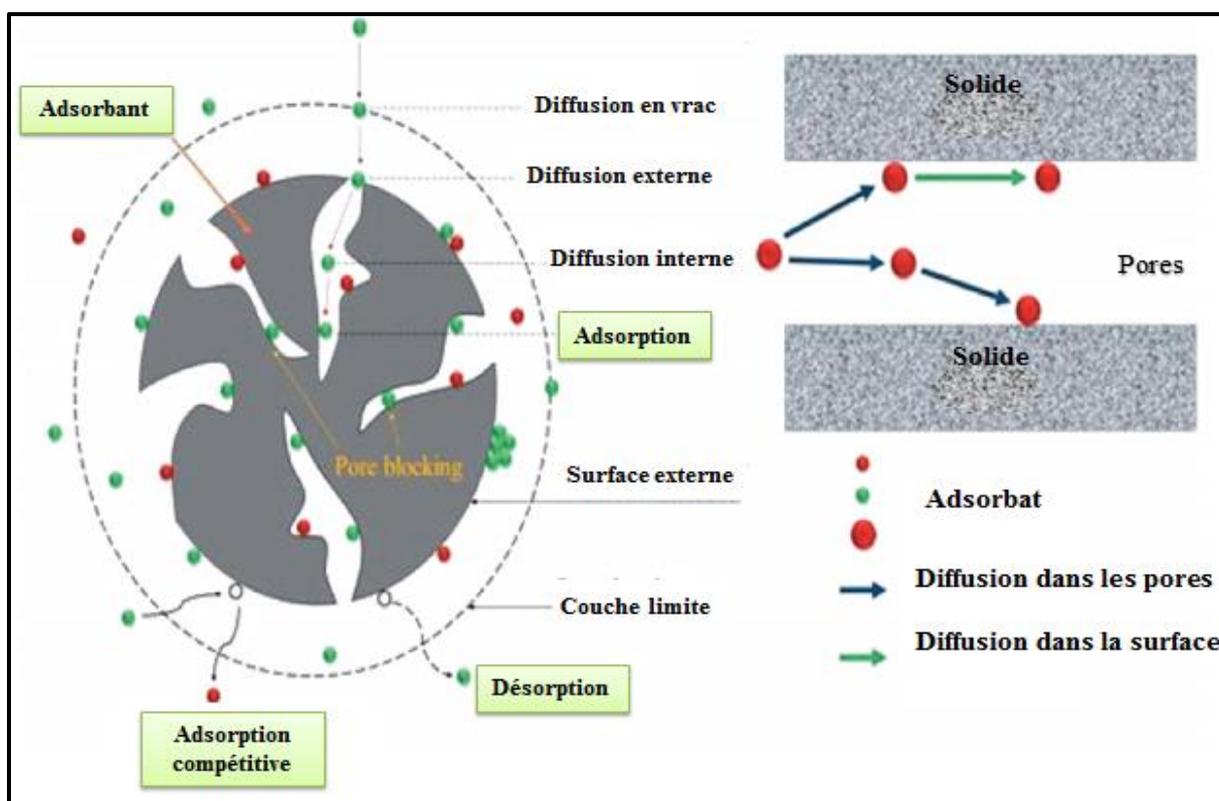


Figure I.2.2. Schéma de la diffusion et de l'adsorption dans un milieu poreux (Hu et al., 2022)

2.6.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques ont été proposés pour décrire les données expérimentales de la cinétique d'adsorption, que l'on peut généralement classer en modèles de réaction d'adsorption et en modèles de diffusion d'adsorption. Les deux modèles sont appliqués pour décrire le processus cinétique de l'adsorption, mais ils sont de nature très différente. Les modèles de diffusion de l'adsorption (les modèles d'action de masse) sont toujours construits sur la base de quatre étapes présentées précédemment. Cependant, les modèles de réaction d'adsorption issus de la cinétique des réactions chimiques et /ou physique qui sont basés sur

l'ensemble du processus d'adsorption sans tenir compte les étapes de diffusion (Qiu et al., 2009). Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer deux modèles de réactions qui sont le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre, et un modèle de diffusion (le modèle de diffusion intra particulaire).

2.6.2.1. Modèle pseudo-premier-ordre (PFO)

Le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre (Lagergren, 1898) exprime le mécanisme d'élimination comme un procédé d'adsorption par la diffusion à travers une frontière. Le pseudo-premier-ordre suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbant sur un site actif à la surface de l'adsorbant (Soufiane, 2022). La forme non linéaire du modèle PFO est comme suit (**equation.01**) :

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (01)$$

Où :

q_e et q_t sont les quantités du polluant adsorbées à l'équilibre et au temps t en (mg/g), respectivement.

k_1 (min^{-1}) est la constante du modèle pseudo-premier d'ordre.

2.6.2.2. Modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Ho and McKay (2000) indiquent que ce modèle est basé sur le fait que l'adsorption se déroule sur des sites localisés, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, la vitesse de sorption est presque négligeable par rapport à la vitesse initiale de sorption, et que le processus étant contrôlé par la chimie-sorption impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le soluté et l'absorbant. La forme non linéaire de modèle pseudo-second-ordre est donnée comme suit (**equation.02**):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (02)$$

Où :

q_e et q_t sont les quantités du polluant adsorbées (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement.

k_2 (g/mg. min) est la constante du pseudo-second ordre.

2.6.2.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Weber-Morris a constaté d'après son modèle que dans de nombreux cas d'adsorption, l'adsorption du soluté varie proportionnellement avec $t^{1/2}$ plutôt qu'avec le temps de contact t (Qiu et al., 2009) (**equation.03**):

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (03)$$

Où:

k_{int} : est la constante de la diffusion intra particulaire en (mg/g. min^{1/2}).

C : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), une constante associée à l'épaisseur de la couche limite. Une valeur plus élevée de C correspondant a un effet plus important sur la couche limite.

Le modèle de diffusion intra-particulaire peut être utile pour identifier les voies de réaction et prédire l'étape de contrôle de la vitesse. Dans un processus de sorption solide-liquide, le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une idée sur les étapes associées aux processus de transport d'adsorbat. Si le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ est linéaire et passe par l'origine, l'adsorption est entièrement régie par la diffusion intra-particulaire. En revanche, si le tracé de la diffusion intra-particulaire donne plusieurs régions linéaires, le processus d'adsorption est contrôlé par un mécanisme à plusieurs étapes (Tran et al., 2017).

2.7. Equilibre d'adsorption

2.7.1. Les isothermes d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la quantité de soluté retenue par le solide q_e à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide. La quantité adsorbée à l'équilibre pour un système adsorbat –adsorbant est généralement caractérisée par un isotherme d'adsorption déterminée à une température donnée. Elle est donnée par l'équation suivante (**equation.04**) :

$$q_e = (V/m) * (C_0 - C_{eq}) \quad (04)$$

Où :

V : Volume de solution en ml,

m : Masse de solide adsorbant en g,

C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide.

C_{eq} : Concentration de soluté en phase liquide a l'équilibre.

Dans le milieu liquide, la présence du mélange de solides conduit aux associations adsorbant-adsorbat qui sont régies par plusieurs interactions avec des variétés de comportements décrits par différents types d'isothermes d'adsorption. Selon l'UICPA (Union internationale de chimie

pure et appliquée), il existe six types de modèles d'isothermes d'adsorption (types I, II, III, IV, V et VI) basés sur la forme des modèles d'isothermes, comme le montre la **Figure I.2.3**. Le modèle de type I est réversible et concave sur l'axe de la concentration d'équilibre. Le modèle d'isotherme réversible de type II est le modèle régulier, qui peut être dérivé d'un adsorbant non poreux. Le modèle d'isotherme réversible de type III est convexe sur l'axe de pression et un exemple typique est l'adsorption de vapeur d'eau sur le carbone non poreux. Les isothermes de type IV sont caractérisés par leurs boucles d'hystérésis dues à la condensation capillaire se produisant dans les mésopores et limitant l'adsorption dans la gamme des hautes pressions. Le modèle isotherme de type V est lié au modèle de type III par sa faible interaction adsorbant-adsorbat. Le modèle est peu courant mais peut être trouvé dans certains adsorbants poreux. Le modèle d'isotherme de type VI est une adsorption multicouche et progressive qui se produit sur une surface uniforme non poreuse. Ce type de modèle peut être trouvé dans l'adsorption de gaz inertes sur la surface d'un graphique planétaire.

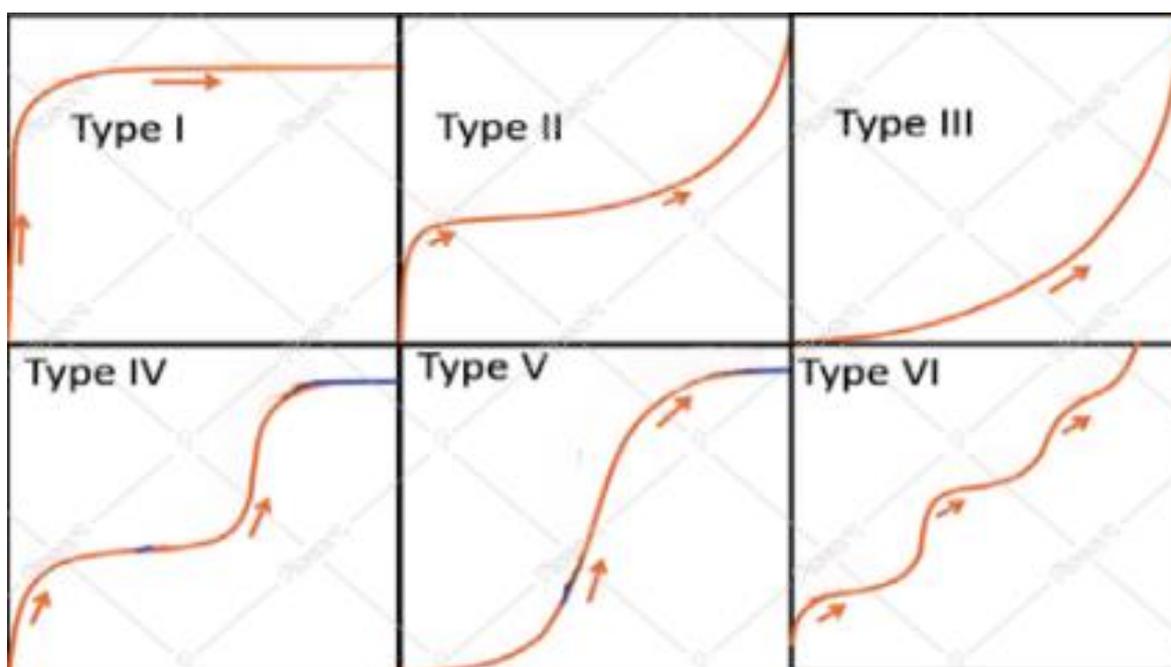


Figure I.2.3. Classification des isotherme d'adsorption selon Selon l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée)

2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des données d'équilibre d'adsorption par des modèles isothermes est la méthode la plus utilisée pour étudier les mécanismes d'adsorption (Wang and Guo, 2020). Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la

répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Parmi ces modèles, on peut distinguer : - Les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich) ; - Les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Toth, Redlich-Peterson).

2.7.2.1. Isotherme de Langmuir

En 1916, Langmuir a développé une isotherme d'équilibre théorique reliant la quantité de gaz adsorbé sur une surface à la pression du gaz (Langmuir, 1918). Le modèle de Langmuir est l'isotherme de sorption le plus connu et le plus largement appliqué. Il a produit un bon accord avec une grande variété de données expérimentales et il donne la capacité d'adsorption maximale pour un adsorbent (Ho et al., 2002). Il repose sur quatre hypothèses (Ehiomogue et al., 2021; Hamdaoui and Naffrechoux, 2007; Hu et al., 2023) :

- L'adsorption monocouche se produit sur une surface structurellement homogène.
- Chaque site d'adsorption ne peut contenir qu'une seule espèce d'adsorbat.
- Tous les sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents et indépendants.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'adsorbat adsorbées sur des sites voisins.

Le modèle de Langmuir ne tient pas compte des différences de taille des molécules, des divers effets de filtrage/blocage, de la formation de multicouches ou de la mobilité partielle qui peuvent affecter le taux d'adsorption (Hu et al., 2023).

L'équation de Langmuir peut s'écrire comme suit (**equation.05**):

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad (05)$$

Où :

q_e : est la quantité de l'adsorbat par unité de poids de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_{eq} : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la solution en vrac (mg/L).

q_{\max} : la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

K_L : est la constante de Langmuir; liée à l'énergie libre d'adsorption (L/mg).

Le facteur de séparation (R_L) est un autre paramètre clé souvent utilisé pour déterminer la nature du processus d'adsorption décrit dans le modèle de Langmuir. Le facteur de séparation est une constante sans dimension indique si l'adsorption est linéaire ($R_L = 1$), irréversible ($R_L = 0$), défavorable ($R_L > 1$) ou favorable ($0 < R_L < 1$) (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Ehiomogue et al., 2021; Fan et al., 2017). Le facteur R_L s'écrit sous la forme (**Equation.06**):

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 * K_L} \quad (06)$$

C_0 est la concentration initiale d'adsorbats en (mg/L)

2.7.2.2. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est l'une des premières équations empiriques utilisées pour décrire les données d'équilibre et les caractéristiques d'adsorption d'une surface hétérogène (Freundlich, 1907). Contrairement à l'équation de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne décrit pas le comportement de saturation d'un adsorbant (Tran et al., 2017). Il peut être dérivé en supposant une distribution exponentielle de l'énergie des sites d'adsorption, qui est appliquée à la description de l'adsorption multicouche sur la surface hétérogène. Le modèle de Freundlich ne donne une bonne représentation des données expérimentales que dans la gamme des concentrations modérées. Le modèle de Freundlich est mathématiquement une fonction puissance (Hu et al., 2023). La forme non linéaire de l'équation de Freundlich peut être exprimée comme indiqué dans l'équation.07

$$q_e = k_f \times c_{eq}^{\frac{1}{n_f}} \quad (07)$$

Où :

q_e (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre.

C_{eq} (mg/L) est la concentration d'adsorbant à l'équilibre.

K_f (mg/g) / (mg/L)^{1/n} est la constante de Freundlich.

n est la constante de Freundlich (sans dimension) qui indique l'intensité de la force motrice de l'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface (Tran et al., 2017).

La plage pratique du paramètre n est entre zéro et dix (Tran et al., 2017). Les courbes d'isotherme d'adsorption sont non linéaires et passent par un point (1, K_f) pour différentes valeurs de n . La courbe est linéaire lorsque $n = 1$, ce qui indique que la quantité d'adsorbant adsorbée est proportionnelle à sa concentration. Dans le cas où $1 < n \leq 10$, l'adsorption est favorable et plus la valeur de n est grande, plus l'adsorption est favorable. Pour des valeurs $0 < n < 1$, elle représente une adsorption défavorable et peut entraîner une zone de transfert de masse relativement longue dans le lit fixe (Hu et al., 2023).

2.7.2.3. Isotherme de Temkin

À l'origine, l'isotherme empirique de Temkin a été utilisé pour décrire l'adsorption d'hydrogène sur des électrodes de platine présents dans une solution acide, qui est considérée comme un système de chimie-sorption (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). L'isotherme de Temkin ignore les valeurs extrêmement faibles et élevées des concentrations de l'adsorbat (Wang and Guo, 2020). Le modèle de Temkin est présenté par l'équation.08

$$q_e = \frac{R \times T \times \ln(A \times C_{eq})}{b} \quad (08)$$

Où :

q_e (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre

C_{eq} (mg/L) est la concentration d'adsorbat à l'équilibre.

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

T est la température absolue en kelvins (K).

A est la constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Temkin (L/g).

b est la constante de l'isotherme de Temkin (J/mol).

2.7.2.4. Isotherme de Langmuir étendue

La présence de plusieurs micropolluants dans la solution peut affecter simultanément la capacité d'adsorption et l'affinité des adsorbants. Les isothermes d'adsorption dans le système binaire ont été évaluées pour élucider l'effet compétitif des deux polluants sur leur adsorption. Pour faciliter la comparaison directe entre le système binaire et le système à adsorbat unique, toutes les conditions expérimentales, y compris le dosage de l'adsorbant, les concentrations initiales, temps d'équilibrage, le pH de la solution et la température étaient identiques dans les deux systèmes (Ghemit et al., 2019). Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption compétitive telle que le modèle de Langmuir étendue. Ce modèle néglige les interactions et suppose que le seul effet de la diminution de la quantité de composant A adsorbée est la réduction des sites actifs vacants sur la surface de l'adsorbant en raison de l'adsorption d'autres composants (Peñafiel and Flores, 2023). L'expression mathématique du modèle de Langmuir étendu (Kurniawan et al., 2012) est donnée par l'équation.09 :

$$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} * K_{L,i} * C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_j * C_{e,j}} \quad (09)$$

Où :

$q_{e,i}$ (mg / g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre pour le composant i,

$C_{e,i}$ (mg / L) est la concentration à l'équilibre,

$K_{L,i}$ (L / mg) est la constante de Langmuir pour le composant i,

$q_{\max,i}$ (mg / g) est la capacité d'adsorption monocouche pour le composant i ,

N est le nombre total de composants dans la solution.

2.8. Etude thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption d'un soluté (adsorbé) sur un solide (adsorbant) est certainement une technique utile pour traiter différents types d'eau contaminée. Généralement, les études d'adsorption comprennent la cinétique d'adsorption, les isothermes et la thermodynamique. Afin d'extraire plus d'informations des données expérimentales correspondantes, les paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption sont intéressants. La première étape consiste à décrire l'isotherme d'adsorption pour des différentes températures à l'aide d'une équation modèle qui présente une relation entre la quantité de soluté adsorbée sur un solide et sa concentration en solution (Tran et al., 2021). En deuxième étape, on peut définir une constante d'équilibre (thermodynamique) qui lie à la constante d'un modèle d'isotherme à une température bien spécifique et par la suite en déduire les paramètres énergétiques associés (Tran et al., 2021). D'après Khumalo et al. (2024), les paramètres de la thermodynamique sont la variation standard de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), la variation standard de l'enthalpie (ΔH°) et la variation standard de l'entropie (ΔS°). Ces paramètres peuvent mettre en évidence des informations utiles pour expliquer le comportement de l'adsorption. Par exemple, à une température de solution donnée, le processus d'adsorption se produit spontanément ($\Delta G < 0$) ou non spontanément ($\Delta G > 0$) avec :

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

En outre, le signe de ΔH° peut confirmer si la nature du processus d'adsorption est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) (Obradović et al., 2022). Les paramètres thermodynamiques peuvent être obtenus par la méthode la plus utilisée basée sur l'équation de Van't Hoff. La méthode choisie pour la constante d'équilibre d'adsorption thermodynamique (K_C) joue un rôle crucial dans l'obtention correcte de la valeur des paramètres thermodynamiques. Deux paramètres thermodynamiques (ΔH° et ΔS°) d'une réaction ou d'un processus sont souvent calculés sur la base de la forme linéaire de l'équation de Van't Hoff qui s'écrit comme suit (equation.11):

$$\ln (K_C) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

ΔG° : est la variation de l'énergie de Gibbs en (kJ/mol), ΔH° est la variation d'enthalpie en (kJ/mol).

ΔS° : est la variation d'entropie en (kJ/mol/K).

R : est la constante universelle des gaz rares égale à 8.314 J/mol.K.

T : est la température absolue en (K).

K_C : est la constante adimensionnelle d'équilibre.

D'après [Tran et al. \(2017\)](#) et [Lima et al. \(2019\)](#), K_C est calculée avec l'équation mentionnée ci-dessous:

$$K_C = K_L \times M_{\text{adsorbat}} \times 55.5 \times 10^3$$

K_L (L/mg) : est la constante de l'isotherme de Langmuir.

M_{adsorbat} : est la masse molaire de l'adsorbat et 55,5 mol/L est la concentration molaire de l'eau.

2.9. Régénération d'adsorbant pour une éventuelle réutilisation

Lorsque les adsorbants atteignent leur limite de saturation, ils ne parviennent plus à adsorber les polluants visés. Les matériaux épuisés sont, dans de nombreux cas, simplement mis en décharge ou incinérés. Cependant, dans la perspective du développement plus durable et pour prévenir les contaminations environnementales, la régénération de ces matériaux est devenue une question importante tant du point de vue économique ([Marques et al., 2017](#)). Le pouvoir de récupération, de décontamination et de régénération des adsorbants usés déterminera leur réutilisation. Un bon adsorbant présente une capacité de réutilisation et de récupération pour des applications commerciales et industrielles et peut réduire considérablement le coût associé à la fabrication des adsorbants. Le processus de régénération des adsorbants usés peut être répété plusieurs fois, mais l'adsorbant régénéré présente une capacité d'adsorption réduite par rapport aux adsorbants frais. Le choix de la bonne technique de régénération est vital pour améliorer l'efficacité de désorption du contaminant. Des facteurs tels que le type d'adsorbant, le contaminant, la stabilité de l'adsorbant, la toxicité des adsorbants usés, le coût et l'énergie nécessaires au processus de régénération sont importants pour la faisabilité de l'application à l'échelle industrielle. Plusieurs approches sont appliquées pour récupérer et régénérer les adsorbants usés, telles que la séparation magnétique, la filtration, la désorption thermique, la régénération par solvant, l'irradiation par micro-ondes, la régénération par fluide supercritique, le processus d'oxydation avancée et la régénération des adsorbants assistée par des microbes ([Yuan et al., 2023](#)). Chaque approche a ses propres avantages et inconvénients. Il est donc essentiel d'évaluer plusieurs approches de récupération et de régénération pour comprendre la réutilisation finale et l'élimination des adsorbants usagés ([Baskar et al., 2022](#)). La désorption chimique par l'utilisation de (0,1-0,2 M) d'un solvant permet d'obtenir une

régénération rapide et efficace. Les acides et les bases qui ont été utilisés comme solvants régénérateurs sont HCl, HNO₃, H₂SO₄, EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), Ca(NO₃)₂, NaOH et NaNO₃ (Baskar et al., 2022).

2.10. Les mécanismes d'adsorption des matières organiques

La détermination des mécanismes mis en jeu pour l'élimination des polluants des eaux quelle que soit la technique de décontamination choisie est une étape clé pour interpréter les résultats obtenus et identifier par la suite les paramètres prometteurs ou inhibiteurs du processus. D'après les données bibliographiques, les principaux mécanismes impliqués dans l'élimination des polluants organiques sur les adsorbants carbonisés poreux sont : les interactions électrostatiques (Qiu et al., 2022), les liaisons hydrogène (Pauletto et al., 2021), l'interaction n- π (Liu et al., 2010), l'interaction π - π (Dai et al., 2019), les interactions hydrophobiques (Qiu et al., 2022) et le mécanisme de remplissage des pores (Binh and Kajitvichyanukul, 2019), il sont résumés dans la **Figure I.2.4**.

2.10.1. Remplissage des pores

C'est le mécanisme qui traduit la diffusion des contaminants organiques à l'intérieur des pores ; Ces pores sont divisés en mésopores (2-50 nm), micropores (< 2 nm) et macropores (> 2 nm) (Ambaye et al., 2021). Le mécanisme de remplissage des pores du biochar dépend de la taille des molécules adsorbées et de la taille des pores du biochar. Par conséquent, le volume et la surface des micropores peuvent être les facteurs clés qui déterminent la capacité d'adsorption pour certains polluants spécifiques. La taille des pores augmente avec la température de pyrolyse, et les pores sont facilement remplis de polluants organiques. Le mécanisme de remplissage des pores est rapide, ce qui conduit à un taux d'élimination initial plus élevé (Qiu et al., 2022).

2.10.2. Interactions électrostatiques

Des interactions électrostatiques se produisent entre les groupes fonctionnels ionisables des molécules d'adsorbat et les groupes fonctionnels ionisables de la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution est un paramètre important car il détermine la charge de la surface du biochar et la prédominance des molécules d'adsorbats. À un pH > pKa, les molécules pharmaceutiques acquièrent une charge négative, et à un pH < pKa, les molécules pharmaceutiques existent sous leur forme neutre. Du même pour l'adsorbant, à pH < pH_{PZC} ; la surface d'adsorbant chargé positivement et pH > pH_{PZC} ; la surface d'adsorbant chargé négativement (Pauletto et al., 2021).

2.10.3. Interactions entre donneur et accepteur d'électrons (π - π interactions)

Le mécanisme d'interaction entre donneur et accepteur d'électrons est principalement appliqué à l'adsorption de composés aromatiques sur le biochar présentant une structure de type graphitique (Pauletto et al., 2021). Pour obtenir une graphitisation développée, des températures de pyrolyse élevée doivent être atteinte lors de la préparation du biochar (Ambaye et al., 2021).

2.10.4. Interactions entre donneur et accepteur d'électrons (n - π interactions)

Un autre type d'interaction entre donneur et accepteur d'électrons qui peut se produire lors de l'adsorption de composés aromatiques est l'interaction n - π . Les groupes d'oxygène de la surface du biochar tels que COOH et OH, agissent comme des donneurs d'électrons, tandis que les anneaux aromatiques des molécules d'adsorbat agissent comme accepteurs d'électrons (Paunovic et al., 2019).

2.10.5. Interaction hydrophobe

Ce mécanisme peut être utilisé pour l'adsorption de composés organiques hydrophobes et neutres par le biais des processus de partitionnement et d'interaction hydrophobe. Comparé au processus de séparation, le mécanisme d'interaction hydrophobe nécessite moins d'énergie (Ambaye et al., 2021).

2.10.6. Interaction par liaison hydrogène

Les groupes hydroxyles de la surface d'un adsorbant peuvent agir comme des donneurs de H, et les atomes d'oxygène et d'azote des composés pharmaceutiques peuvent agir en tant qu'accepteurs d'H. Ce type d'interaction est connu sous le nom de liaison hydrogène dipôle-dipôle. Un autre type de liaison hydrogène est la liaison H de type Yoshida, qui se produit entre les groupes hydroxyles du charbon actif et les anneaux aromatiques de l'adsorbat (Pauletto et al., 2021).

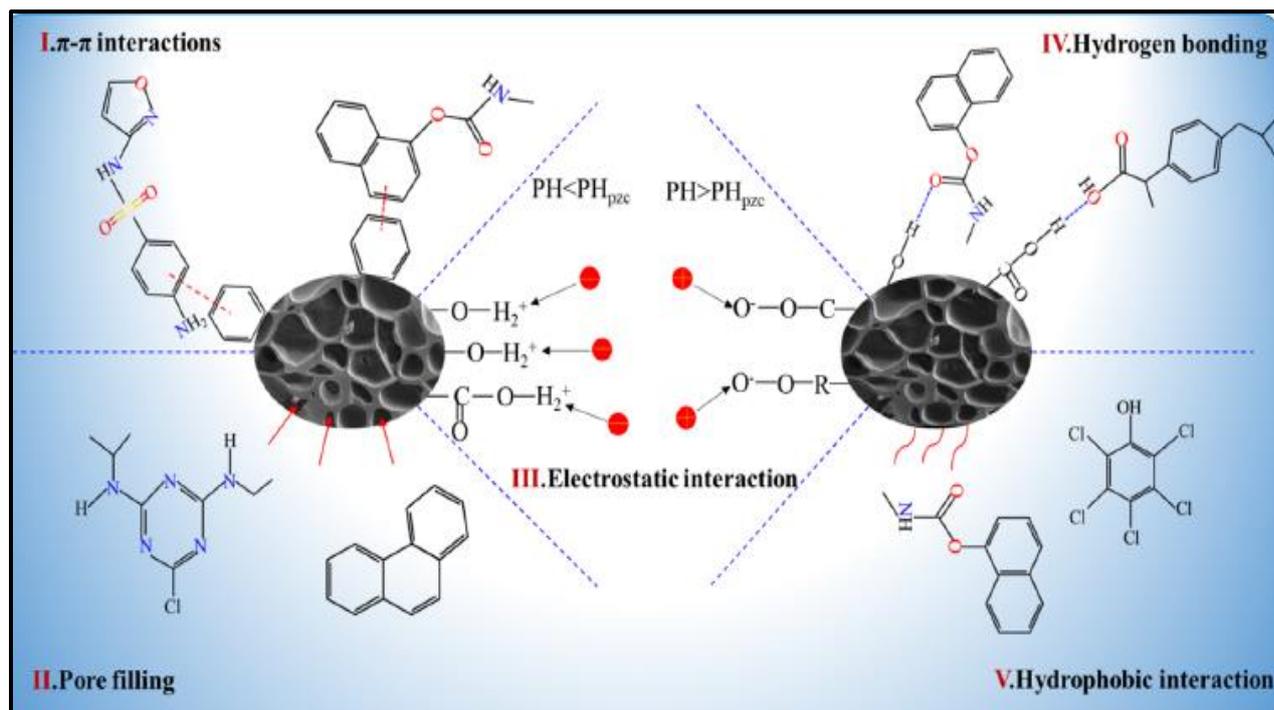


Figure I.2.4. Les principaux mécanismes pour la dégradation des matières organiques (Qiu et al., 2022).

2.11. Les biochars pour la dégradation des matières organiques

2.11.1. Définition du biochar

Le biochar est un matériau résultant de la pyrolyse des déchets de biomasse avec des conditions limitées d'oxygène. Il s'agit d'un matériau poreux riche en carbone avec une structure amorphe et une surface chimique contenant des groupements fonctionnels spécifiques (Tan et al., 2015). Ces différentes propriétés physiques et chimiques varient en fonction de la matière première et de la technologie de préparation (Zeng et al., 2018). Les meilleures propriétés (une surface spécifique élevée, un grand volume des pores, et un grand diamètre des pores, l'aromaticité de biochar et la fonctionnalité de surface de biochar élevée) permettent de l'utiliser comme un excellent adsorbant carboné dérivé de la biomasse pour les contaminants organiques et minéraux (Zeng et al., 2018). Le biochar est généralement synthétisé à partir d'une grande variété de matériaux précurseurs selon des méthodes de préparation bien déterminées. Différents types de biomasse ont été utilisés pour la préparation du biochar à savoir les résidus agricoles, déchets urbains, déchets de papier, biomasse ligneuse, biomasse aquatique, excréments humains et animaux, déchets industriels, déchets alimentaires de cuisine, déchets de laiterie et de papeterie, déchets de volaille (Akhtar et al., 2016).

2.11.2. Modification du biochar

Afin d'augmenter l'efficacité et la capacité d'adsorption d'un biochar, sa modification qu'elle soit physique, chimique ou la formation des composites à base de biochar est nécessaire (**Figure I.2.5**). Cette modification permet d'augmenter, développer et d'améliorer les caractéristiques du biochar. La modification chimique est la méthode la plus utilisée, elle est basée sur l'utilisation des produits chimiques et comprend principalement la modification de l'acidité, de l'alcalinité, de l'agent oxydant, des sels métalliques, l'agent oxydant et des matériaux carbonés. Par contre, la modification physique comprend principalement la purge à la vapeur et au gaz ([Sizmur et al., 2017](#)).

2.11.2.1. Activation

L'activation du biochar implique l'utilisation de vapeur/gaz ou de solutions acides ou alcalines pour créer un réseau de micropores interconnectés qui augmente finalement la surface sur laquelle les éléments à éliminer peuvent s'adsorber chimiquement ou physiquement ([Sizmur et al., 2017](#)).

a- Activation physique

Les méthodes d'activation physique permettent à la vapeur à haute température de passer à travers les pores du biochar ([Sizmur et al., 2017](#)). C'est une méthode de modification courante utilisée pour augmenter la porosité structurelle du biochar en augmentant la surface spécifique, en diminuant l'abondance des groupes fonctionnels, et parallèlement l'accroissement de l'aromaticité. Dans le contexte de la sorption des polluants inorganiques, l'activation à la vapeur semble être plus efficace lorsqu'elle est appliquée avant une deuxième étape d'activation/modification qui peut créer des groupes fonctionnels, car la vapeur n'augmente que la surface du biochar ([Sizmur et al., 2017](#)).

b- Activation chimique

Les méthodes d'activation chimique exposent le biochar à des solutions acides ou alcalines qui oxydent la surface et créent des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène ([Sizmur et al., 2017](#)).

- **Modification acide et agents oxydants**

L'objectif principal de la modification acide est d'éliminer les impuretés telles que les métaux et d'introduire les groupes fonctionnels acides à la surface du biochar ce qui permet

d'augmenter le potentiel du biochar à se lier chimiquement avec les polluants par adsorption spécifique (Wang and Wang, 2019). La modification du biochar par l'exposition de la surface à des solutions acides peut former des groupes carboxyliques sur la surface du biochar et développer des micropores qui conduisent à une augmentation de la surface (Sizmur et al., 2017). Les acides couramment utilisés comprennent l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide oxalique, et l'acide citrique (Wang and Wang, 2019).

- **Solutions alcalines**

Le traitement alcalin le plus courant du biochar est l'utilisation d'hydroxydes métalliques du groupe I (KOH ou NaOH). L'activation des biochars avec des hydroxydes métalliques augmente l'adsorption en augmentant la porosité et la surface et en créant un plus grand nombre de groupes fonctionnels oxygénés à la surface du biochar. Ces groupes fonctionnels oxygénés fournissent des sites d'échange donneurs de protons (Sizmur et al., 2017). Par rapport à la modification acide, la modification alcaline peut conduire à un rapport plus élevé de l'aromaticité de surface et à un rapport plus élevé de l'azote au carbone, mais à un rapport plus faible de l'oxygène au carbone (Wang and Wang, 2019).

2.11.2.2. Composites à base du biochar

Les composites à base de biochar sont produits en imprégnant le biochar avec des oxydes métalliques, d'argiles, de composés organiques ou de matériaux carbonés, tels que l'oxyde de graphène ou les nanotubes de carbone, ou en l'inoculant avec des micro-organismes, afin de modifier les propriétés de surface du biochar. Dans ce cas, le biochar est essentiellement utilisé comme un support à surface élevée pour soutenir les matériaux déposés. Les composites se distinguent de l'activation chimique parce qu'ils impliquent la création de groupes fonctionnels entièrement nouveaux sur des surfaces qui n'existaient pas auparavant sur le biochar ou dans la matière première (Sizmur et al., 2017).

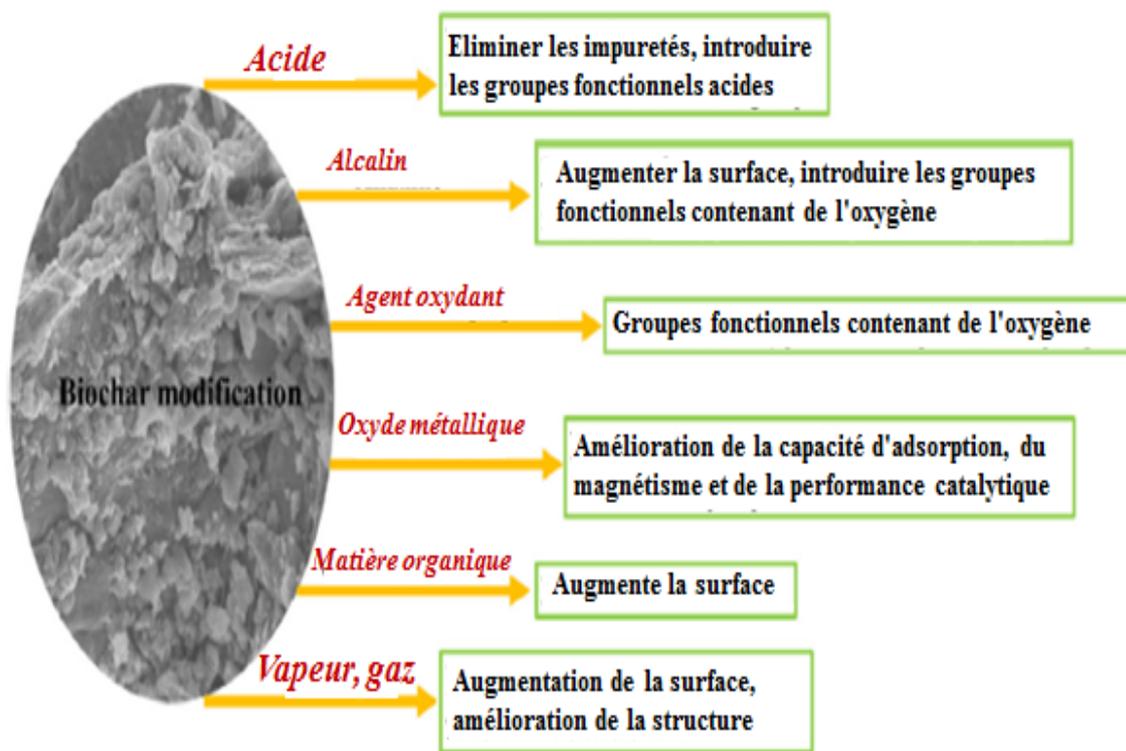


Figure I.2.5. Méthodes de modification du biochar (Wang and Wang, 2019).

2.12. Synthèse des travaux d'adsorption des polluants testés (métronidazole et prednisolone)

La méthode d'adsorption est largement appliquée pour les deux produits pharmaceutiques sélectionnés sur différents matériaux adsorbants et surtout pour la métronidazole. Les **Tableaux I.2.1** et **I.2.2** résument quelques travaux de recherches sur l'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur divers matériaux adsorbants en systèmes individuels. Il est à noter que les données collectées englobent des surfaces BET variant d'un adsorbant à un autre et des conditions opératoires différentes, ce qui conduit à diverses capacités maximales d'adsorption et différents rendements d'élimination.

D'après les tableaux **I.2.1** et **I.2.2**, on peut remarquer que pour la métronidazole les capacités maximales de Langmuir obtenue dans la littérature étaient de 17.33 à 196.31 mg/g avec des pH du milieu proche à la neutralisation pour la majorité des adsorbants utilisées. Concernant le temps de contact, il est estimé de 50 min à 145 min pour charbon actif dérivé des coques de soja. Pour le prednisolone, les capacités d'adsorptions trouvées sont faibles par rapport à celle enregistrées pour la métronidazole. Elles sont estimées de 22.94 à 23.61 et mg/g, les doses de l'adsorbant utilisé étaient de 3 et 2 g/l pour des doses de prednisolone de 25 et 10 mg/l dans un temps d'équilibre de 30 et 60 min, respectivement.

Tableau I.2.1. Rétention de la métronidazole sur divers adsorbants.

Adsorbant	S _{BET} (m ² /g)	q _{max} (mg/g)	Temps (min)	pH	[Adsorbant] (mg/l)	[Métronidazole] (mg/l)	Références
Charbon activé dérivé de résidus de café	221.55	152.3	50	7	1	100	(Flores-Cano et al., 2016)
Charbon activé dérivé de coquilles d'amandes	143.27	65	50	7	1	100	(Flores-Cano et al., 2016)
Ammoniac modifié carbone activé	706.92	66.22	50	3	0.5	5	(Ahmadfazeli et al., 2021)
carbone activé dérivé des déchets de thé	349.58	187.56	75	7	1	150	(Ebili et al., 2020)
Charbon actif à base de gousses de graines de siris (activation KOH)	1824.88	196.31	90	7	0.5	20	(Ahmed and Theydan, 2013a)
Charbon actif à base de gousses de graines de siris (activation au K ₂ CO ₃)	1676.16	180.74	90	7	0.5	20	(Ahmed and Theydan, 2013b)
Biochar magnétique à partir de la peau d'ail	1008.97	287	120	6.5	0.4	50	(Feng et al., 2022)
Charbon actif de Prosopis juliflora	-	17.33	60	6.7	1	10	(Manjunath and Kumar, 2018)
de biomasse et de carbones dérivés de déchets de Vallisneria natans	922.56	64.23	120	6.5	5	10	(L. Sun et al., 2019)
Prosopis juliflora charbon actif (activation KOH)	-	25.06	120	7	1	50	(Manjunath et al., 2020)
Charbon actif dérivé des coques de soja	1355.7	51.25	145	6.5	2	100	(Schneider et al., 2024)

Tableau I.2.2. Adsorption de Prednisolone sur différents adsorbants

Adsorbant	S _{BET} (m ² /g)	q _{max} (mg/g)	Temps (min)	pH	[Adsorbant] (mg/l)	[Prednisolone] (mg/l)	Références
nano biochar dérivé de feuilles d'artichauts	10.607	23.61	30	2	3	25	(Mahmoud et al., 2022)
Nanoplaquettes d'oxyde de graphène (GO)	-	22.94	60	6	2	10	(Bhattacharyya et al., 2018)
Le matériau de silice mésoporeuse SBA-15	809	9.26	24h	6.8	2.4	40	(Albayati and Abd Alkadir, 2019)

2.13. Conclusion

Durant ce chapitre, des notions de base concernant la technique d'adsorption ont été exposées, notamment la définition du procédé d'adsorption, les paramètres influençant ce processus, la cinétique d'adsorption, les isothermes et leur modélisation, ainsi que les principaux mécanismes mis en jeu dans le processus. Il est à noter qu'une partie importante de ce chapitre a été consacrée au biochar et son activation. Une synthèse de travaux liée à

l'élimination de deux produits pharmaceutiques (métronidazole et prednisolone) sur divers adsorbants a été également présentée afin de cerner les conditions opératoires de notre travail et d'essayer de donner un plus dans ce domaine.

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre 1 : Méthodologie expérimentale

1.1. Introduction

Toute étude expérimentale est basée d'une part sur la disponibilité des équipements de dosage, des outils d'analyse, de préparation ainsi que des produits chimiques nécessaires, et d'autre part sur le plan de travail à suivre qui comporte toutes les conditions opératoires à prendre en considération afin d'aboutir aux objectifs déterminés.

Le but de ce chapitre consiste à la présentation des protocoles analytiques et expérimentaux pour la préparation, la caractérisation, et l'application de deux adsorbants (d'un biochar et d'un charbon activé) à base des cônes de pin pour l'élimination des matières organiques (des produits pharmaceutiques). Dans cette partie, nous exposerons les caractéristiques des deux produits pharmaceutiques testés (métronidazole et prednisolone), les techniques de caractérisation de la structure, la morphologie, la texture et les groupements fonctionnels pour les adsorbants préparés, ainsi que le matériel et les produits chimiques utilisés dans les tests d'adsorption en solutions synthétiques et dans le cas d'un rejet pharmaceutique.

1.2. Préparation des adsorbants

Dans le but de diminuer les frais des charbons actifs commerciaux employés dans la dépollution des rejets urbains ou domestiques chargés en médicaments, la valorisation des matériaux locaux s'avère indispensable et constitue un aspect du développement durable. Le recyclage des cônes de pin collectés du forêt de BOUZINA-Batna a permis de produire quatre adsorbants (trois biochars et un charbon activé par l'acide phosphorique) dont le but est de traiter des eaux polluées par des produits pharmaceutiques. L'efficacité des matériaux préparés a été mise en évidence sur des solutions synthétiques puis sur un rejet pharmaceutique.

1.2.1. Biochars

Le procédé expérimental de la préparation des biochars consiste à collecter les cônes de pin, les diviser en petits morceaux, les laver avec de l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer toutes les impuretés ainsi que la poussière adhérente, puis les sécher à l'air libre. Pour s'assurer que les cônes ont été bien séchés, ils ont été maintenus dans une étuve à 110°C pendant 2 heures. Par la suite, les morceaux des cônes de pin sont écrasés en des petites particules de taille inférieure à 2 cm. La quantité de matériaux obtenue a été divisée en trois parties, la première a été carbonisée à 500°C, la deuxième à 700°C et la troisième à 900°C. La pyrolyse est réalisée dans un four à moufle (**Figure II.1.1**) pendant trois heures et à une

vitesse de chauffage de 10 °C/min dans des conditions limitées en oxygène. Après la pyrolyse, chaque quantité produite de la pyrolyse a été trempée dans une solution de HCl (0.05M) pour éliminer les matières minérales résultantes de la pyrolyse, puis lavée par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH proche de la neutralisation, puis séchée à 110°C pendant 24 heures. Enfin, elle a été écrasée dans un pilon afin de la sécher pour obtenir un poudre à des particules de range 0.1 à 0.25 mm et sauvegardée pour l'utiliser dans les tests d'adsorption. Les biochars obtenues sont nommées par la suite PCB-500°C, PCB-700°C et PCB-900°C correspondant aux températures de pyrolyse 500°C, 700°C et 900°C, respectivement.



Figure II.1.1. Four à moufle DAIHAN Scientific.

1.2.2. Charbon actif

Afin de diminuer l'énergie de pyrolyse et d'améliorer les caractéristiques texturales des cônes de pin, l'adsorbant synthétisé est activé par un acide phosphorique. Pour ce faire, une quantité des cônes de pin qui a été bien lavée, séchée et écrasée (la taille de 0,1 à 0,25 mm), a été imprégnée dans un acide phosphorique avec un rapport massique 3/1 pendant une durée de 8h avec une agitation de 300 tr/min. Après l'imprégnation, un séchage doit être nécessaire dans une étuve à 110°C pendant 24 h, puis la biomasse a été pyrolysée à 400°C pendant 3h heures à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et dans des conditions limitées en oxygène. Le charbon obtenu a été bien lavé avec 0.05 M de HCl et avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH proche de la neutralisation, puis séché à 110°C pendant 24 h, nommé PhAC (phosphoric activated carbon), et sauvegardé pour les essais d'adsorptions. Le schéma

qui résume la méthode de préparation des adsorbants synthétisés, est présenté sur la **Figure II.1.2**

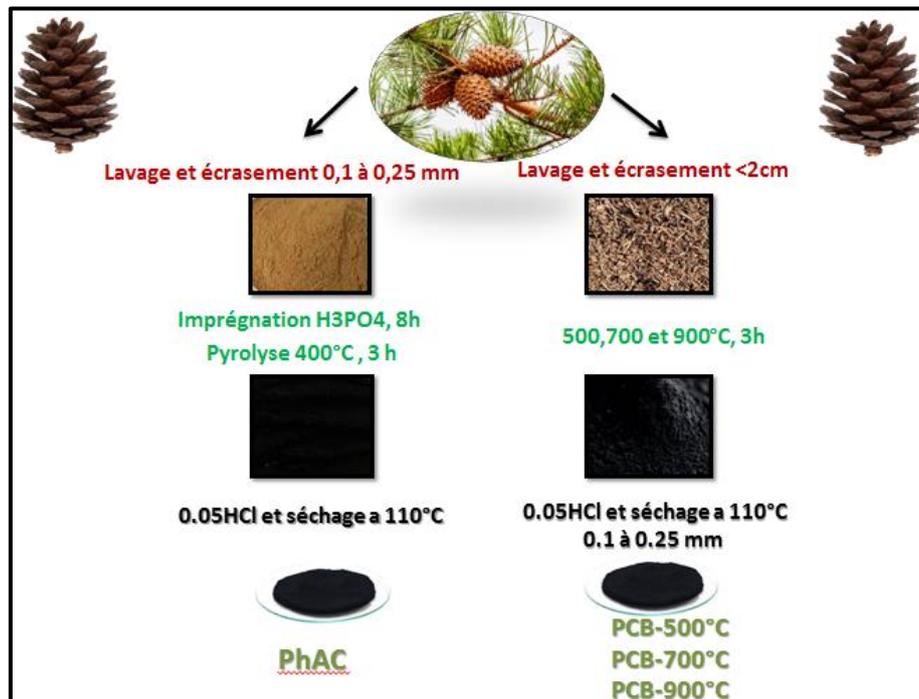


Figure II.1.2. Schéma présentatif de la méthode de préparation des adsorbants.

1.2.3. Caractérisation des adsorbants

La caractérisation structurale et texturale ainsi que la présence des groupements fonctionnels sur la surface des adsorbants est nécessaire pour comprendre le phénomène et les mécanismes d'adsorption parce que le volume des pores de matériaux, la surface spécifique, la structure de matériaux, la possibilité de la formation des liaisons chimiques entre les groupements fonctionnels de matériaux adsorbants avec celle des polluants ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites actifs de l'adsorbant.

1.2.3.1. Caractérisation texturale (S_{BET} , V_{pore} , S_{ext} , D_{moy})

Les caractéristiques de texture des adsorbants préparés peuvent être déterminées expérimentalement par la méthode de BET (Brunauer, Emmett et Teller) qui consiste à discerner l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée, en plus il est indispensable de retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Les résultats de la caractérisation de la texture ont été obtenus en utilisant ASAP 2010 versus 00 E. La méthode BET permet de

déterminer divers paramètres identifiant la caractérisation texturale à savoir la surface spécifique (S_{BET}), la surface extérieure (S_{ext}), le volume des pores (V_{pore}), ainsi que le diamètre moyen des pores (D_{moy}).

1.2.3.2. Caractérisation structurale (DRX)

La structure amorphe ou cristalline des adsorbants préparés a été déterminée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Bruker D8 Advance + (**Figure II.1.3**).



Figure II.1.3. Diffractomètre Bruker D8 Advance + (Crapci Biskra).

1.2.3.3. Caractérisation de la surface des adsorbants (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode utilisée pour l'identification des molécules organiques et inorganiques par leur surface chimique (groupements fonctionnels) à partir de leurs propriétés vibrationnelles (les vibrations des liaisons chimiques relient les atomes entre eux lorsqu'elles absorbent la lumière) ([Glassford et al., 2013](#)). Un spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630 (**Figure II.1.4**) a été utilisé pour la caractérisation de la surface chimique des adsorbants préparés. Ce dispositif est basé sur la technique d'échantillonnage de la réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance, ATR) en ZnSe qui est la technique d'échantillonnage la plus courante en spectroscopie infrarouge car elle est facile à utiliser et permet d'obtenir des spectres d'une meilleure qualité sans la nécessité de préparation d'échantillons ([Schmitt et Flemming, 1998](#)). Les spectres FTIR ont été enregistrés dans des longueurs d'onde entre 400 à 4000 cm^{-1} .



Figure II.1.4. Spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630.

1.2.3.4. Caractérisation de la morphologie des adsorbants (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope ESEM Thermo Fisher Prisma EX a été utilisée pour mettre en évidence la morphologie et la composition élémentaire des adsorbants utilisés dans cette étude.

1.2.3.5. Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC})

Les interactions électrostatiques sont des interactions entre deux molécules qui ont des charges différentes. Pour savoir et indiquer la présence de ces forces, il est indispensable d'identifier la charge à la surface de l'adsorbant et la charge à la surface de l'adsorbat. Pour les adsorbants, on définit le point de charge nulle ou le point isoélectrique pH_{PZC} qui représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives de cette même surface. Le protocole qui décrit la méthode de la détermination de pH_{PZC}, est brièvement expliqué par [Soudani et al. \(2022\)](#). 50 mg d'adsorbant a été ajouté à 50 ml de solutions de NaCl 0,1 M à différents pH initiaux; le pH a été ajusté avec du NaOH 0,1 M ou du HCl. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le pH de chaque solution a été mesuré et la valeur pH_{PZC} a été obtenue lorsque le pH initial était égal au pH final. Pour l'ajustement et la mesure de pH, on utilise un pH mètre **Figure II.1.5.**



Figure II.1.5. Un pH mètre

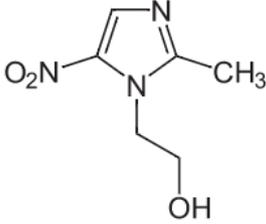
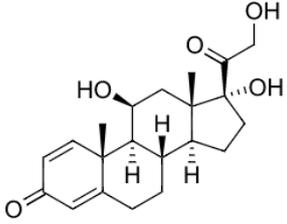
1.3. Essais d'adsorption

1.3.1. Préparation des solutions

L'objectif principal de cette étude consiste à l'élimination de deux substances médicamenteuses (la métronidazole et le prédnisolone) par adsorption sur des adsorbants préparés à base des cônes de pin. La métronidazole est un antibiotique prescrit dans les cas des diarrhées et des infections parasitaires, par contre, le prédnisolone est un anti-inflammatoire stéroïdien qui a été trop consommé notamment pendant la pandémie de Covid-19. Les principales caractéristiques physicochimiques de ces produits sont présentées dans le **Tableau II.1.1.**

Afin d'effectuer les essais nécessaires, les solutions mères des produits testés ont été préparées à 1000 mg/l pour le métronidazole et de 80 mg/l pour le prédnisolone, par la dissolution d'un comprimé de 500 mg de l'antibiotique dans une 500 ml d'eau distillée et de quatre comprimés de l'anti-inflammatoire dans un litre (1L) d'eaux distillée. Des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères pour les essais d'adsorption et l'établissement des courbes d'étalonnage. L'eau distillée utilisée dans la préparation des solutions mères et des solutions synthétiques est caractérisée par un pH de 5.41 et une conductivité de 0.25 $\mu\text{s}/\text{cm}$

Tableau II.1.1. Les caractéristiques physicochimiques du métronidazole et de prednisolone (Díaz-Blancas et al., 2018; Leng et al., 2023; Nishiwaki et al., 2009)

Caractéristique	Métronidazole	Prednisolone
Classe thérapeutique	Antibiotique	Anti-inflammatoire
Structure chimique		
Formule chimique	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃	C ₂₁ H ₂₈ O ₅
Masse molaire (g/mol)	171,16	360,444
Solubilité dans l'eau (mg/l)	7017,56	223
PKa	pKa ₁ =2,58, pKa ₂ =14,44	12.59
Taille moléculaire (nm)	X=0,668, Y=0,627, Z=0,262	X=1,37, Y=0,98
Onde d'absorbance (nm)	320	247
logKow	0.02	1.62

1.3.2. Description des essais d'adsorptions

Le mode opératoire des expériences de la rétention des produits pharmaceutiques sur les adsorbants préparés consiste à l'ajout d'une quantité fixe du matériau adsorbant à un échantillon de 50 ml d'eau distillée enrichie d'une concentration bien précise de polluant à une valeur de pH fixe, puis agitée à une vitesse bien déterminée. En fin de processus, l'échantillon traité a été filtré en utilisant des filtres de 45 µm de porosité pour éliminer le biochar utilisé.

Dans le but d'optimiser le procédé d'adsorption des substances médicamenteuses testées, et par conséquent cerner les paramètres opératoires les plus influençant, diverses conditions réactionnelles ont été variées dont l'essentiel des facteurs sont présentés dans le **Tableau II.2.2.**

Tableau II.1.2. Les conditions de fonctionnement des tests d'adsorption

paramètres	Solution synthétiques d'eau distillée		Les eaux résiduelles du laboratoire d'une pharmacie
	Système individuel	Système binaire	
Temps d'agitation (La cinétique d'adsorption)	2 à 300 min	2 à 300 min	2 à 300 min
		L'étude de système binaire et l'application sur un rejet des eaux d'un laboratoire ont été faite seulement avec le meilleur adsorbant préparé (PCB-900°C)	
Temps d'agitation pour les essais ci-dessous est le temps d'équilibre déterminé à partir des essais de la cinétique			
Effet de la dose de l'adsorbant	0.1 à 8g/l	Non effectué	0.1 à 8g/l
effet de la concentration initial de polluant	[MET]=5 à 400 mg/l [PRD]=5 à 80 mg/l [Adsorbant]=1g/L T=25°C ; pH=5.41 V= 1000 tr/min Les adsorbants : PCB-900°C, PhAC et CAP	[PRD]=5 à 80 mg/l [Adsorbant]=1g/L [métronidazole]=20 mg/l T=25°C V= 1000 tr/min pH=5.41	Non effectué
Effet de la vitesse d'agitation	100 à 1000 tr/min [Adsorbant]=1g/L T=25°C ; pH=5.41 [MET]=20 mg/l [PRD]=20 mg/l Les adsorbants : PCB-900°C, PhAC et CAP.	Non effectué	
Effet du pH	1 à 11 T=25°C V= 1000 tr/min [Adsorbant]=1g/L [MET]= [PRD]= 20 mg/l Les adsorbants : PCB-900°C, PhAC et CAP		
Effet de la température	25-30-40 et 50°C [Adsorbant]=1g/L V= 1000 tr/min pH=5.41 [MET]=5-400 mg/l [PRD]=5-80 mg/l La thermodynamique a été étudié seulement avec le meilleur adsorbent préparé (PCB-900°C)		

La quantité des polluants adsorbée a un temps t (q_t) en mg/g, et à l'équilibre (q_e) en mg/g et le rendement d'élimination des polluants en %, ont été calculés par les **équations.12.13.14** :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \quad (12)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (13)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (14)$$

Ou :

C_0 , C_t et C_e sont les concentrations initiales, dans un temps t et à l'équilibre des polluants en (mg/l), V est le volume de la solution de polluant en (L) et m est la masse de l'adsorbant utilisé en (g).

1.3.3. Réutilisation et la régénération des adsorbants

Le test de la réutilisation et de la régénération des adsorbants consiste à la détermination de l'efficacité et la capacité d'un adsorbant pour l'utiliser plusieurs fois avant et après la régénération. Les essais ont été effectués dans les conditions optimales spécifiées lors des essais d'adsorption. Une dose de 1g/l de meilleur adsorbant préparé a été ajoutée à des solutions de 20 mg/l de la métronidazole et de prednisolone, après chaque utilisation, le charbon a été récupéré et séché pour le réutiliser dans le prochain essai jusqu'à l'obtention d'un rendement d'élimination des polluants soit égal ou inférieur à 50%. Une régénération (lavage de l'adsorbant avec 0.05 HCl et avec de l'eau distillé jusqu'à la neutralisation suivie par un séchage à 110°C) a été réalisée, les essais d'adsorption ont été aussi répétés en utilisant l'adsorbant régénéré. Il est à noter que pour les tests d'adsorption, il est indispensable d'assurer une concentration d'adsorbant de 1g/l et de polluant de 20 mg/l.

1.3.4. Dosage des polluants

Pour le dosage des concentrations des produits pharmaceutique dans l'eau, on utilise la méthode spectrophotométrique qui est une méthode simple, rapide et précise. Cette méthode spectrophotométrique à UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert qui consiste à mesurer l'absorbance de la lumière par un milieu dans une longueur d'onde bien déterminée. Cette longueur d'onde est déterminée à partir des spectres d'absorbance. Les **Figures II.1.6 (a)** et **(b)** présentent les spectres d'absorbance pour la métronidazole et de prednisolone, respectivement. Ces spectres présentent un balayage des absorbances pour une solution d'une concentration bien définie (20 mg/l pour notre étude) pour des différentes longueurs d'onde. Le spectrophotomètre utilisé au cours de ce travail est photoLab^{*} 7600 UV-VIS (**Figure II.1.7**), alors que les longueurs d'ondes obtenues sont 320 et 247 nm pour la métronidazole et le prédnisolone, respectivement.

Il est à noter que la concentration du polluant dans un système individuel est égale à :

$$C_i = Abs_i * a$$

Alors qu'en système binaire (le traitement de deux polluants à la fois), la concentration de polluant est calculée selon Chan et al. (2017) et Pauletto et al. (2021) comme suite:

$$C_M = \frac{a_{p2} * Abs_1 - a_{p1} * Abs_2}{a_{M2} * a_{p2} - a_{M1} * a_{p1}}$$

$$C_P = \frac{a_{M2} * Abs_1 - a_{M1} * Abs_2}{a_{M2} * a_{p2} - a_{M1} * a_{p1}}$$

où a_{p1} , a_{p2} , a_{M1} , a_{M2} sont les constantes des courbes d'étalonnage du métronidazole et du prednisolone aux deux longueurs d'onde a_1 (320 nm) et a_2 (247 nm). Abs_1 et Abs_2 sont les absorbances mesurées de chaque composé pharmaceutique.

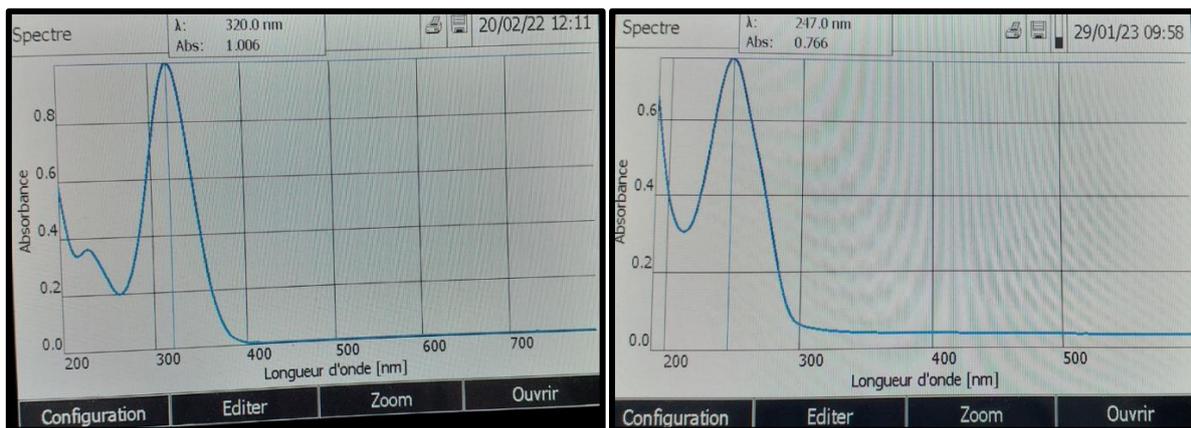


Figure II.1.6. (a) Spectre d'absorbance pour le métronidazole (b) Spectre d'absorbance pour le prednisolone.



Figure II.1.7. Spectrophotomètre photoLab* 7600 UV-VIS.

1.3.5. Régressions des modèles de la cinétique et des isothermes

La convenance des résultats obtenus expérimentalement avec des équations de modélisation doit être appréciée afin de déterminer l'écart entre les données réelles (empiriques) et celles prévues théoriquement. Afin de valider les modèles de la cinétique d'adsorption et les isothermes d'équilibre, deux fonctions d'erreur statistique telles que le coefficient de détermination (R^2), le chi carré (χ^2) ont été utilisées. Lorsque la valeur de R^2 est la plus proche de l'unité, et χ^2 est plus proche de 0, on peut dire que l'adéquation est parfaite.

L'adéquation est considérée meilleure pour le modèle dont la valeur de SSE est la plus faible, et le coefficient de détermination (R^2) (Equation (17)) représente le pourcentage de variabilité de la variable dépendante (la variance sur la moyenne). Il est utilisé pour analyser le degré d'adéquation de modèles isothermes et cinétiques avec les valeurs expérimentales (Kumar et Sivanesan, 2006). Il fournit la meilleure adéquation quand sa valeur est la plus proche de l'unité.

- Le coefficient de détermination R^2 : représente le pourcentage de variabilité de la variable dépendante, il est également un indice de la qualité de la prédiction de la régression linéaire. Sa valeur est calculée à partir de l'équation.15, et se situe entre 0 à 1 (Ayawei et al., 2017; Ncibi, 2008), une meilleure adéquation correspond à une valeur de R^2 proche de 1.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{\sum(q_{e,exp} - q_{e,moy})^2} \quad (15)$$

- chi carré χ^2 : Le test statistique du khi-deux (Equation.16) est essentiellement la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données théoriques prédites par les modèles (Ayawei et al., 2017; Ncibi, 2008), alors, plus la valeur de chi carrée est proche de 0 plus le modèle est mieux adéquat.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (16)$$

ou : $q_{e,exp}$ (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre obtenue à partir de l'équation 2), $q_{e,cal}$ (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre calculé, $q_{e,moy}$ (mg/g) est la moyenne de $q_{e,exp}$ et N est le nombre d'expériences.

Dans notre étude, le coefficient de détermination et le chi carré sont déterminés par le logiciel d'origine pro 2018.

1.3.6 Rejet pharmaceutique

Le rejet pharmaceutique employé dans ce travail a été collecté de la pharmacie de HABBEDDINE TOUFAHA Thniet El Abed-Batna, qui contient un laboratoire des analyses

des urines et de sang. Puisque ces eaux sont chargées de différentes matières organiques biodégradables et non biodégradables, elles nécessitent un prétraitement avant leur rejet respectant les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), et les normes Algériennes pour un objectif de protéger le milieu récepteur naturel. On a étudié la variation de la DCO (demande chimique en oxygène) qui signifie la présence de la matière minérale et organique biodégradable et non biodégradable en utilisant le meilleur adsorbant préparé. Les caractéristiques physicochimiques de rejet brut sont présentées dans le **Tableau II.1.3**:

Tableau II.1.3. Les caractéristiques physicochimiques du rejet pharmaceutique (OJAR, 2006)

Paramètres	Normes d'effluent industriel brut	Normes d'effluent traité		Le rejet
	Normes Algériennes	Normes OMS	Normes Algériennes	
DCO (mg/l)	<120	<90	<90	1325
DBO ₅ (mg/l)	<35	<30	≤30	17.28
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	7,69
Température (°C)	<30	<30	30	18

1.3.7. Mesure de la DCO par la méthode d'oxydoréduction

La demande chimique en oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière minérale oxydable et la matière organique, qu'elle soit biodégradable ou non biodégradable d'une eau. La méthode appliquée dans ce travail est la méthode de l'oxydoréduction qui consiste à oxyder la matière organique ou inorganique oxydable dans un échantillon. Alors la DCO d'un volume précis d'échantillon liquide (V) en litre est la quantité de dioxygène exprimée en mg qui est consommée par les matières oxydables présentées dans l'échantillon, il s'exprime en mgO₂/L. La DCO se mesure en réalisant une oxydation par le dichromate de potassium comme un agent oxydant. L'oxydation se fait en milieu acide en présence de sulfate d'argent comme catalyseur. La solution doit être portée à 148 °C dans un réacteur de DCO pendant 2h (**Figure II.1.8**). La quantité de polluant est déterminée à partir de l'excès de dichromate qui est dosé à l'aide d'une solution titrée de sel de Mohr (FeSO₄(NH₄)₂SO₄, 6H₂O), en présence de ferroïne comme indicateur de potentiel. La DCO a été calculée en fonction du volume de sel de Mohr ajouté.



Figure II.1.8. Réacteur de DCO WTW CR

1.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, le protocole des essais expérimentaux de l'élimination des produits pharmaceutiques par adsorption sur charbons préparés à bases des cônes de pin a été présenté. On a exposé les polluants à traiter et leurs caractéristiques physicochimiques, les adsorbants utilisés, les étapes de leur préparation, et les divers paramètres de leur caractérisation. Une

description détaillée des essais d'adsorption a été exhibée afin de faire apparaitre l'influence des paramètres opérationnels sur la dégradation des polluants testés.

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre2 : Caractérisation des adsorbants préparés

2.1. Introduction

La partie la plus délicate dans le procédé de dépollution des eaux par adsorption sur des matériaux adsorbants est bien évidemment l'interprétation des résultats obtenus en particulier les mécanismes mis en jeu dans l'élimination des polluants que soit d'une manière principale ou secondaire. Pour ce faire, récemment toute étude de recherche liée à cette technique comporte la caractérisation des adsorbants utilisés car cette dernière aide à cerner et faire apparaître les mécanismes les plus primordiaux.

Le présent chapitre a pour but d'exposer tous les résultats de la caractérisation des adsorbants utilisés (commerciaux ou synthétisés) dans cette étude. Les caractéristiques des matériaux adsorbants englobent les propriétés texturales et structurales, les groupements fonctionnels existant à la surface et la morphologie en se basant sur les analyses de BET, DRX, FTIR et MEB, respectivement. Les analyses, les observations, et les interprétations sont déterminées dans le contexte de l'effet de la température de pyrolyse ainsi que l'effet de l'agent activant (acide phosphorique) sur les propriétés des adsorbants. L'identification du pH du point de charge nulle a aussi été exhibée dans cette partie. L'importance de déterminer les propriétés des adsorbants sert à identifier les mécanismes mise en jeu dans le processus d'adsorption, et d'indiquer l'effet de ces caractéristiques dans la dégradation de la métronidazole et de prednisolone par le processus adsorption.

2.2. Caractérisation des adsorbants préparés

2.2.1. La texture

L'analyse des isothermes d'adsorption- désorption des quatre adsorbants préparés dans cette étude (trois biochar et un charbon actif à l'acide phosphorique) présentés sur la **Figure II.2.1**, a abouti aux propriétés texturales regroupées dans le **Tableau II.2.1**. D'après ce dernier, il apparaît qu'une augmentation de la température de pyrolyse a amélioré les caractéristiques texturales du biochar telles que la surface spécifique, la surface des micropores, la surface externe, ainsi que le volume des micropores. Lorsque la température de pyrolyse s'accroît de 500 à 900 °C, le volume des micropores et la surface spécifique ont augmenté de 89,18 % et 89,17 %, respectivement, et la surface des micropores et la surface externe ont été agrandies de 89,13 % et 89,27 %, respectivement. Des résultats similaires ont été rapportés par (Mohammed et al., 2018) qui ont indiqué que l'augmentation de la surface avec des températures plus élevées peut être due à la volatilisation des composés organiques, ce qui a créé plus de vides dans le biochar.

Afin d'obtenir un charbon activé avec des meilleures caractéristiques et diminuer l'énergie de pyrolyse, une activation chimique à l'acide phosphorique avant la pyrolyse à 400°C a été effectuée. L'activation chimique à l'acide phosphorique a été adoptée car plusieurs chercheurs ont montré que l'imprégnation dans l'acide phosphorique permettant de développer la structure poreuse des adsorbants (Baquero et al., 2003; Lim et al., 2010; Nahil and Williams, 2012; Puziy et al., 2002; Yakout and El-Deen, 2016). En observant le **Tableau.1**, les caractéristiques texturales du charbon activé à l'acide phosphorique (PhAC) s'avèrent satisfaisantes par rapport à celles obtenues à des températures de pyrolyse inférieures à 900 °C. A titre d'exemple, la surface spécifique de PhAC est de 428,65 m²/g, alors que celle à une température de 700°C est de 353,97 (m²/g), un volume des micropores de 0.206 (cm³/g) qui est supérieur à celui de biochar préparé à 700 °C (0,156(cm³/g)). Les résultats obtenus ont mis en évidence que le traitement à l'acide phosphorique de la biomasse avant la pyrolyse a permis l'agrandissement des pores et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique et les volumes des micropores (Chu et al., 2018). Une étude réalisée par Khalili et al. (2016) a montré que la production d'un charbon activé par l'acide phosphorique à base des cônes des pins donnent des excellents résultats avec une surface BET de 1470 m²/g.

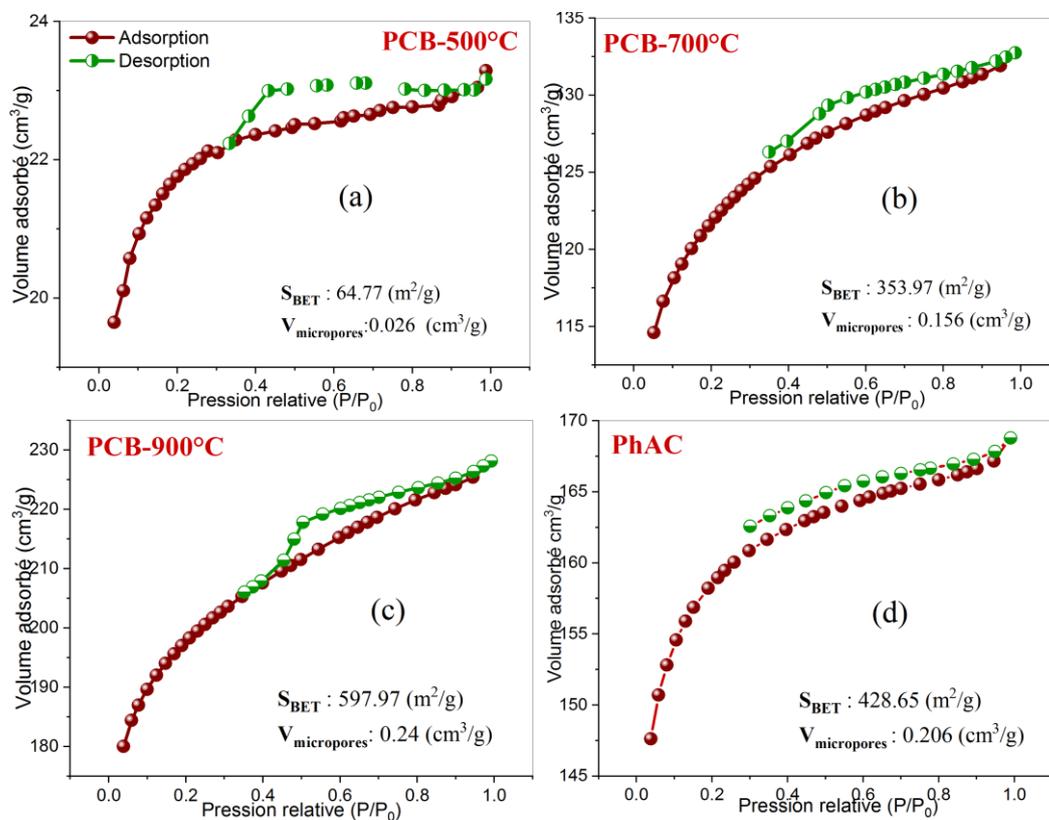


Figure II.2.1. Les isothermes d'adsorption-desorption de N₂a 77 K (a) de PCB-500°C, (b) de PCB-700°C, (c) de PCB-900°C, (d) de PhAC

Tableau II.2.1. Propriétés texturales des adsorbants préparés

Paramètre	Unité	PCB-500°C	PCB-700°C	PCB-900°C	PhAC
Surface BET (S_{BET})	(m^2/g)	64,77	353,97	597,97	428,65
Surface des micropores (S_{Micro})	(m^2/g)	47,98	280,56	441,5	338,82
Surface externe (S_{Ext})	(m^2/g)	16,79	73,41	156,47	89,83
Volume des micropores (V_{Micro})	(cm^3/g)	0,026	0,156	0,24	0,206
Diamètre moyenne des pores	nm	2,22	2,32	2,36	2,44

Concernant la distribution de tailles des pores des matériaux adsorbants préparés, la **Figure II.2.2** présente la courbe d'augmentation du volume des pores en fonction du diamètre moyen des pores en nm pour les adsorbants préparés par les cônes de pin. Les résultats obtenus indiquent qu'il existe une variété de tailles des pores dans les régions micro et méso poreuses et que la plupart d'entre elles se situe entre 2 et 50 nm (région des méso-pores). On peut également observer que l'élévation de la température de pyrolyse entraîne un accroissement de la distribution étroite de la taille des méso-pores. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température de pyrolyse entraîne l'élimination de la lignine, de la cellulose et l'hémicellulose présentes dans les pommes de pin. Par contre, dans le charbon activé PhAC, la distribution des tailles des pores dans la région des méso-pores est moins prononcée en les comparant avec les autres biochars préparés, ce qui veut dire que le matériau est microporeux plus que méso-poreux. Sachant que la taille moléculaire de la métronidazole est de $X = 0,668$ nm, $Y = 0,627$ nm et $Z = 0,262$ nm (Díaz-Blancas et al., 2018) et du prednisolone, $X = 1,37$ nm, $Y = 0,98$ nm (Nishiwaki et al., 2009), on peut remarquer que ces dimensions sont largement inférieures à la distribution étroite de la taille des méso-pores des biochars préparés et de PhAC qui était principalement comprise entre 1,80 nm et 7,5 nm. Ainsi, la diffusion des molécules de métronidazole et de prednisolone peut se produire principalement dans les méso pores de l'adsorbant via le mécanisme de remplissage des pores.

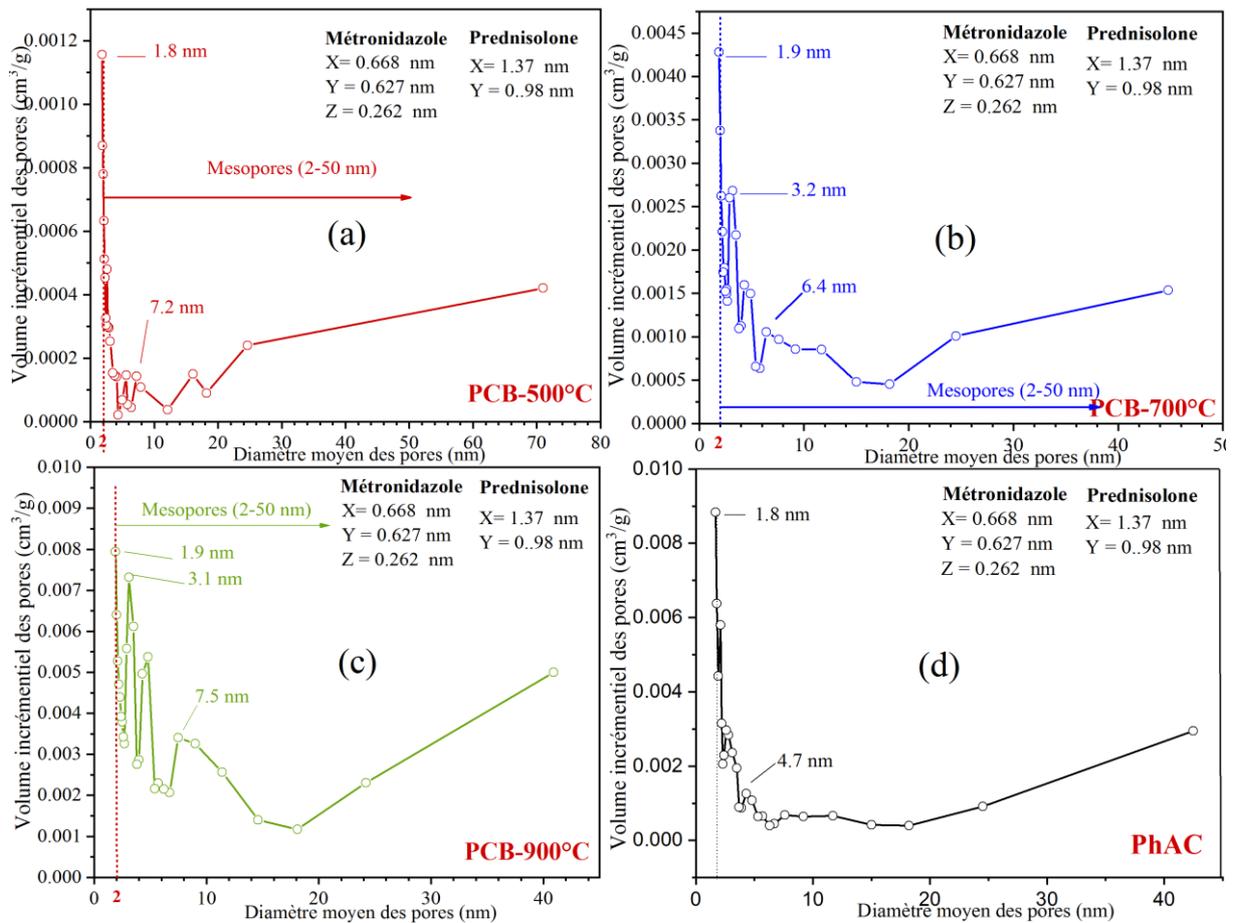


Figure II.2.2. Distribution de la taille des pores (a) de PCB-500°C, (b) de PCB-700°C, (c) de PCB-900°C, (d) de PhAC

2.2.2. La surface chimique

Les caractéristiques de la surface chimique des biochars et du charbon activé préparés ont été identifiées par l'analyse du spectre infrarouge. La **Figure II.2.3** expose les différentes bandes d'affectation pour les quatre adsorbants préparées (PCB-500°C, PCB-700°C, PCB-900°C et PhAC). On peut remarquer de nombreux pics qui constituent le spectre de PhAC et de PCB-500°C sachant que la température de pyrolyse est de 400°C et 500°C, respectivement. Cependant, avec l'accroissement de la température de pyrolyse, certaines bandes disparaissent et l'intensité des autres diminue ([Mohammed et al., 2018](#)). De larges régions spectrales allant de 1100 à 1300 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux fonctionnalités C-N et C-O ([Haeldermans et al., 2019](#)). Ces pics se trouvent dans le biochar préparé à 500°C et au charbon activé, alors qu'ils sont introuvables dans les spectres des biochars préparés à 700 et à 900°C où il y a une formation de -C- libres et une élimination de O à cause de la faible liaison de C-O ([Zhao et al., 2016](#)). Le C-H hors plan dans les cycles aromatiques et la vibration du cycle C-H de la pyridine ont été enregistrés à 870 et 747 cm⁻¹, respectivement ([Cantrell et al., 2012](#)). Le C=C

dans le cycle aromatique a été confirmé par la présence d'un pic à 1421 cm^{-1} (Mohammed et al., 2018). L'intensité du pic à 1565 cm^{-1} qui a été attribué aux cycles de pyridine C=C et les amines aromatique secondaire N-H; a diminué une manière significative lorsque la température de pyrolyse augmente (Cantrell et al., 2012; Khalili et al., 2015), ce qui indique qu'avec l'augmentation de la température le carbone volatile est disparu et il ne reste que le carbone fixé à la structure (Chen et al., 2012). Il est à noter qu'un faible pic a été observé à 1703 cm^{-1} attribué à la vibration d'étirement de C=O du carboxyle, des aldéhydes et des cétones formés par la dissociation de la cellulose et de l'hémicellulose (Cantrell et al., 2012; Chen et al., 2012; Suárez-Hernández and Barrera-Zapata, 2017). Ce pic disparaît avec l'accroissement de la température au-dessus de 500°C ce qui pourrait s'expliquer par l'instabilité des groupes carbonyles/carboxyles C=O induite par la déshydratation (Zhao et al., 2016). L'intervalle des pics faibles de 3500 à 3800 cm^{-1} (le pic vérifié est de 3700 cm^{-1}) est probablement attribué à l'étirement de OH dû à la rétention d'eau dans l'échantillon et/ ou aux hydroxydes, et peut également indiquer la présence des Si-OH d'origine minérale (Pattnaik et al., 2018). Par contre, pour les pics entre 3000 et 3200 cm^{-1} et entre 3200 et 3600 cm^{-1} attribués à la vibration d'étirement aliphatique de C-H, C et la liaison hydrogène O-H respectivement, étaient absents dans tous les biochars et le charbon actif préparés, en raison de la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose (de la pomme de pin) aux températures de gazéification (Kim et al., 2012; Suárez-Hernández and Barrera-Zapata, 2017).

En conclusion, Il apparaît que lorsque la température de pyrolyse augmente, le degré de déshydratation s'accroît, l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés, le carbone volatil disparaît et le carbone fixe reste pour participer à la formation de la structure du carbone aromatique (Cantrell et al., 2012; Chen et al., 2012; Kim et al., 2012; Zhao et al., 2016).

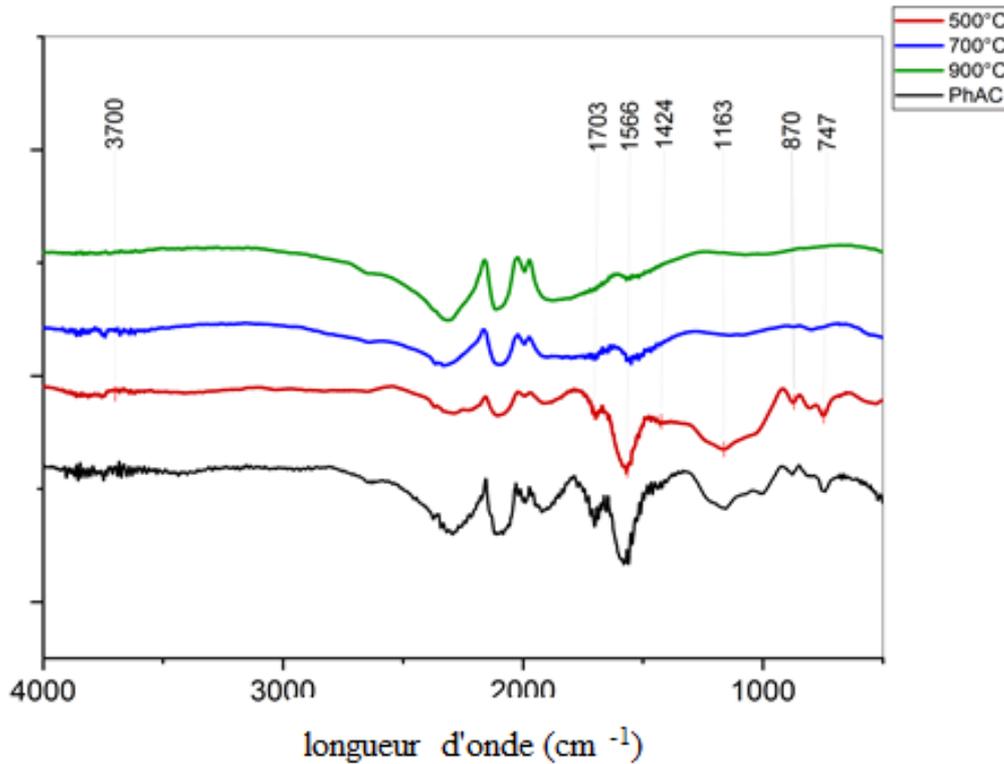


Figure II.2.3. Spectres FTIR des adsorbants préparés.

2.2.3. La structure

Les spectres de DRX des adsorbants synthétisés sont présentés sur la **Figure II.2.4** dont les résultats montrent une similitude dans la mesure où tous les adsorbants sont caractérisés par la présence de deux pics. Le premier large pic observé autour de 23° est attribué aux réflexions de Bragg (002) (Samira et al., 2020) qui représente le degré d'orientation parallèle et azimutale des anneaux aromatiques (Huang et al., 2009; Nouioua et al., 2023). Le second pic observé autour de 43.5° est attribué aux diffractions des carbones graphitiques et hexagonaux (Yan et al., 2021), ce pic est dû à la condensation des anneaux aromatiques (Mohan et al., 2018; Paris et al., 2005). D'après les spectres des quatre adsorbants, plus la température de pyrolyse augmente plus l'intensité de pic autour de 43.5° s'accroît ce que signifie que l'élévation de la température de pyrolyse sert au développement de la structure graphitique des adsorbants préparés activé ou non activé. Les recherches de Chaves Fernandes et al. (2020) et Huang et al. (2009) ont indiqué que plus le pic est net, plus le degré de condensation des anneaux aromatiques est important.

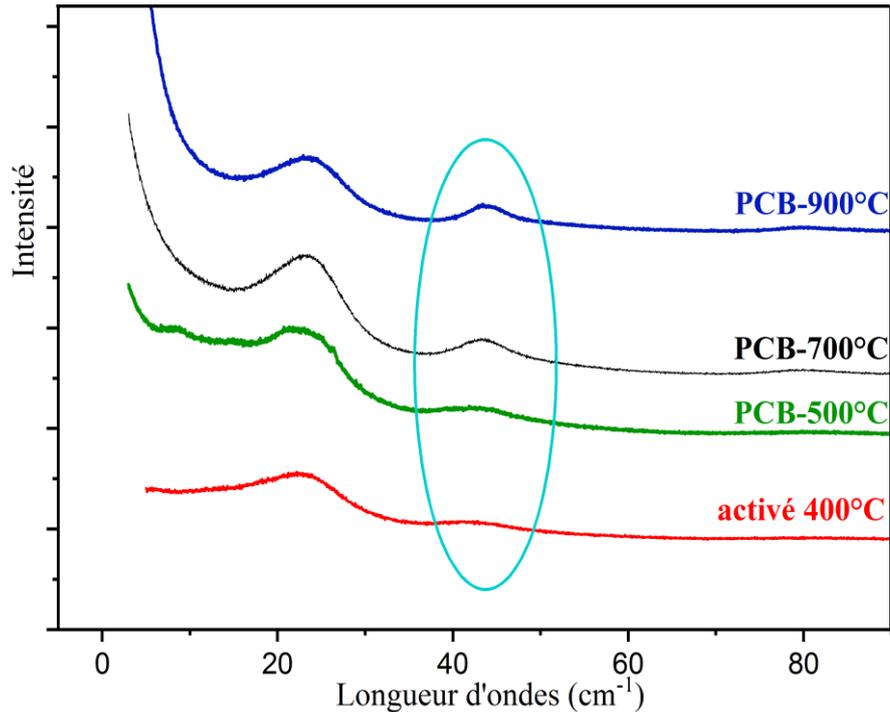


Figure II.2.4. La diffraction des rayons X des adsorbants préparés.

2.2.4. La morphologie des adsorbants

L'image SEM à une résolution de 100 micromètres de deux échantillons de PCB-900°C et de PhAC exposée sur la **Figure II.2.5**, montre une structure de surface hétérogène et une texture désordonnée avec la présence de cavités, de pores irréguliers et d'une structure poreuse pour le PCB-900°C (**Figure II.2.5.a**). Sa composition élémentaire (EDX) montre une composition riche en carbone (67,15 %), en azote (17,81 %) et en oxygène (12,66 %). Par contre, pour le PhAC (**Figure II.2.5.b**), la morphologie est caractérisée par une topographie irrégulière et une structure poreuse bien prononcée et presque uniforme, et sa composition élémentaire contient (51,07 %) de carbone, (16,17 %) de l'azote et (30,30 %) d'oxygène.

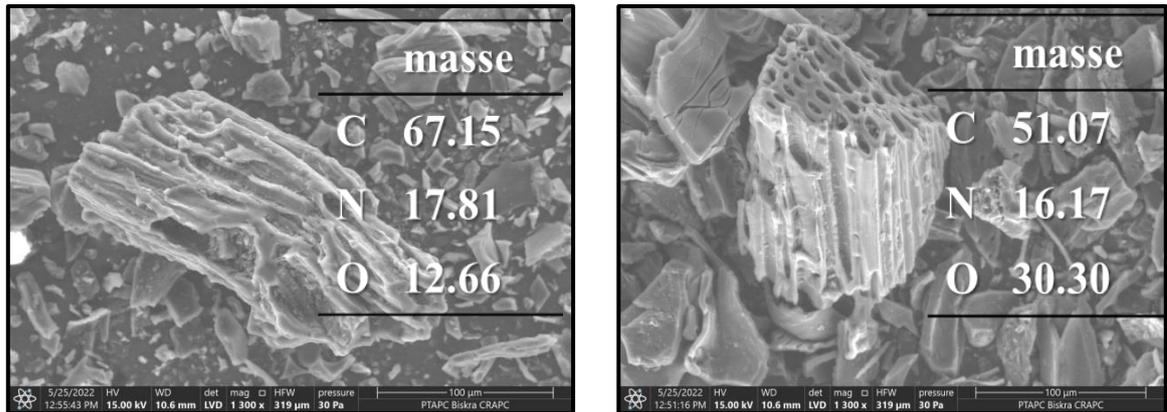


Figure II.2.5. Image de microscopie électronique à balayage (MEB) et les résultats de l'EDX du (a) PCB-900°C (b) du PhAC.

2.2.5. Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{PZC})

L'identification du pH_{PZC} est indispensable afin de définir la charge à la surface des adsorbants préparés. D'après (Liu et al., 2010), la surface de l'adsorbant est chargée négativement lorsque le pH du milieu est supérieur à pH_{PZC} , par contre, elle est chargée positivement si le pH est inférieur à pH_{PZC} . En examinant les graphes présentés sur la **Figure II.2.6**, il semble que les pH_{PZC} de PCB-900°C et de PhAC sont 5,98 et 4,11, respectivement, ce qui signifie que le PCB-900°C et le PhAC ont une charge négative lorsque le pH de la solution est supérieur à 5,98 et 4,11 et une charge positive lorsque le pH est inférieur à 5,98 et 4,11, respectivement.

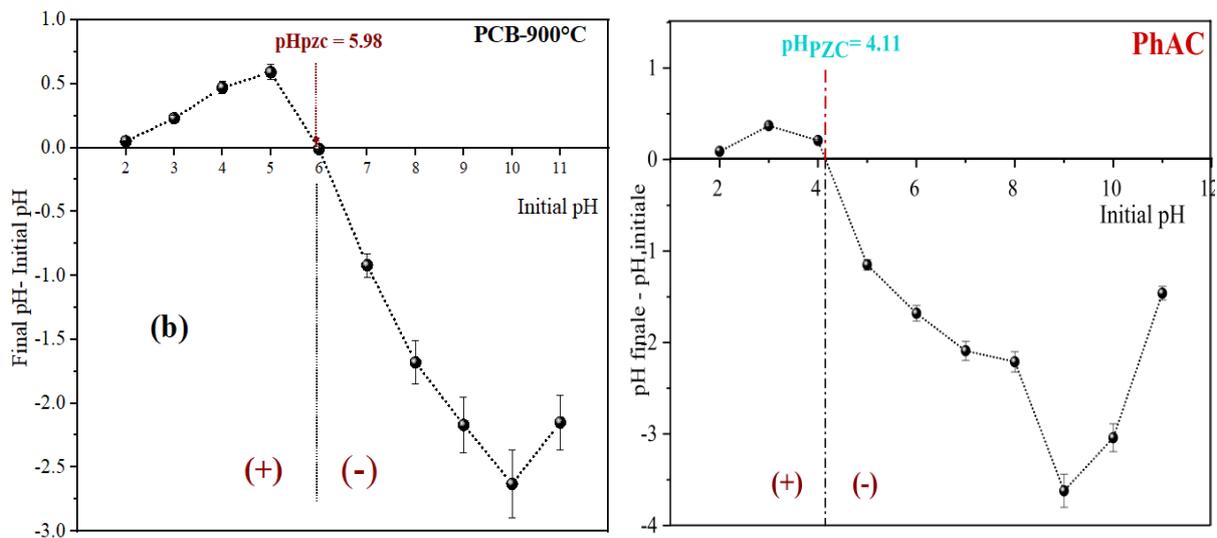


Figure II.2.6. Le pH_{PZC} de PCB-900°C et de PhAC

2.3. Caractérisation du charbon actif en poudre commercial

Le charbon actif en poudre commercial (CAP) utilisé dans cette étude pour les essais préliminaires de l'adsorption des médicaments testés, provient du laboratoire Riedel-de Haen. Les caractéristiques de ce charbon actif ont été étudiées et présentées par Soufiane (2022). Ce CAP est caractérisé par une structure amorphe avec deux pics à environ 23° et 43° , ce qui reflète la présence d'une structure aromatique (Figure II.2.7 (a)), et une surface chimique riche en groupements fonctionnels tels que C-H, C-O, C=C et OH qui participent à la formation des liaisons hydrogènes (Figure II.2.7(b)). Ce charbon est doté d'une grande surface spécifique d'environ $1147,48 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume de micropores de $0,490 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre moyen des pores de $1,71 \text{ nm}$ (Figure II.2.8(a)). Il est à noter que le pH_{PZC} du CAP est de $6,48$ (Figure II.2.8(b)).

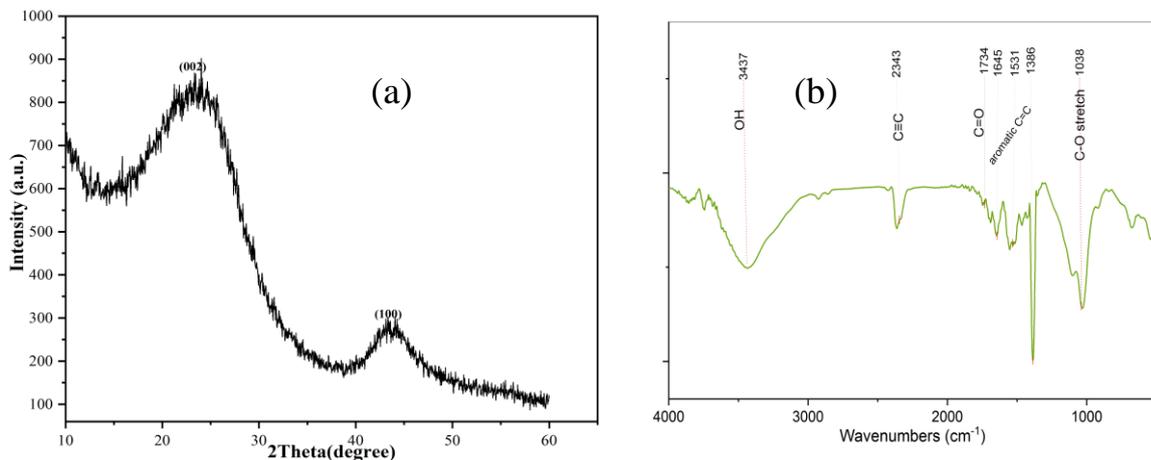


Figure II.2.7. (a) La diffraction des rayons X (b) Le spectre FTIR du charbon active en poudre commercial.

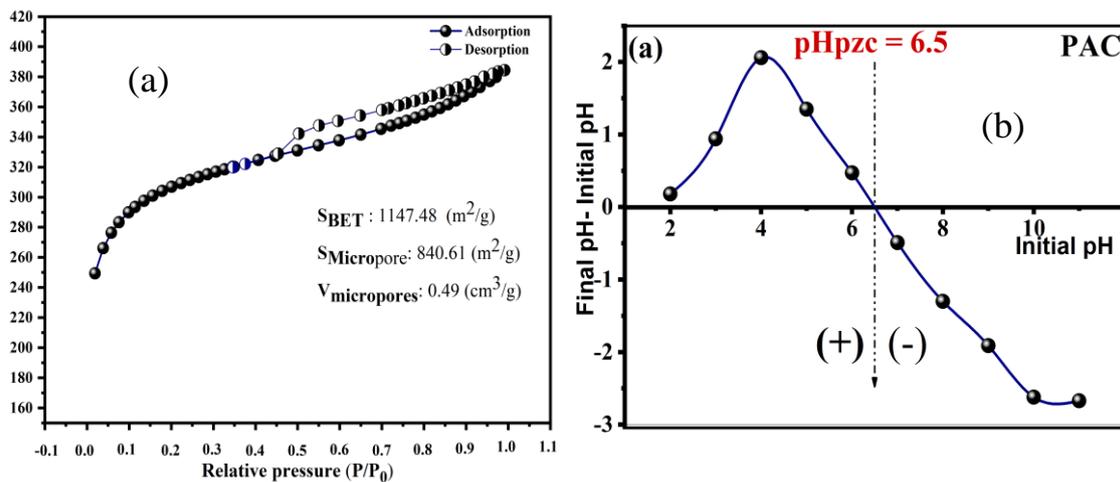


Figure II.2.8. (a) L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K **(b)** Le pH_{PZC} du charbon actif en poudre commercial.

2.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, la caractérisation texturale, structurale, et morphologique des adsorbants préparés et du charbon actif commercial a été présentée d'une manière détaillée. L'identification approfondie des propriétés des adsorbants joue un rôle primordial dans la détermination des mécanismes mis en jeu dans l'élimination des polluants testés par adsorption sur les adsorbants utilisés.

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre 3 : Adsorption de métronidazole et de prédnisolone en système individuel

3.1. Introduction

Le présent chapitre consiste à étudier la possibilité de dégrader les produits pharmaceutiques (la métronidazole et le prednisolone) par le procédé d'adsorption sur des matériaux carbonisés (le charbon actif commercial, des biochars, et de charbon activé préparés à base des pommes de pin). Pour ce faire, l'influence des conditions opératoires dans le processus d'adsorption en système individuel a été présentée, à savoir la cinétique, l'effet du pH, de la teneur initiale en adsorbant, de la vitesse d'agitation, de la teneur initiale en polluant, ainsi que l'effet de la température.

Des modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption sont appliqués pour mieux comprendre le processus d'adsorption, déterminer la capacité maximale retenue sur les adsorbants pour les deux polluants, et cerner les mécanismes qui entrent en jeu pour l'abattement des médicaments testés.

3.2. Etude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur charbon actif commercial

Le but des essais d'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone sur le charbon actif commercial en poudre (CAP) est de tester la possibilité de la rétention de ces deux produits sur des matériaux carbonisés, et d'établir par la suite une comparaison entre l'efficacité du CAP et celle des adsorbants préparés à base des pommes de pin pour l'élimination des produits pharmaceutiques testés. Divers paramètres réactionnels ont été variés tels que le temps de contact, le pH, la teneur initiale en CAP, la vitesse d'agitation, ainsi que la teneur initiale en polluant.

La **Figure II.3.1.a** présente la variation de la capacité d'adsorption dans des différents intervalles du temps d'agitation ; il semble que le rendement maximal de l'abattement de la métronidazole sur le CAP est de 99.26% pendant un temps d'équilibre de 20 min et pour le prédnisolone le rendement allant jusqu'à 99.39% dans un temps de contact de 15 min. L'adsorption des deux produits sur le CAP est très rapide du fait que les rendements atteignent des valeurs très importants dès les premières minutes de contact. Les résultats de la modélisation des points expérimentaux par les deux modèles non linéaires pseudo-premier-ordre et pseudo-deuxième-ordre ont permis de conclure que l'adsorption est chimique plus que physique car les résultats expérimentaux s'adaptent parfaitement avec le modèle pseudo-seconde-ordre avec R^2 de 91% et 88% et chi carré de 0.002 et 0.0008 pour la métronidazole et le prédnisolone, respectivement (**Tableau II.3.1**).

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des deux polluants est présenté par la **Figure II.3.1.b** qui montre qu'une vitesse maximale donne un meilleur rendement. Concernant l'effet du pH et d'après la **Figure II.3.1.c**, il apparaît que les rendements d'élimination ne présentent aucune variation significative, ce qui indique que les forces électrostatiques n'ont pas un effet majeur sur le processus d'adsorption des deux polluants.

En examinant La **Figure II.3.1.d** qui expose l'influence de la teneur initiale en CAP sur l'abattement de médicaments testés, on remarque une amélioration des rendements en fonction de la dose de CAP. Il semble qu'une dose de 1g/l est suffisante pour aboutir aux rendements maxima de 99.26% et 99.39% pour la métronidazole et le prédnisolone, respectivement.

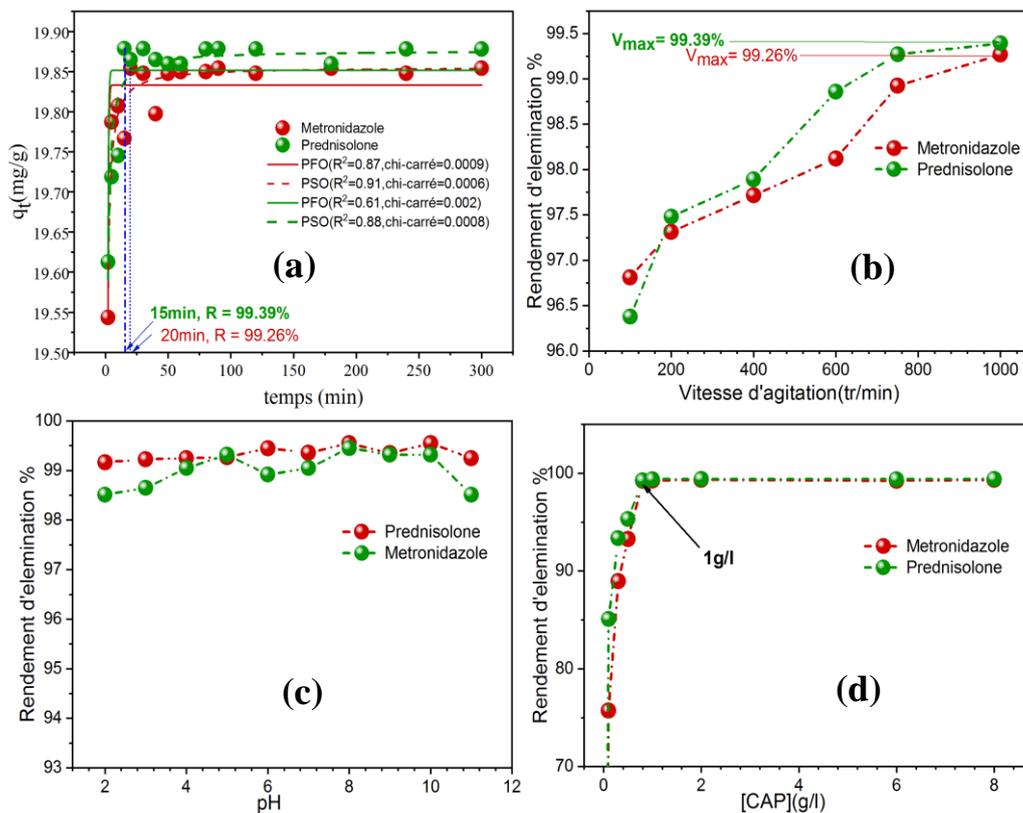


Figure II.3.1. (a) La cinétique d'adsorption de MET et de PRD sur le CAP, (b) Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de MET et de PRD, (c) L'effet du pH de milieu sur le rendement de dégradation de MET et de PRD, (d) Variation du rendement d'adsorption de MET et de PRD en fonction de la dose de CAP.

Tableau II.3.1. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone sur le CAP.

modèle	Paramètre	Métronidazole	Prednisolone
PFO: $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$q_{e,exp}$ (mg/g)	19.854	19.878
	q_{cal} (mg/g)	19.83	19.85
	K_1	2.11	2.21
	R^2	0.87	0.61
	χ^2	0.0009	0.002
PSO: $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$q_{e,exp}$ (mg/g)	19.854	19.878
	q_{cal} (mg/g)	19.856	19.876
	K_2	1.67	1.72
	R^2	0.91	0.88
	χ^2	0.006	0.0008

Concernant l'étude des isothermes d'adsorption, les résultats de la modélisation des points expérimentaux obtenus à l'équilibre par les trois modèles non linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin (**Figure II.3.2**) indiquent que le modèle de Langmuir est le modèle le plus adéquat avec des capacités d'adsorption maximale de 738,41mg/g et 165.34 mg/g pour la métronidazole et le prédnisolone respectivement. Les paramètres de chaque modèle sont regroupés dans le **Tableau II.3.2**.

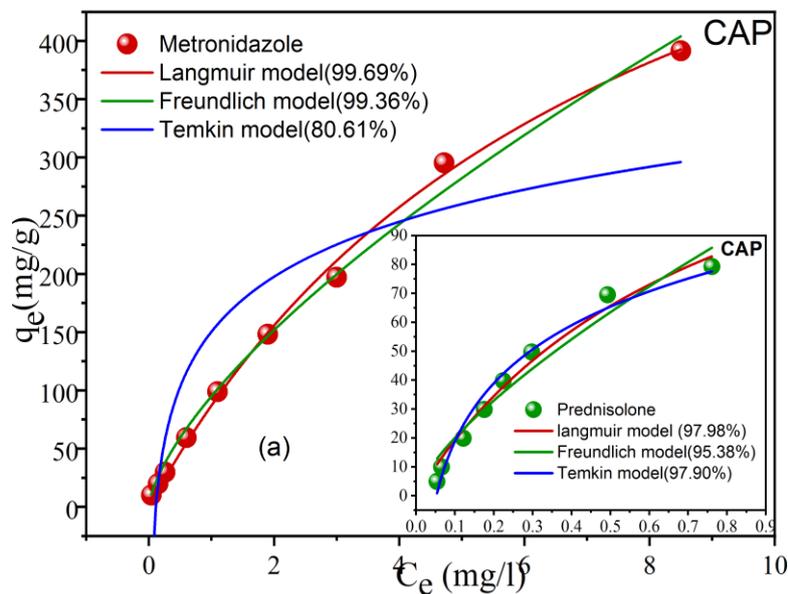


Figure II.3.2. Isothermes d'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone sur le CAP (Adsorbant = 1 g/L, Métronidazole = 10-400 mg/L, Prednisolone = 10-80 mg/L, temps de contact = 20 et 15 min, T = 25 C).

Tableau II.3.2. Les paramètres des isothermes d'adsorption.

Modèle	Parameters	Metronidazole	Prednisolone
Langmuir $q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Q_{\max} (mg/g)	738.41	165.34
	K_L (L/mg)	0.13	1.32
	R^2	0.996	0.98
	χ^2	62.56	17.18
Frendlich $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	N	1.48	1.39
	1/n	0.68	0.71
	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	94.99	104.32
	R^2	0.994	95.38
	χ^2	130.11	39.25
Temkin $q_e = \frac{R \times T}{B} \times \ln(A \times C)$	A	9.12	19.22
	B	36.42	85.70
	R^2	0.81	0.979
	χ^2	3942.24	17.86

En conclusion, il apparait que le charbon actif commercial en poudre est un excellent adsorbant pour les deux matières organiques avec des rendements supérieurs à 99% pendant des temps d'équilibre très courts de 15 et de 20 minutes avec des capacités d'adsorption maximales de 738.41 et 165.34 mg/g pour le métronidazole et le prédnisolone, respectivement. Les résultats obtenus en présence de CAP indiquent la possibilité de la dégradation des deux polluants par adsorption sur des matériaux carbonisés synthétisés.

3.3. Etude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur des biochars préparés à base des cônes de pin

3.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de sélectionner l'adsorbant le plus efficace parmi les trois biochars préparés à des différentes températures de carbonisation, une étude de la cinétique d'adsorption pour les deux polluants sur les trois biochars préparés (PCB-500°C, PCB-700°C et PCB-900°C) dans les mêmes conditions opératoires a été effectuée. Le meilleur biochar sera le biochar qui donne le plus grand rendement.

D'après les graphes présentés sur la **Figure II.3.3**, il semble que les rendements d'élimination des deux polluants (la métronidazole et le prédnisolone) sont importants pour le biochar préparé à une température de 900°C avec des rendements d'élimination de 98.57 et 99.10% pendant un temps d'équilibre de 30 min et pour une dose d'adsorbant de 1g/l pour le métronidazole et le prédnisolone, respectivement. Par conséquent, l'étude de la modélisation

de la cinétique ainsi que l'effet des autres paramètres réactionnels sera préconisée pour le biochar PCB-900°C.

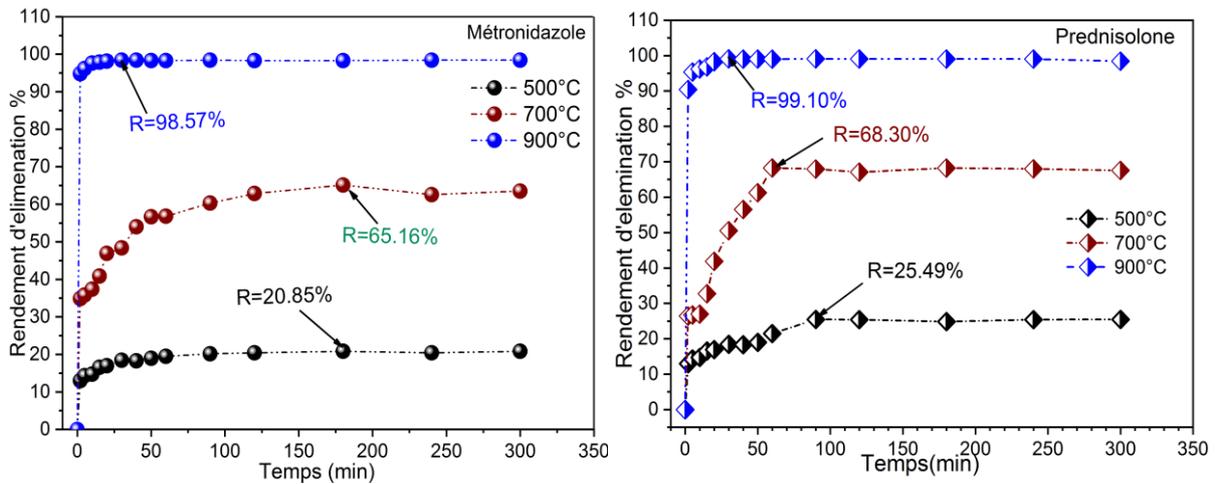


Figure II.3.3. Les rendements d'élimination de la métronidazole et de prédnisolone pour les trois biochars (PCB-500°C, PCB-700°C et PCB-900°C), pH=5.41, [adsorbant]=1g/l, [polluant]=20 mg/l et T=20°C.

La modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption de métronidazole et de prédnisolone sur le PCB-900°C est présentée par la **Figure II.3.4.a** et la **Figure II.3.5.b**. Ces dernières montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'accroissement du temps de contact et atteint des valeurs maximales dès les deux premières minutes, avec une capacité d'adsorption de 18,97 mg/g et 18.1 mg/g pour métronidazole et prédnisolone, respectivement. Toutefois, les meilleurs rendements ont été enregistrés pendant un temps d'équilibre de 30 min avec des rendements de 98.57 et 99.10 % et des capacités d'adsorption maximales de 19,71 mg/g et 19,82 mg/g pour la métronidazole et le prédnisolone, respectivement. Les données expérimentales de la cinétique ont été analysées et ajustées par les modèles non linéaires de PFO, PSO et le modèle linéaire de diffusion intra-particulaire et les résultats de la modélisation sont présentés dans le **Tableau II.3.3**. D'après le R^2 , χ^2 et la capacité d'adsorption calculée (q_{cal}), le modèle PSO semble le modèle le plus adéquat avec un R^2 de 0,959 et 0.96, un χ^2 de 0,002 et 0.009 et une capacité d'adsorption calculée de 19,71 mg/g et 19.83 mg/g ce qui indique que le processus d'adsorption est chimique plus que physique.

Le transfert des molécules de métronidazole et de prédnisolone sur la surface et dans les pores de PCB-900°C a été analysé par le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats présentés sur la **Figure II.3.4.b** et la **Figure II.3.5.b** montrent que l'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone peut être décomposée en deux étapes. La première étape

indique la diffusion des molécules de la métronidazole et de prédnisolone vers la surface externe du PCB-900°C lorsque la valeur de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (K_{int}) est élevée, ce qui signifie que la diffusion externe de la métronidazole sur la surface du biochar est rapide. La seconde étape correspond à la diffusion de la métronidazole et de prednisolone dans les micropores du biochar. Les valeurs des constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire sont présentées dans le **Tableau II.3.3**.

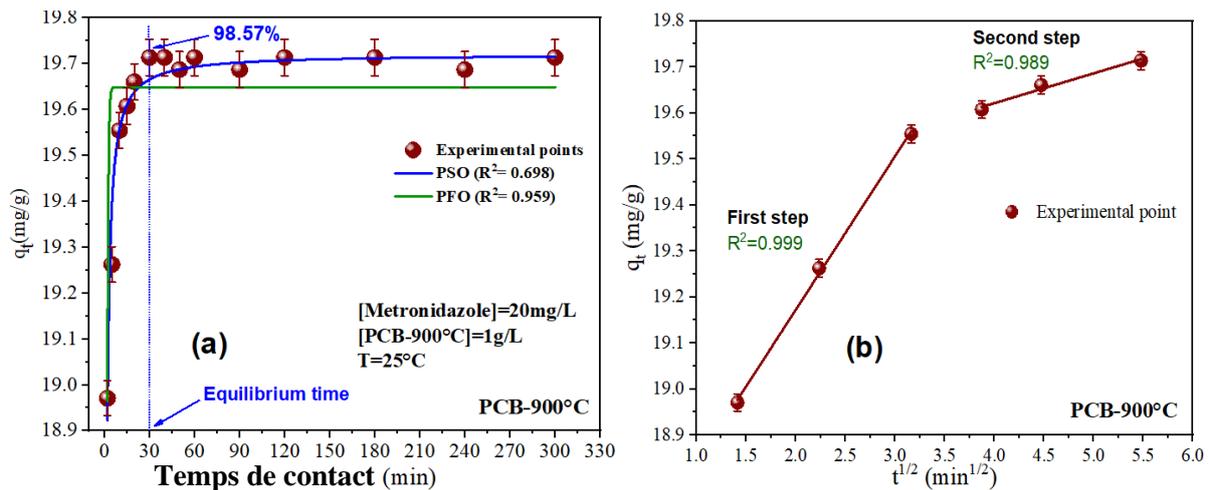


Figure II.3.4. (a) Ajustement non linéaire des modèles cinétiques (PFO et PSO), (b) Ajustement linéaire du modèle cinétique (diffusion intra-particulaire) aux données expérimentales. (Dose de PCB-900°C = 1 g/L, [Métronidazole]₀ = 20 mg/L, T = 25 °)

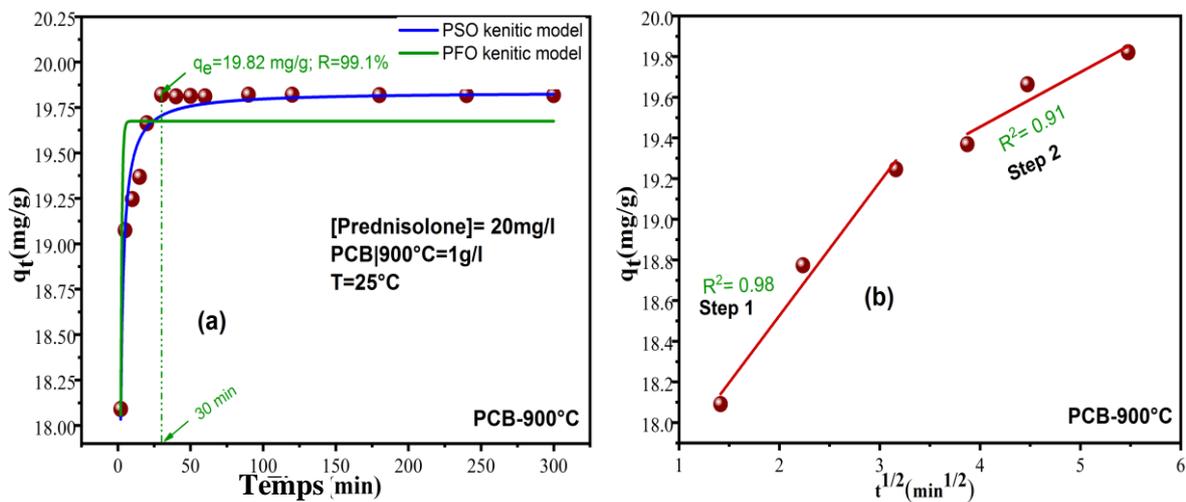


Figure II.3.5. (a) Ajustement non linéaire des modèles cinétiques (PFO et PSO), (b) Ajustement linéaire du modèle cinétique (diffusion intra-particulaire) aux données expérimentales. (Dose de PCB-900°C = 1 g/L, [Prednisolone]₀ = 20 mg/L, T = 25 °C).

Tableau II.3.3. Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption de la métronidazole et de prednisolone

Model	Paramètre	Métronidazole	Prédnisolone
PFO: $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$q_{e,exp}$ (mg/g)	19.71	19.82
	q_{cal} (mg/g)	19.65	19.67
	K_1	1.679	1.25
	R^2	0.698	0.75
	χ^2	0.016	0.06
PSO: $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$q_{e,exp}$ (mg/g)	19.71	19.82
	q_{cal} (mg/g)	19.72	19.836
	K_2	0.601	0.25
	R^2	0.959	0.96
	χ^2	0.002	0.009
Intra-particle diffusion : $q_t = K_{int} t^{1/2} + C$	$K_{int,1}$ (mg/g.min ^{1/2})	0.333	0.66
	C_1 (mg/g)	18.51	17.21
	R^2	0.999	0.98
	$K_{int,2}$ (mg/g.min ^{1/2})	0.065	0.27
	C_2 (mg/g)	19.36	18.38
	R^2	0.989	0.9

3.3.2. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption des polluants est essentielle pour déterminer l'importance des interactions électrostatiques entre les particules d'adsorbant et les molécules d'adsorbant qui ont une charge de surface différente. En général, l'adsorption des produits pharmaceutiques dépend fortement du pH de la solution car il affecte l'ionisation des composés pharmaceutiques; lorsque le pH est supérieur au pKa, les produits pharmaceutiques acides acquièrent une charge négative et lorsque le pH est inférieur au pKa, les produits pharmaceutiques acides acquièrent une charge positive (Pauletto et al., 2021; Sekulic et al., 2019). Le pH de la solution n'affecte pas seulement l'ionisation des produits pharmaceutiques mais également la charge de la surface des adsorbants. Lorsque le pH > pH_{PZC}, la charge de la surface d'adsorbant est négative et lorsque le pH < pH_{PZC}, la charge de la surface d'adsorbant est positive (Liu et al., 2010). La variation des rendements d'élimination de la métronidazole et de prédnisolone en fonction du pH de milieu exposée sur la **Figure II.3.6** indique que l'efficacité d'élimination de la métronidazole et de prédnisolone par le PCB-900°C n'est pas affectée par la variation du pH de la solution (entre 2 et 11) car les rendements d'élimination des deux produits pharmaceutiques sont très proches allant de 98,06 % à 99,40 % et 99.10% à 99.77% pour le métronidazole et le prédnisolone, respectivement.

Pour le premier médicament, Díaz-Blancas et al. (2018) indique que la métronidazole est chargée positivement lorsque le pH est inférieur au pKa1 (2,58), par contre, il est sous forme

neutre lorsque le pH est compris entre 5 et 11. Concernant le biochar préparé, à un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (5,98), la surface du PCB-900°C est chargée négativement, tandis que la métronidazole est sous sa forme neutre. En revanche, à un $\text{pH} < 5,98$, la surface de l'adsorbant testé est chargée positivement et la métronidazole est sous sa forme neutre. Cela permet de conclure que la variation du pH du milieu n'a pas d'effet significatif sur la rétention de la métronidazole sur le PCB-900°C. Par conséquent, on peut déduire que l'interaction électrostatique ne joue pas un rôle majeur dans la dégradation de la métronidazole. La même conclusion a été établie par [Feng et al. \(2022\)](#) et [Lei Sun et al. \(2019\)](#).

Concernant le deuxième polluant, d'après [Leng et al. \(2023\)](#), le prednisolone est un composé ayant un pK_a de 12.59, ce qui signifie que le prédnisolone possède une charge positives dans la gamme du pH étudié. Bien que la charge du PCB-900°C varie (positive lorsque $\text{pH} < 5.58$ et négative lorsque $\text{pH} > 5.58$), le rendement d'élimination de prednisolone sur le PCB-900°C est meilleur pour toutes les valeurs du pH, ce qui signifie que les interactions électrostatiques n'ont pas un effet prépondérant sur l'adsorption de la prédnisolone.

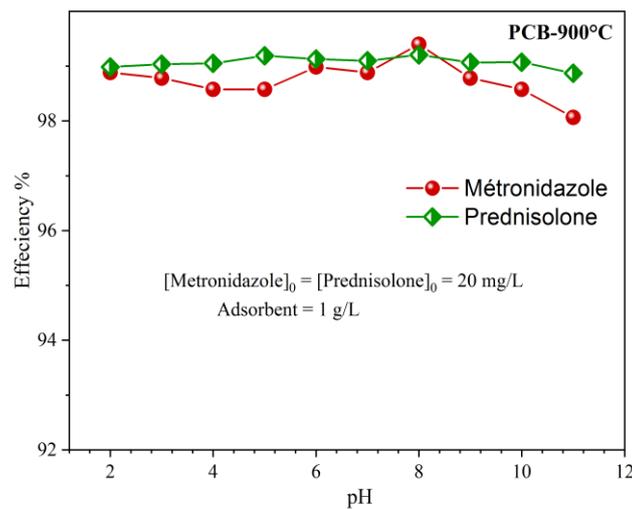


Figure II.3.6. Variation des rendements de dégradation de la métronidazole et de prednisolone en fonction du pH de milieu. ($[\text{PCB-900}^\circ\text{C}] = 1\text{ g/L}$ $[\text{Polluant}] = 20\text{ mg/L}$ et $T = 25^\circ\text{C}$)

3.3.3. Effet de la dose de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la teneur en adsorbant a été réalisée dans l'eau distillée en ajoutant différentes concentrations de biochar allant de 0,1 à 8 g/L. La **Figure II.3.7** montre que les rendements d'élimination de métronidazole et de prednisolone augmentent avec l'accroissement de la teneur en PCB-900°C. Ceci peut s'expliquer par une augmentation des

sites actifs suite à une augmentation de la surface de l'adsorbant (Nasuha et al., 2010). La dose optimale d'adsorbant était de 1g/L avec un rendement de 98.57% et 99.10% pour la métronidazole et le prédnisolone, respectivement.

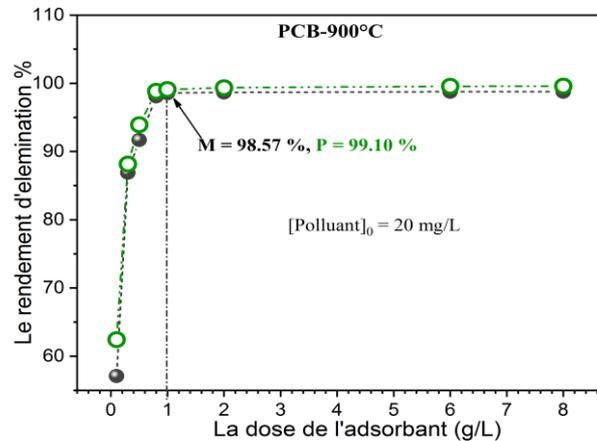


Figure II.3.7. Variation des rendements de dégradation de la métronidazole et de prédnisolone en fonction de la teneur en PCB-900°C. (pH = 5.41, V = 1000 tr/min, [Polluant] = 20mg/L et T=20°C)

3.3.4. Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation a été menée en faisant varier la vitesse de mélange de 100 à 1000 tr/min tout en gardant les autres paramètres constants (le temps de contact, la concentration de polluant et de biochar, le pH et la température du milieu). Les résultats obtenus présentés sur la **Figure II.3.8**, montrent que les rendements de l'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone sur le biochar (PCB-900°C) ont augmenté de 96.53% à 98,57% et de 97.37 % à 99,10% lorsque la vitesse d'agitation a augmenté de 100 tr/min à 1000 tr/min. Cette observation peut s'expliquer par la présence d'une couche d'écoulement immobile à la surface de l'adsorbant qui décrit une résistance au transfert de masse externe autour de biochar, qui peut être réduite si la vitesse d'agitation est augmentée (Ali, 2014; Zhu et al., 2011).

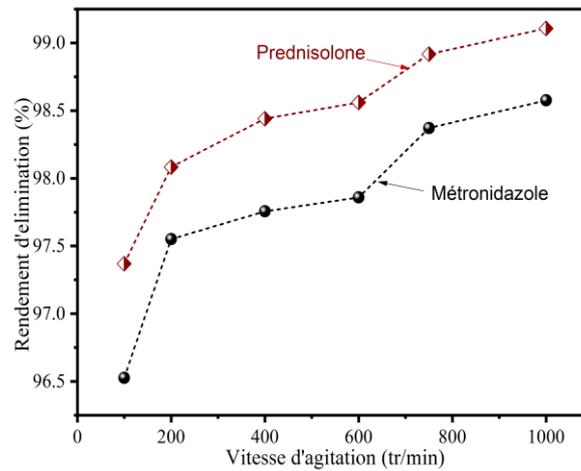


Figure II.3.8. La variation des rendements d'élimination de métronidazole et de prédnisolone en fonction de la vitesse d'agitation, pH=5.41, [adsorbant]=1 g/l, [polluant]=20 mg/l et T=20°C.

3.3.5. Effet de la teneur initiale en polluant et étude des isothermes d'adsorption

Etudier l'effet de la variation de la teneur initiale en polluant sur l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le biochar PCB-900°C constitue un facteur clé pour déterminer la capacité maximale d'adsorption ainsi que pour spécifier les mécanismes contribuant dans l'élimination de ces polluants. Pour ce faire, les concentrations initiales des médicaments ont été variées de 10 à 400 mg/l pour la métronidazole et de 10 à 80 mg/l pour le prédnisolone durant 30 minutes d'agitation en température de 25°C. Par la suite, les points expérimentaux acquis ont été modélisés par les isothermes de Langmuir basé sur l'hypothèse que l'adsorption est monocouche et homogène sans interaction entre les molécules (Langmuir, 1918), Freundlich qui suppose que l'adsorption est multicouche et hétérogène, avec une interaction entre les molécules adsorbées (Freundlich, 1907) et Temkin basé sur le processus de chimisorption multicouche (Chen et al., 2022). La Figure II.3.9 expose les courbes des isothermes d'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone sur le PCB-900°C à 25 °C, alors que le Tableau II.3.4 englobe les paramètres d'ajustement des trois modèles ainsi que les coefficients de corrélation entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux.

D'après les valeurs de R^2 et χ^2 de chaque modèle, il semble que les données expérimentales sont en accord avec les trois modèles dans l'ordre suivant : Temkin (0,987 et 0.96), Freundlich (0,95et 0.94) et Langmuir (0,947 et 0.89) pour la métronidazole et le prédnisolone, respectivement, ce qui suggère que l'adsorption des deux polluants est chimique et plus hétérogène sur le PCB-900°C.

Il est à noter que la capacité maximale d'adsorption des médicaments testés obtenue par le biochar dérivé de la pomme de pin à 900°C est plus élevée que celles obtenus en présence d'autres adsorbants dans d'autres recherches. A titre d'exemple, la capacité d'adsorption maximale pour la métronidazole (138,94 mg/g) obtenue par l'isotherme de Langmuir est supérieure à celle obtenue dans les études de [Manjunath and Kumar \(2018\)](#), [Lei Sun et al. \(2019\)](#) et [Ahmadfazeli et al. \(2021\)](#). La même remarque, la capacité maximale pour le prednisolone (35.99 mg/g) est importante comparée à d'autres études en présence d'autre adsorbants, telles que les nano-plaquettes d'oxyde de graphène (GO) (22,94 mg/g) ([Bhattacharyya et al., 2018](#)) et le dérivé de diamine enrichi de nano-biochar (21,93 mg/g) ([Mahmoud et al., 2022](#)).

Dans l'isotherme de Freundlich, le paramètre $1/n$ donne une idée sur l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface, ce qui indique la distribution relative de l'énergie et l'hétérogénéité des sites d'adsorption. Lorsque $1/n$ est supérieur à zéro et inférieur à 1, l'adsorption est favorable, et lorsque $1/n$ est supérieur à 1, le processus d'adsorption est défavorable, et il est irréversible lorsque $1/n = 1$ ([Al-Ghouti and Da'ana, 2020](#)). Dans cette étude, les valeurs de $1/n$ de l'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone sur PCB-900°C étaient de 0,27 et 0,21, respectivement. Ces valeurs étant inférieures à 1 signifient que l'adsorption des deux produits pharmaceutiques est favorable sur le PCB-900°C.

La nature de l'adsorption est indiquée par le facteur de séparation (R_L) qui est une constante sans dimension basée sur l'isotherme de Langmuir. Le facteur de séparation indique que si l'adsorption est linéaire ($R_L=1$), irréversible ($R_L=0$), défavorable ($R_L>1$), ou favorable ($0 < R_L < 1$) ([Al-Ghouti and Da'ana, 2020](#); [Ayawei et al., 2017](#); [Tran et al., 2017](#)). Dans cette étude, les valeurs de R_L varient de 0,002 à 0,146 pour la métronidazole et de 0,002 à 0,038 pour le prédnisolone. Puisque les valeurs de R_L sont inférieures à 1, on peut déduire que l'adsorption des deux produits pharmaceutiques est favorable.

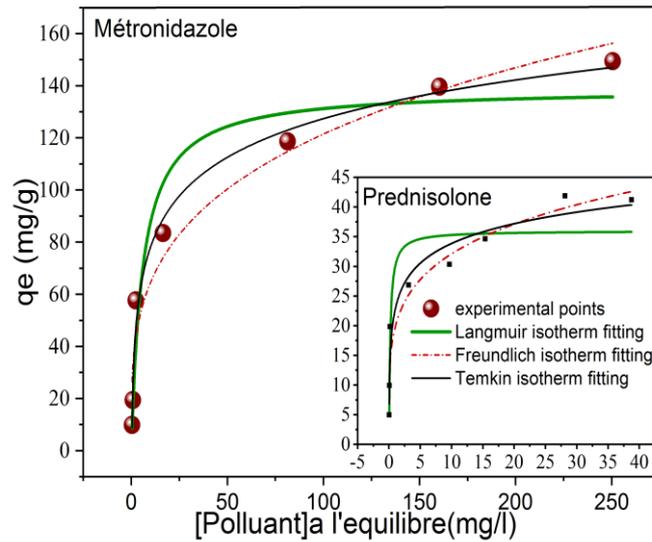


Figure II.3.9. Isothermes d'adsorption du métronidazole et de prédnisolone sur le PCB-900 C (Adsorbant = 1 g/L, Métronidazole = 10-400 mg/L, Prédnisolone = 10-80 mg/L, temps de contact = 30 min, T = 25 C).

Tableau II.3.4. Paramètres des modèles des isothermes d'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone

Modèle	Paramètre	Métronidazole	Prédnisolone
Langmuir $q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Q_{\max} (mg/g)	138.94	35.99
	K_L (L/mg)	1.171	5.06
	R^2	0.947	0.89
	χ^2	202.576	24.99
Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n}$	N	3.642	4.78
	1/n	0.27	0.21
	K_F (mg/g)/ (mg/L) ^{1/n}	34.306	19.85
	R^2	0.957	0.94
Temkin $q_e = \frac{R \times T}{B} \times \ln(A \times C)$	χ^2	163.129	12.43
	A	3.87	116.36
	B	115.87	513.38
	R^2	0.989	0.96
	χ^2	40.99	9.57

3.3.6. Effet de la température (Etude thermodynamique)

Pour mieux décrire le processus d'adsorption des deux polluants sur le PCB-900°C, il est indispensable de déterminer les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° . La variation de l'énergie de Gibbs ou l'enthalpie libre (ΔG°) signifie la spontanéité du processus d'adsorption, si $\Delta G^\circ < 0$, l'adsorption est favorable et spontanée, sinon elle n'est pas spontanée (Anastopoulos and Kyzas, 2016). La variation de l'enthalpie standard (ΔH°) donne une

information sur l'effet de la température sur le processus, autrement dit si le processus d'adsorption est endothermique ou exothermique ($\Delta H^\circ > 0$, l'adsorption est endothermique, sinon elle est exothermique). La variation de l'entropie standard (ΔS°) reflète le caractère aléatoire de l'adsorbant sur l'interface solide/solution (si $\Delta S^\circ < 0$, le mécanisme d'adsorption est moins aléatoire, sinon il est plus aléatoire) (Tran et al., 2016).

L'équation (17) donne la relation qui lie les trois paramètres thermodynamiques précités :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

Le ΔG° est calculé selon la relation (10):

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

En remplaçant ΔG° de l'équation (10) dans l'équation (17), on obtient la relation de Van't Hoff

$$\ln(K_C) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

Où :

ΔG° est la variation de l'énergie de Gibbs en (kJ/mol), ΔH° est la variation d'enthalpie en (kJ/mol), ΔS° est la variation d'entropie en (kJ/mol/K), R (8.314 J/mol.K) est la constante universelle des gaz rares égale à 8.314 J/mol.K, T est la température absolue en (K), et K_C (sans dimension) est la constante d'équilibre.

Pour le calcul de K_C , diverses approches ont été utilisées dans la littérature. Dans la présente étude, on a adopté l'approche qui considère que la constante d'équilibre K_C est obtenue par la multiplication de la constante de l'isotherme de Langmuir K_L (L/mg) pour chaque température par $55,5 \times 10^3$ et par la masse molaire de l'adsorbant (Anastopoulos and Kyzas, 2016; Ghosal and Gupta, 2017; Tran et al., 2016). Par contre, ΔH° et ΔS° sont déterminées en traçant $\ln(K_C)$ en fonction de $1/T$, et ΔG° est calculée par l'Equation.10

$$K_C = K_L \times M_{\text{adsorbant}} \times 55,5 \times 10^3$$

Les isothermes de Langmuir pour les données expérimentales de l'adsorption de la métronidazole et de prednisolone sur le PCB-900°C à différentes températures (25, 30, 40 et 50 °C) sont présentées sur la Figure II.3.10.a et la Figure II.3.11.a, respectivement. ΔH° et ΔS° ont été calculés à partir de la pente et de l'interception de la droite présentée sur la Figure II.3.10.b et la Figure II.3.11.b. Les résultats obtenus présentés dans le Tableau II.3.5 montrent que les valeurs de ΔG° sont négatives ce que indique que l'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone est à la fois spontanée et favorable. Certains chercheurs

Ebili et al. (2020), Mahmoud et al. (2022) et Lei Sun et al. (2019) ont trouvé les mêmes résultats. Les valeurs importantes de ΔG° (> 20 kJ/mol) signifient qu'il s'agit d'un processus de chimisorption. Ces caractéristiques ont été bien confirmées par les résultats de l'étude de la cinétique (l'efficacité d'élimination a atteint des meilleurs rendements dès les premières minutes de contact) (spontanés), et la chimisorption a été bien vérifiée en ajustant le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Concernant les valeurs de ΔH° , elles sont positives, ce qui explique que le processus d'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone est typiquement endothermique. Il est à noter que Ighalo et al. (2020) ont conclu que l'adsorption dans les matériaux poreux est endothermique. Le ΔS° est supérieur à 0, signifie qu'une organisation plus aléatoire de métronidazole et de prednisolone se produit à l'interface adsorbant/adsorbat.

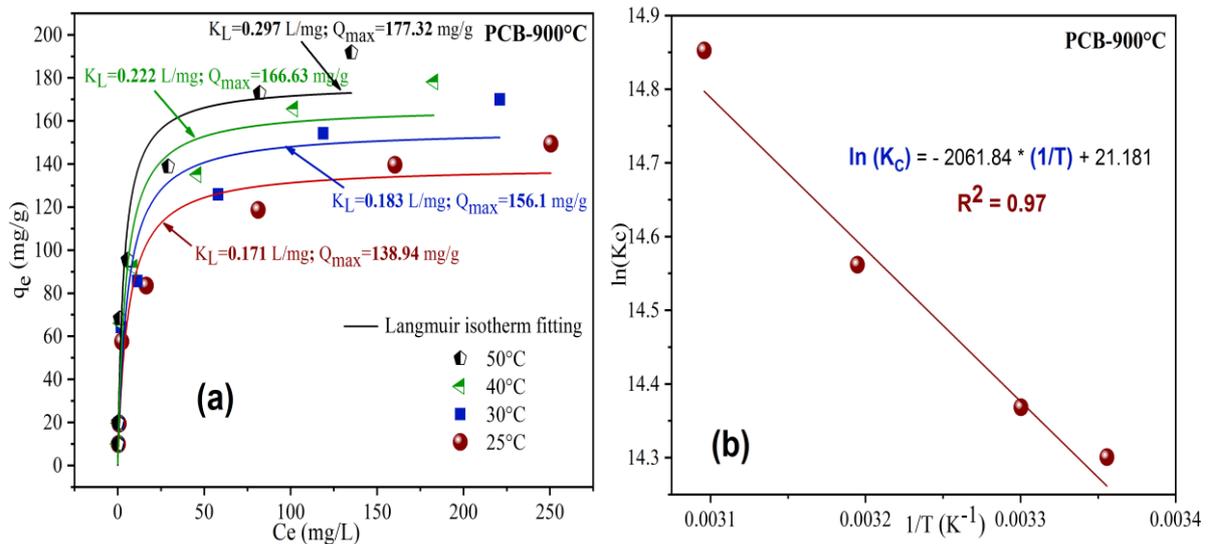


Figure II.3.10. (a) Ajustement de l'isotherme non linéaire de Langmuir des points expérimentaux de MET à différentes températures, (b) Les paramètres de la thermodynamique pour le MET. ([PCB-900°C] = 1g/L, [Métroimidazole]₀ = 10 - 400 mg/L, temps de contact = 30 min, T° = 298-323

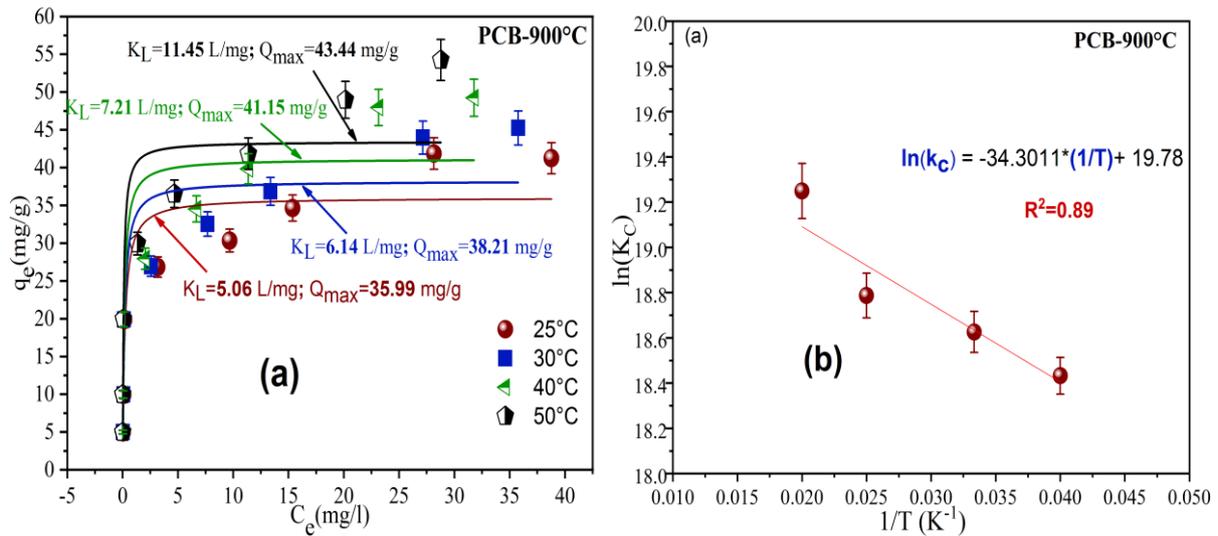


Figure II.3.11. (a) Ajustement de l'isotherme non linéaire de Langmuir des points expérimentaux de PRD à différentes températures, (b) Les paramètres thermodynamiques pour le PRD. ([PCB-900°C] = 1 g/L, [prednisolone]₀ = 10 - 400 mg/L, temps de contact = 30 min, T° = 298-323.

Tableau II.3.5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MET et de PRD sur le PCB-900°C ([PCB-900°C] = 1 g/L, [MET]₀ = 10 - 400 mg/L, [PRD]₀ = 5 - 80 mg/L temps de contact = 30 min).

Polluant	T (K)	K_L (L/mg)	$\ln(K_C)$	Equation of Van't Hoff	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/(K.mol))
Métronidazole	298	0.171	14.30	$y = -2061.8x + 21.181$	-35.433	17.63	177.79
	303	0.183	14.36		-36.198		
	313	0.21	14.51		-37.895		
	323	0.297	14.85		-39.888		
Prednisolone	298	5.06	18.43	$y = -34.3011x + 19.78$	-45.63	0.285	0.164
	303	6.14	18.62		-46.88		
	313	7.21	18.78		-48.84		
	323	11.45	19.25		-51.67		

3.3.7. Réutilisation et la régénération de PCB-900°C

La possibilité de l'utilisation d'un adsorbant plusieurs fois constitue un gain important que soit au niveau de laboratoire ou au niveau de la station de traitement. Dans le but de tester la capacité de recyclage du biochar PCB-900°C, des essais de réutilisation et de régénération ont été appliqués sur l'adsorption de la métronidazole et de prednisolone sur PCB-900°C. Les résultats exposés sur la **Figure II.3.12** montrent que le biochar est saturé après 8 cycles pour la métronidazole et après 4 cycles pour le prédnisolone avec une efficacité allant de 98,57 % (cycle 1) à 37,89 % (cycle 8) et de 99,10 % (cycle 1) à 24,78 % (cycle 4). Ces derniers peuvent s'expliquer par l'occupation des sites du PCB-900°C par les molécules de

métronidazole et de prednisolone après chaque utilisation. Le nombre des cycles de métronidazole est supérieur à celui de prednisolone, peut être due au remplissage rapide des pores car la taille de prednisolone est légèrement supérieure à celle du métronidazole. Après la régénération avec du HCl (0,05 M), l'efficacité d'adsorption du premier cycle était de 58,51 % pour la métronidazole et 34,41% pour le prednisolone , ce qui indique la désorption du métronidazole et prednisolone et la libération de certains sites sur le biochar. Toutefois, cette régénération n'est pas complète en raison des faibles rendements obtenus après la régénération pour les deux polluants, en plus l'adsorption est chimique basée sur la formation des liaisons chimiques qui sont difficiles à les détruire. Ainsi, le biochar préparé possède une longue durée de vie, ce qui constitue une solution efficace et économique pour l'élimination de la métronidazole.

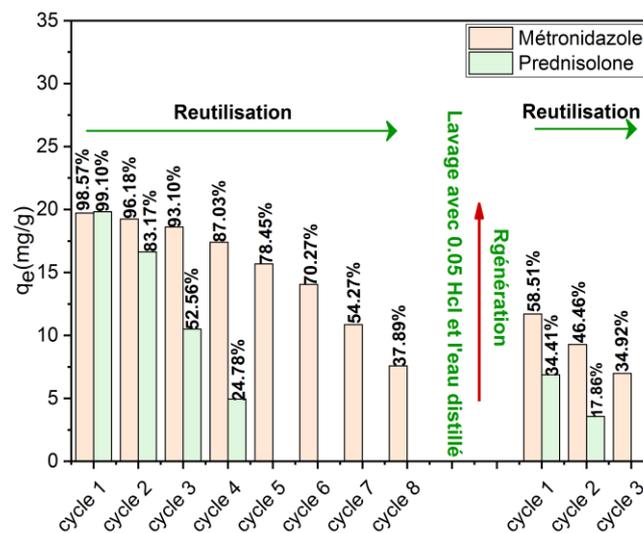


Figure II.3.12. Capacité d'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur le PCB-900°C au cours des cycles de réutilisation et de régénération.

3.4. Etude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le charbon activé (PhAC)

Le charbon actif synthétisé est un adsorbant dérivé des cônes de pin, activé par l'acide phosphorique, puis pyrolysé à 400°C. Comme noté précédemment, le but principal de la préparation du charbon actif consiste à la diminution de l'énergie de pyrolyse et d'améliorer les caractéristiques texturales du matériau adsorbant. Pour ce faire, des essais expérimentaux ont été effectués sur des solutions synthétiques d'eau distillée enrichies en polluants (métronidazole et prédnisolone) afin d'étudier la rétention de ces polluants par le charbon actif préparé. Divers paramètres opératoires ont été variés à savoir le temps de contact, la

vitesse, d'agitation, le pH, la teneur en adsorbant, ainsi que la teneur en produit pharmaceutique.

En examinant les résultats obtenus relatifs à la cinétique d'adsorption de métronidazole et de prédnisolone sur le PhAC exposés sur la **Figure II.3.13.a**, il apparaît que les rendements d'élimination augmentent avec l'accroissement du temps de contact. Toutefois, cette augmentation est faible ne dépassant pas 26.02 et 31.63% dans un temps d'équilibre de 60 et 30 min pour la métronidazole et le prednisolone, respectivement.

En testant l'effet de la vitesse d'agitation, il semble que l'abattement de ces produits est un petit peu amélioré avec l'augmentation de ce paramètre, et les rendement maxima d'élimination des deux polluants sont enregistrés pour une vitesse maximale de 1000 tr/min (**Figure II.3.13.b**).

La **Figure II.3.13.c** présente les résultats relatifs à l'effet du pH de milieu sur l'adsorption de la métronidazole et de prédnisolone. Le pH_{PZC} du PhAC déterminé précédemment est de 4.21, ce qui veut dire que la charge à la surface de PhAC est positive lorsque le pH de milieu est inférieur à 4.21 et négative lorsque le pH de milieu est supérieur à 4.21. Néanmoins, la variation des rendements d'abattement des produits pharmaceutiques en fonction du pH est négligeable, ce que signifie que les forces électrostatiques n'ont pas un effet majeur dans le processus d'adsorption.

Le quatrième paramètre réactionnel testé est l'influence de de la dose d'adsorbant dont les résultats sont exposés sur la **Figure II.3.13.d**. D'après ce dernier, les rendements de dégradation des deux polluants s'accroissent avec l'augmentation de la dose du PhAC. Les rendements maximaux sont de 87.32 et de 96.46 % pour une dose 8 g/l pour la métronidazole et le prédnisolone, respectivement. Il est à noter que les rendements d'abattement pour une dose de 1g/l sont de 26.02 pour la métronidazole et 31.63 % pour le prédnisolone.

D'après les résultats acquis relatifs à l'effet de la teneur en adsorbant, on peut déduire que le charbon synthétisé et activé à l'acide phosphorique ne constitue pas une solution économique ni écologique en raison de coût élevé et des sous-produits générés après l'activation.

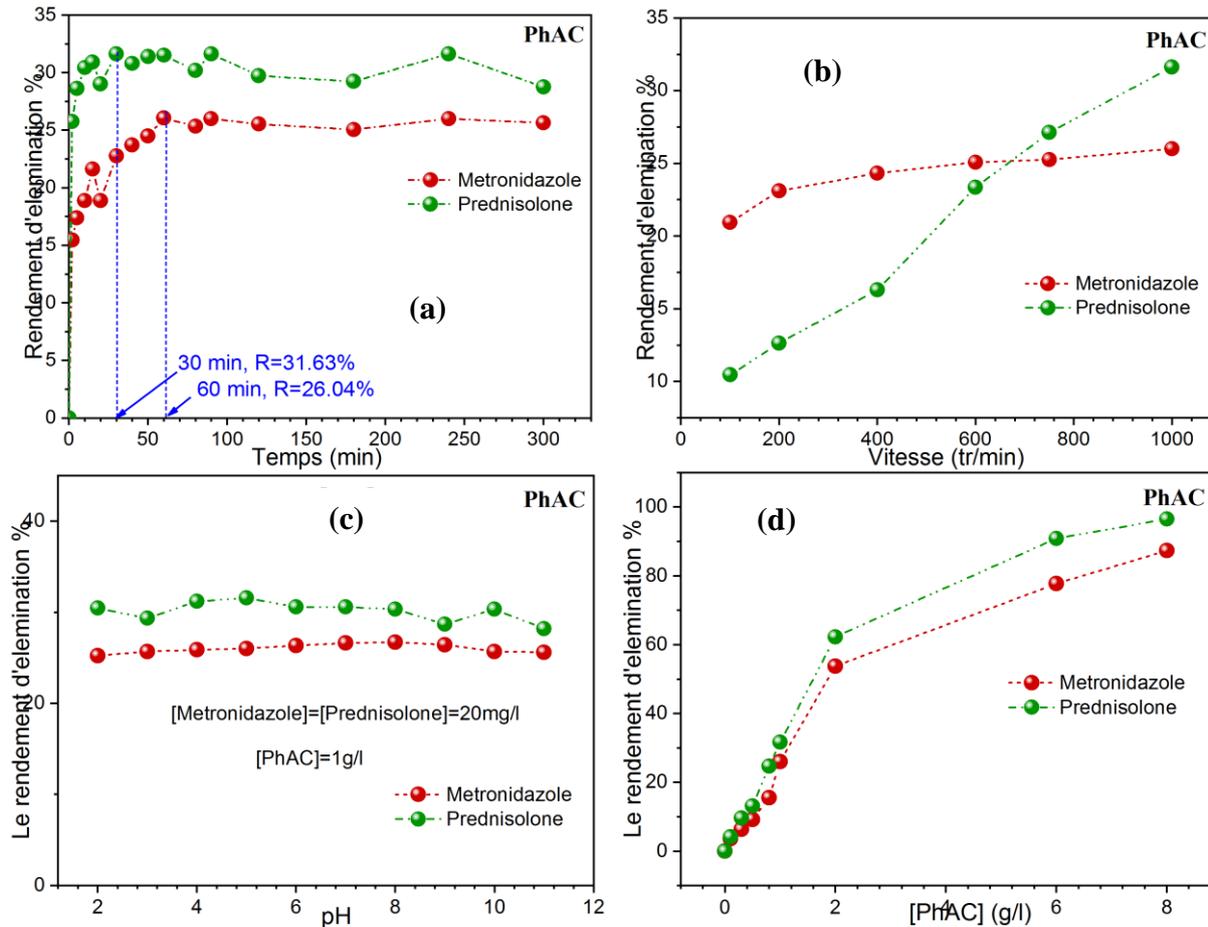


Figure II.3.13. (a) La cinétique d'adsorption de MET et PRD sur le PhAC. (b) Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption MET et de PRD. (c) L'effet du pH de milieu sur le rendement de dégradation de MET et de PRD, (d) Variation du rendement d'adsorption de MET et de PRD en fonction de la dose de PhAC

L'étude de l'adsorption à l'équilibre des deux produits pharmaceutiques sur le PhAC est présentée sur la **Figure II.3.14.a** et la **Figure II.3.14.b**. Les résultats d'ajustement des points expérimentaux aux trois modèles non linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin, indiquent que le modèle de Langmuir s'accorde parfaitement avec les points expérimentaux avec R^2 de 0.99 et 0.987, et χ^2 de 12.48 et 0.104 pour le métronidazole et le prédnisolone, respectivement (**Tableau II.3.6**). Il apparaît également que les capacités d'adsorption enregistrées sont de 199.71 mg/l pour la métronidazole et 10.79 mg/g pour le prédnisolone, et sont considérées acceptables.

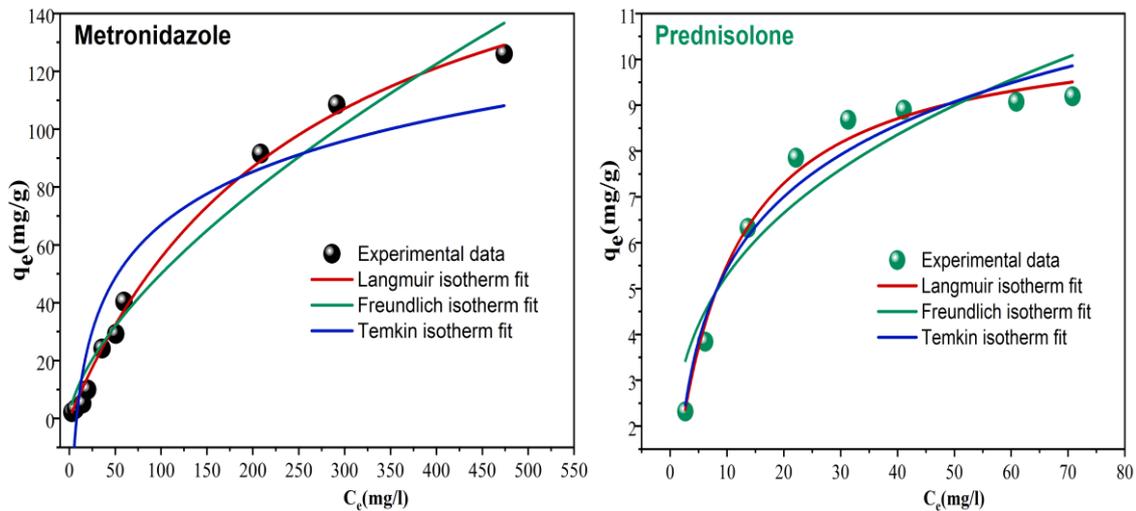


Figure II.3.14. Isothermes d'adsorption du MET et de PRD sur le PhAC (Adsorbant = 1 g/L, Métronidazole = 10-400 mg/L, Prednisolone = 10-80 mg/L, temps de contact = 60 et 30 min pour MET et PRD, T = 25 C).

Tableau II.3.6. Paramètres des modèles des isothermes d'adsorption de MET et de PRD

Model	Paramètres	Métronidazole	Prednisolone
Langmuir $q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Q_{\max} (mg/g)	199.71	10.793
	K_L (L/mg)	0.004	0.104
	R^2	0.994	0.987
	χ^2	12.48	0.104
Freundlich $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	N	1.546	3.03
	1/n	0.27	0.21
	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	2.242	2.477
	R^2	0.973	0.895
	χ^2	66.72	0.848
Temkin $q_e = \frac{R \times T}{B} \times \ln(A \times C)$	A	0.125	1.106
	B	93.56	1.095
	R^2	0.86	0.961
	χ^2	324.277	0.961

3.5. Etude des mécanismes d'adsorption

D'après la littérature, les principaux mécanismes impliqués dans l'élimination des polluants organiques sur les matériaux carbonisés poreux sont : les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène (Pauletto et al., 2021), les interactions n- π (Liu et al., 2010), les interactions π - π (Dai et al., 2019) et le mécanisme de remplissage des pores (Binh and Kajitvichyanukul, 2019).

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption de la métronidazole et de prednisolone sur les adsorbants testés a montré que les deux produits pharmaceutiques n'ont été pas affectés par la variation du pH de 2 à 11. Ceci a conduit à déduire que les interactions électrostatiques ne jouent pas un rôle majeur dans l'adsorption des deux polluants.

Généralement, dans l'adsorption des polluants organiques sur des matériaux carbonisés, les liaisons hydrogènes impliquées sont la liaison hydrogène dipôle-dipôle et/ou la liaison H de type Yoshida, qui se produit entre les groupes hydroxyles du biochar et les atomes d'oxygène et d'azote et/ou les anneaux aromatiques de l'adsorbat, respectivement (Pauletto et al., 2021). Dans la présente étude, il semble que les liaisons hydrogènes n'ont pas un effet considérable sur le processus d'adsorption du métronidazole et de prednisolone sur le PCB-900°C. D'une part, selon la caractérisation FTIR, le pic significatif du groupement hydroxyle -OH, qui peut former des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène ou de nitrogène présents dans les deux produits pharmaceutiques, était absent dans tous les adsorbants préparés. Et d'autre part, le prednisolone et le métronidazole contiennent un groupement -OH qui peut être un donneur de H, tandis que les groupements oxygène et nitrogène des adsorbants peuvent être des accepteurs de H. PhAC et le PCB-500°C contiennent plus d'oxygène et de nitrogène que le PCB-900°C (d'après l'intensité des pics dans le spectre infrarouge et selon l'analyse par EDX). Malgré cela, le rendement des deux adsorbants est faible par rapport au PCB-900°C. Par contre, le CAP contient un pic à 3400 qui signifie la présence de groupement hydroxyle, et par conséquent une formation de la liaison hydrogène entre ces groupes et les groupements N-H et OH présents dans les molécules de métronidazole et de prednisolone, respectivement. La formation des liaisons hydrogènes dans le CAP a augmenté la capacité d'adsorption comparée à celle obtenue en présence de PCB-900°C et PhAC.

Il est à noter que l'interaction π - π (l'électron donneur et l'électron accepteur) est le mécanisme dominant dans l'adsorption des composés aromatiques sur les adsorbants carbonisés avec une structure plus aromatique (Ambaye et al., 2021). Les régions riches en π -électrons à la surface du charbon interagissent avec les régions pauvres en π -électrons de polluant (Solanki and Boyer, 2017). Les molécules de métronidazole et de prednisolone sont des π -accepteurs (électronégativité élevée) en raison des groupements fonctionnels aminés et de ses anneaux N-hétéro aromatiques pour la métronidazole et d'oxygène présent dans la molécule de prednisolone, tandis que le biochar à haute température (PCB- 900°C) est π -donneur en raison de sa teneur élevée en carbone graphitique. Selon Hameed et al. (2020), les cycles aromatiques (la structure graphitique) augmentent avec l'augmentation de la température de

pyrolyse ce qui explique l'augmentation du rendement de l'abattement des deux polluants avec l'augmentation de la température. Ces constatations sont confirmées par la caractérisation de DRX qui montre des pics reflétant la présence d'une structure aromatique pour PCB- 900°C et le CAP, ces pic sont faibles dans les températures de pyrolyse plus faibles 400, 500, et 700°C.

L'interaction n- π est un autre type d'interaction qui peut se produire lors de l'adsorption de composés aromatiques. L'interaction n- π se produit par la formation d'un complexe donneur-accepteur. les groupements carboxyle et hydroxyles (groupements -COOH et -OH) de l'adsorbant agissent comme des donneurs d'électrons (Paunovic et al., 2019), tandis que les cycles aromatiques des molécules des polluants agissent comme des accepteurs d'électrons (Pauletto et al., 2021; Tran et al., 2020). Comme les groupements fonctionnels hydroxyles sont absents à la surface du PCB-900°C et présents dans le CAP, cela veut dire que les interactions n- π ne sont pas impliquées dans l'élimination de métronidazole et de prednisolone sur PCB-900°C mais elles participent dans l'élimination de ces polluants en présence du CAP. Ce mécanisme est la deuxième raison pour la grande capacité d'adsorption du CAP par rapport au PCB-900°C et PhAC.

Le deuxième mécanisme impliqué dans l'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur le PCB-900°C est le mécanisme de remplissage des pores (Binh and Kajitvichyanukul, 2019; Wang et al., 2018) car le CAP a un grand volume des pores et la géométrie du métronidazole (X = 0,668 nm, Y = 0,627 nm et Z = 0,262 nm) et de prednisolone (X=1.37, Y=0.98) est inférieure à la plage de taille des pores de tous les adsorbants utilisés dans cette étude (PCB-900°C, PhAC et de CAP). Il est à noter que les diamètres moyens des pores de ces adsorbants sont 2,36 nm ,2.32 et 1.71 nm pour le PCB-900°C, PhAC et le CAP), respectivement. Par conséquent, l'adsorption des produits pharmaceutiques testés peut se produire par la diffusion à travers les pores. La diffusion des molécules de métronidazole et de prednisolone vers la surface externe et vers les pores est plus grande pour le CAP, PCB-900°C suivie par le PhAC. Cela est expliqué par le fait que la surface spécifique et le volume des pores pour le CAP sont largement supérieurs à ceux de PCB-900°C et de PhAC. Ce mécanisme est la troisième raison pour l'ordre des capacités d'adsorption et les rendements d'élimination de métronidazole et de prédnisolone.

La métronidazole avait une efficacité d'élimination de 98,57 % sur l'adsorbant (PCB-900°C). Ce résultat permet également d'envisager l'hypothèse que l'interaction hydrophobe peut avoir

un effet sur l'adsorption de prednisolone qui a une valeur du log k_{ow} est plus importante (1,62) par rapport au métronidazole (-0,02). Les interactions hydrophobes peuvent donc contribuer à l'adsorption de la prednisolone sur le PCB-900°C. Il convient de noter que le K_{ow} , qui représente le coefficient de distribution octanol-eau, est un outil informatif permettant d'évaluer les propriétés hydrophobes des substances organiques. Selon [Luo et al. \(2022\)](#), les contaminants organiques caractérisés par des valeurs élevées de log k_{ow} pourraient potentiellement adhérer à la phase solide hydrophobe, renforçant ainsi la capacité du charbon à adsorber ces contaminants organiques.

En conclusion, l'augmentation de la température de pyrolyse conduit à une augmentation de la structure aromatique du biochar, ce qui signifie une augmentation de l'interaction π - π entre les cycles aromatiques de métronidazole et de prednisolone avec ceux du biochar, ainsi que le développement de la texture, qui est caractérisée par une augmentation de la structure poreuse du biochar, favorisant la diffusion de métronidazole vers les pores du biochar par le mécanisme de remplissage des pores (**Figure II.3.15**). D'un autre côté, vue la présence des groupements fonctionnels hydroxyles à la surface du CAP, les mécanismes de n- π et la formation des liaisons hydrogène sont appelés dans le processus d'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur le CAP (**Figure II.3.16**).

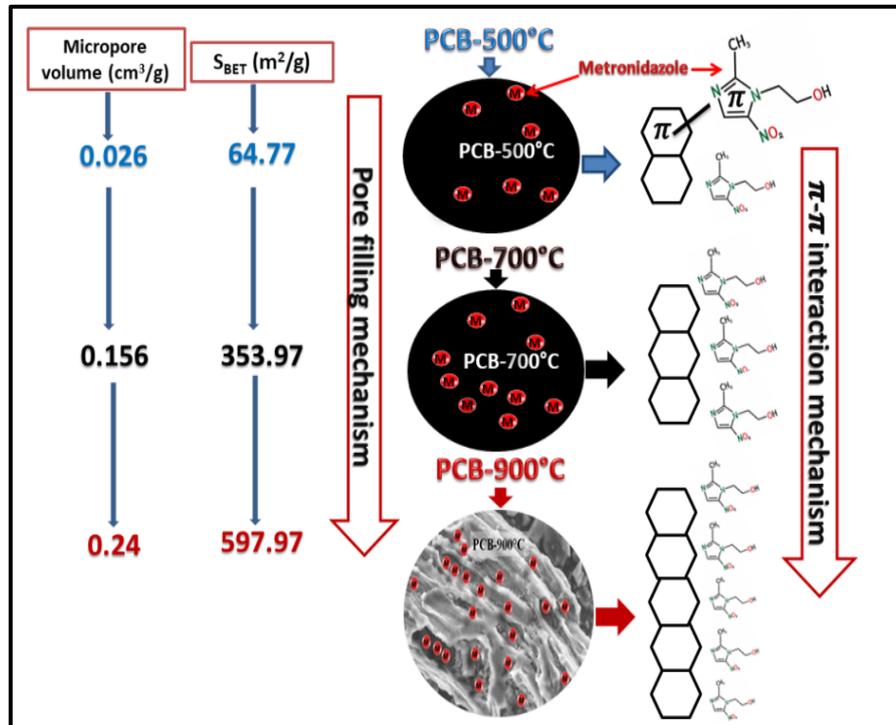


Figure II.3.15. Les mécanismes dominants proposés pour l'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur le PCB-900°C.

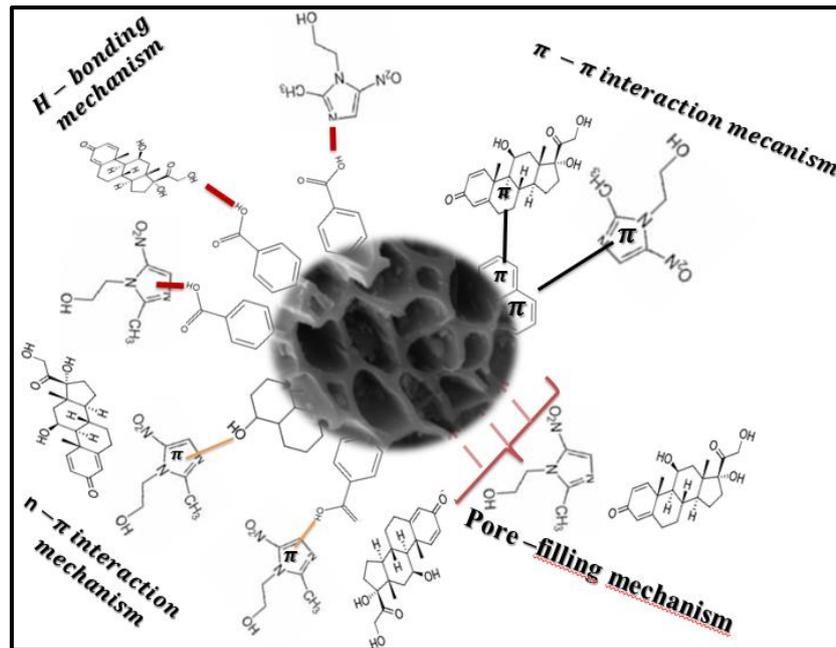


Figure II.3.16. Les mécanismes dominants proposés pour l'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur le CAP.

3.6. Comparaison entre les adsorbants

Les rendements d'élimination de métronidazole et de prednisolone sur le biochar préparé à 900°C sont supérieurs à ceux obtenus en présence du charbon commercial en poudre, du charbon actif, et des biochars préparés à 500 et 700°C (**Figure II.3.17**). Par contre, la capacité d'adsorption maximale de CAP pour la métronidazole est importante par rapport à celle du biochar préparé à cause des propriétés texturales et des groupements fonctionnels caractérisant le CAP. Alors, on peut conclure que le PCB-900°C est un adsorbant efficace pour les faibles concentrations en polluants pharmaceutiques.

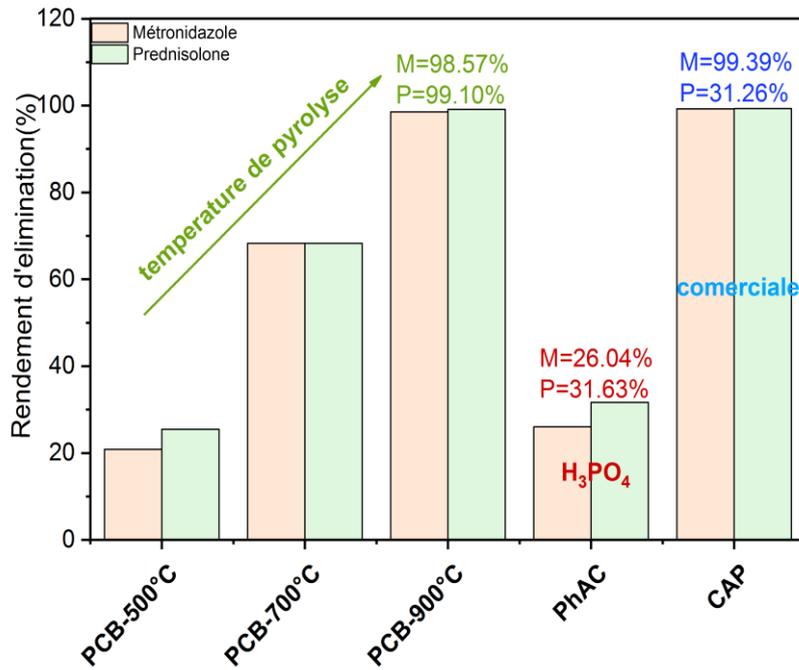


Figure II.3.17. Schéma comparatif entre l'efficacité des adsorbants utilisés pour l'élimination de métronidazole et de prédnisolone.

3.7. Conclusion

Le présent chapitre a été consacré à l'étude de l'efficacité du procédé d'adsorption en système individuel des produits pharmaceutiques (métronidazole et prédnisolone) sur divers adsorbants (CAP, biochars préparés à diverses températures et d'un charbon activé) en variant les conditions opératoires relatives. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'efficacité du charbon actif commercial ainsi que le biochar préparé à base des cônes de pin pyrolysé à 900°C. Il a été également démontré que la cinétique d'adsorption des deux produits pharmaceutiques testés s'adapte parfaitement avec le modèle pseudo-second-ordre, alors les isothermes d'adsorption s'accordent bien avec le modèle de Langmuir. Concernant les mécanismes impliqués dans l'abatement des médicaments testés sur le biochar PCB-900°C, il semble que les interactions π - π , le mécanisme de remplissage des pores et les interactions hydrophobiques sont les mécanismes les plus prédominants dans l'adsorption de ces produits.

Partie II : Partie expérimentale

Chapitre 4 : Rétention de métronidazole et de prédnisolone en système complexe

4.1. Introduction

L'étude expérimentale au niveau de laboratoire de l'élimination des polluants en milieux aqueux suit une trajectoire longue composée de multiples étapes successives. Généralement, elle adopte la variation d'un seul paramètre tout en gardant les autres facteurs constants afin de bien détecter l'effet de chaque condition opératoire individuellement. Malgré la fiabilité de la méthode expérimentale, elle ne prend pas en considération les interactions en les paramètres réactionnels. Pour remédier ce handicap, le présent chapitre est orienté en premier temps à l'étude synergique de l'abattement de la métronidazole et de prédnisolone en présence du biochar dérivé des cônes de pin carbonisé à 900°C (PCB-900°C). Le choix de ce biochar est justifié par les capacités d'adsorption importantes obtenues pour les deux polluants testés. En deuxième temps, l'application de ce biochar pour le prétraitement d'un rejet réel obtenue à partir d'un laboratoire d'une pharmacie situé à THNEIT ALABED-Batna. Au cours de ce chapitre, une étude de la cinétique et une détermination de la capacité maximale de Langmuir de prednisolone en présence de métronidazole sera présentée. La situation géographique de la pharmacie, ainsi que les principaux équipements et appareils contribuant à la génération des eaux de rejet seront exposés. Des essais de traitement de ce rejet par adsorption sur le biochar sélectionné, notamment l'effet du temps de contact ainsi que l'effet de la dose de PCB-900°C seront étudiés en suivant la variation de DCO et de la turbidité de rejet considéré.

4.2. Système binaire

Le système binaire d'adsorption étudié dans cette section est l'adsorption de prednisolone en présence de métronidazole avec des concentrations initiales des deux polluants de 20 mg/l et des conditions opératoires semblable à la cinétique dans le système individuel. La **Figure II.4.1** présente les résultats de la cinétique d'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur le PCB-900°C dans un système composé. Les données expérimentales montrent que l'équilibre d'adsorption de métronidazole en présence de prednisolone prend plus du temps (60 min) avec une capacité d'adsorption à l'équilibre de 19.64 mg/g par rapport à l'adsorption de métronidazole seule (30 min) avec une capacité d'adsorption à l'équilibre de 19,71 mg/g. Du même, le temps d'équilibre de prednisolone, augmente du 30 min en système individuel à 120 min en système binaire avec une légère diminution dans la capacité d'adsorption à l'équilibre de 19,82 à 19.36 mg/g en raison de la plus grande légèreté moléculaire de métronidazole par rapport au prednisolone, il peut encore atteindre les micropores à l'intérieur du biochar au fil

du temps (Shaheen et al., 2023). La diminution de la capacité d'adsorption est due à la nature compétitive des produits pharmaceutiques sur la surface du PCB-900°C dans le système binaire, c'est-à-dire la concurrence entre les polluants pour occuper les sites disponibles sur PCB-900°C (Manjunath et al., 2020).

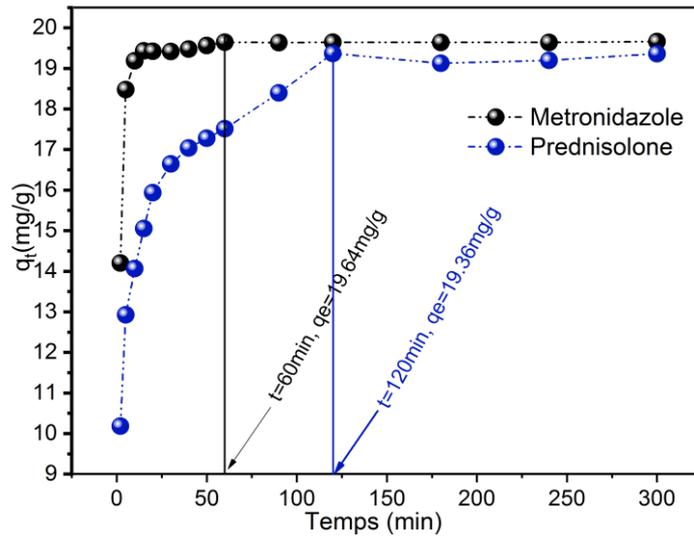


Figure II.4.1. La cinétique d'adsorption de métronidazole et de prédnisolone sur PCB-900°C dans le système binaire ($[\text{PCB-900}^\circ\text{C}] = 1\text{g/L}$, $V = 1000\text{ tr/min}$, $[\text{Métronidazole}] = [\text{Prédnisolone}] = 20\text{ mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.69$)

L'étude de l'effet de la présence de métronidazole sur la capacité d'adsorption maximale de prédnisolone est présentée sur la **Figure II.4.2**. Les résultats de l'ajustement des points expérimentaux au modèle de Langmuir étendue montrent que la capacité d'adsorption pour le prédnisolone diminue de 35.99 mg/g dans le système individuel à 32.91 mg/g dans un système binaire, ce qui veut dire que le métronidazole a un effet antagoniste sur le prédnisolone. Les paramètres de l'isotherme sont exposés dans le **Tableau II.4.1**

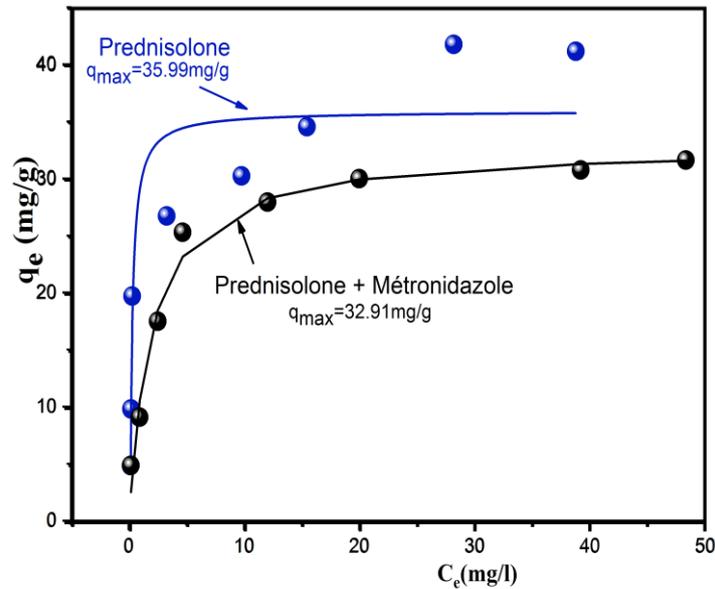


Figure II.4.2. Isotherme de Langmuir étendue de l'adsorption du prednisolone sur PCB-900°C présence de métronidazole ([PCB-900°C] = 1g/l, V = 1000 tr/min, [métronidazole] = 20 mg/l, [prednisolone] = 5-80 mg/l, T = 25°C, pH = 5,41)

Tableau II.4.1 Les résultats de l'ajustement des points expérimentaux au modèle de Langmuir étendue.

Langmuir				Langmuir étendue				
$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$				$q_{e,i} = \frac{Q_{\max,i} K_{L1} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N (K_{L,j} C_{e,j})}$				
Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	Q_{\max} (mg/g)	K_{L1} (L/mg)	K_{L2} (L/mg)	R^2	χ^2
35.99	5.06	0,88	24.99	32.91	0,51	1.07	0,98	2.71

Le rapport $\frac{Q_{MCS}}{Q_{SCS}}$ est utilisé pour l'étude de la nature synergique et antagoniste des systèmes à multi composants.

Où :

Q_{MCS} : Capacité d'adsorption maximale dans un système multi-composant (multi-component system).

Q_{SCS} : Capacité d'adsorption maximale dans un système Individuelle (single-component system)

Trois formes du rapport ont été identifiées. Le rapport $\frac{Q_{MCS}}{Q_{SCS}} = 1$ veut dire que le mélange multi-composant n'a pas d'effet sur la sorption de chacun des polluants individuels dans le système

multi-composant (pas d'interaction nette visible entre les polluants présents dans le système). Le rapport $\frac{Q_{MCS}}{Q_{SCS}} < 1$ désigne un antagonisme, c'est-à-dire que l'effet de chacun des polluants individuels est plus important que l'effet des mêmes polluants dans un système multi-composant. Par contre, le rapport $\frac{Q_{MCS}}{Q_{SCS}} > 1$ indique une synergie, c'est-à-dire que l'effet de chacun des médicaments individuels est plus faible que l'effet du mélange multi-composant (l'adsorption est favorisée par la présence d'un mélange des polluants) (Manjunath et al., 2020). Pour la métronidazole le rapport $\frac{Q_{MCS}}{Q_{SCS}}$ égale à 0,91 ; il est strictement inférieur à 1 ce qui veut dire que l'adsorption est antagonisme.

4.3. Système complexe (les eaux d'un rejet)

4.3.1. Situation de la pharmacie

La pharmacie HABBEDDINE TOUFAHA est l'une des pharmacies les plus populaires existant dans la commune de THNEIT ALABED **Figure II.4.3**, qui est une région rurale située au sud de la wilaya de Batna. Cette commune est traversée par un oued (Oued Abdi) qui s'étend le long d'autres communes. Elle dispose d'un réseau d'assainissement mais d'après les responsable de la subdivision de THNEIT ALABED ; aucune station d'épuration n'a été conçue dans cette région, ce qui signifie que les eaux usées collectées sont déversées directement dans l'oued.

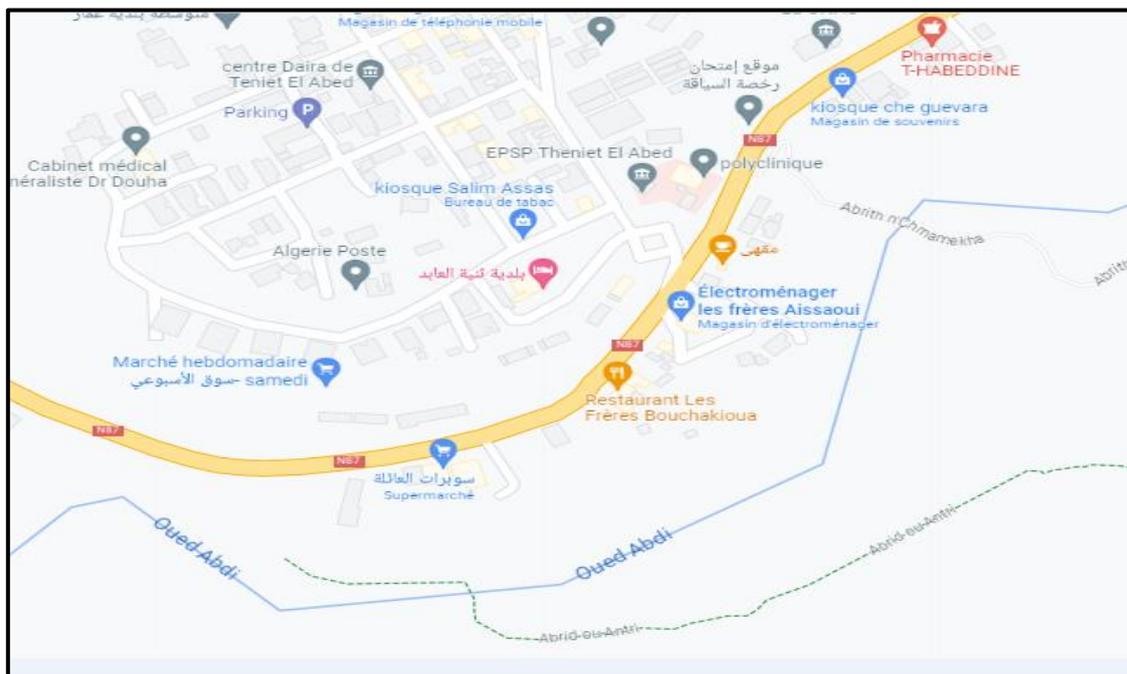


Figure II.4.3. Situation géographique de la pharmacie (Google maps)

4.3.2. Equipements de la pharmacie générant les rejets liquides

La pharmacie HABBEDDINE TOUFAHA contient deux parties : une pour la vente des médicaments et l'autre pour la réalisation des analyses médicales (de sang et d'urine). Les analyses de biochimie, d'hormones, de FNS et de HB1AC sont réalisées en utilisant un spectrophotomètre (Kanza MAX Biochemistry), un d'automates (KANZA240TX), VIDAS, Medonic et Lifitronique (**Figure II.4.4**, **Figure II.4.5**, **Figure II.4.6**, **Figure II.4.7** et **Figure II.4.8**). Ces appareils disposent d'un système de nettoyage automatique, après chaque utilisation l'appareil fait un nettoyage ou il utilise de l'eau pour rincer les restes des échantillons de sang. Par conséquent, les rejets résultant contiennent une quantité de sang ou d'urine et des réactifs chimiques. Ces quantités sont accumulées dans des flacons une fois l'opération d'analyse est terminée.



Figure II.4.4. L'appareil Medonic



Figure II.4.5. L'appareil KENZA240TX



Figure II.4.6. L'appareil KENZA MAX
BioChemistry



Figure II.4.7. L'appareil VIDAS



Figure II.4.8. L'appareil Lifitronique

Bien que les quantités d'eau rejetées soient faibles, en général il s'agit de 5 L par semaine dans les cas de pointes, cette quantité varie en fonction de nombre des malades dans le laboratoire. Il est à noter que ces quantités sont chargées en matières organiques biodégradables et non biodégradables, alors il est recommandé de faire un prétraitement avant de les rejeter dans le réseau d'assainissement.

4.3.3. Traitement par le PCB-900°C

Afin de réduire la nocivité des rejets liquides de cette pharmacie et d'assurer leur adéquation avec les normes algériennes ($DCO < 120 \text{ mg O}_2/\text{L}$) (OJAR, 2006), le biochar (PCB-900°C) a été utilisé pour traiter cette pollution. Les paramètres à suivre pendant le processus d'adsorption sont la DCO (demande chimique en oxygène) et la turbidité. La variation de la DCO et de la turbidité a été étudiée en fonction du temps de contact et de la variation de la dose d'adsorbant.

4.3.3.1. Effet du temps de contact

La **Figure II.4.9** montre les courbes de la variation de la DCO et de la turbidité de rejet en fonction du temps de contact pour une dose du biochar d'un gramme. Les résultats obtenus ont mis en évidence que la DCO diminue avec l'augmentation du temps de contact, de $1325 \text{ mg O}_2/\text{L}$ à $719 \text{ mg O}_2/\text{L}$ dans un temps de contact d'une heure, ce que signifie que les matières organiques ont été retenues par le PCB-900 avec un rendement de 45.66 %. Ces résultats sont confirmés par l'étude de Patel et al. (2020), qui a indiqué que l'application de

L'adsorption sur charbon actif comme post-traitement après le traitement au peroxyde d'un effluent de l'industrie pharmaceutique s'est avérée efficace, la valeur de la DCO a été réduite de 34,5% à 41,2%.

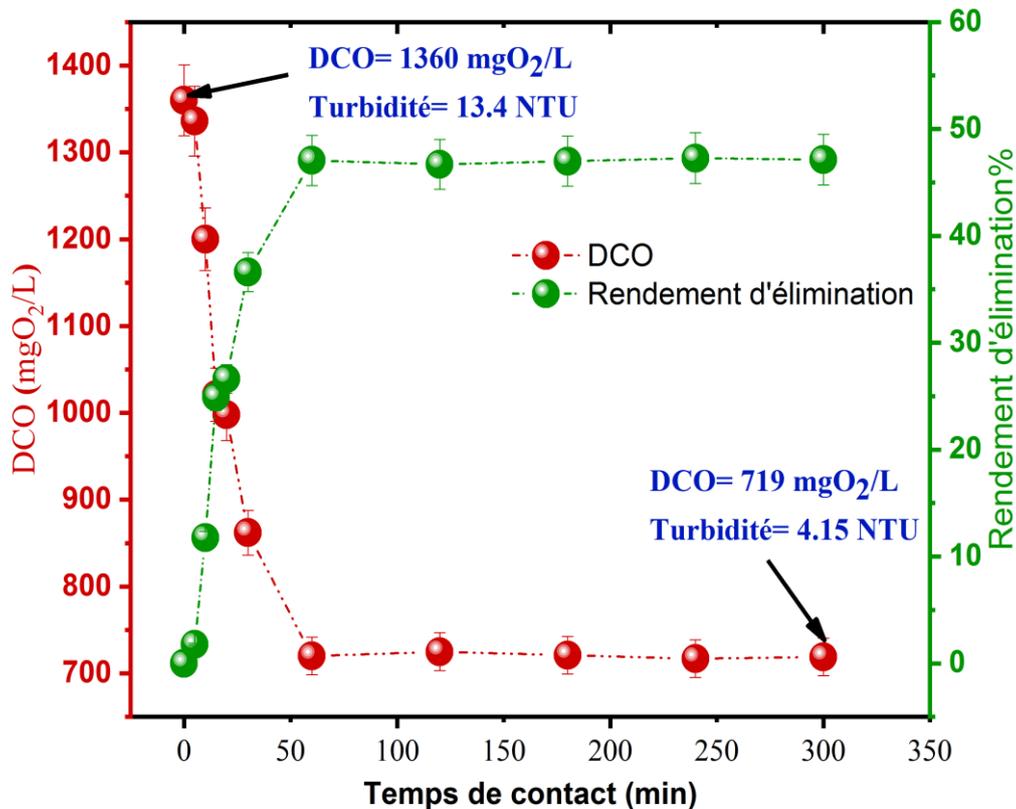


Figure II.4.9. Cinétique d'adsorption de la fraction polluante du rejet par le PCB-900°C.

([PCB-900°C]=1g/l, V_{ech} =50 ml, V =1000 tr/min, T =25°C, pH =7.69)

4.3.3.2. Effet de la dose de PCB-900°C

L'influence de la teneur initiale en adsorbant sur la variation de la DCO et de la turbidité a été effectuée en variant la dose du biochar de 100 mg/l à 8g/l durant 60 minutes, les résultats obtenus sont exposés sur la figure.10. Ce dernier indique que les matières organiques ont diminué de 1325 mg O₂/L à 160 mg O₂/L pour une teneur du biochar de 8 g/L. En ce qui concerne la turbidité, il apparaît que la turbidité des eaux usées a diminué, ainsi que le degré de coloration rouge accompagné de l'ajout de chaque dose d'adsorbant PCB-900°C (**Figure II.4.10**). Les valeurs minimales de turbidité et de DCO ont été enregistrées pour une dose d'adsorbant de 8 g/l. Il semble que le prétraitement de rejet du laboratoire est efficace et des résultats plus prometteurs peuvent être obtenus pour des doses plus importantes de biochar.

Etant donné que les rejets de ce laboratoire n'est pas important, le prétraitement à l'aide de ce biochar (PCB-900°C) sera approprié.

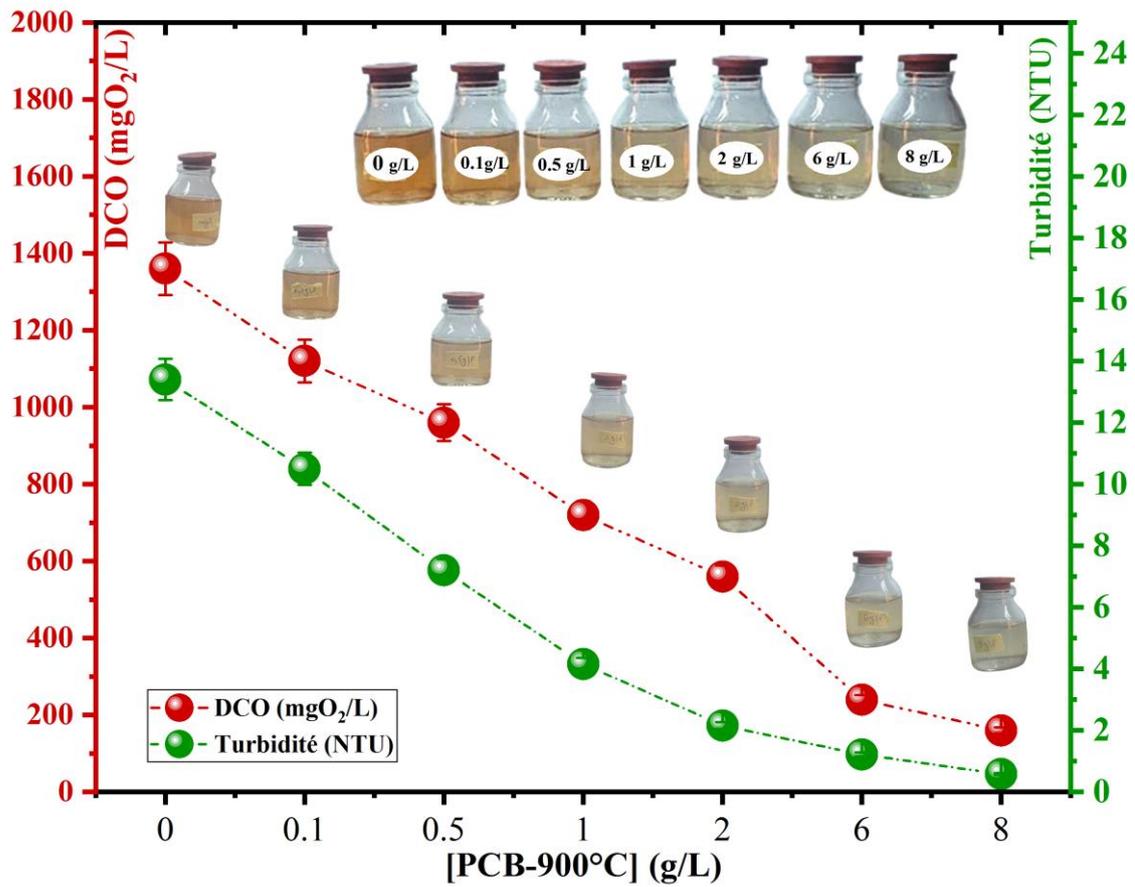


Figure II.4.10. Variation de la DCO et de la turbidité en fonction de la dose de PCB-900°C.
(Temps=60 min, T=25°C, V=1000 tr/min, pH =7.69)



Figure II.4.11. Les échantillons après traitement avec différentes doses de PCB-900°C.

4.4. La morphologie de PCB-900°C après l'adsorption

L'image SEM de PCB-900°C après l'adsorption de prednisolone et après leur utilisation dans le rejet est présentée sur la **Figure II.4.12**. Les résultats obtenus montrent que les pores ont été partiellement ou complètement remplis après l'adsorption de prednisolone et des polluants émergés du rejet par le fait que la composition élémentaire du PCB-900°C après l'adsorption de prednisolone et des polluants du rejet indique une augmentation significative dans le contenu du carbone de (67.15%) à (67.73 %) et (71.06 %), respectivement. Cela désigne que le biochar a reçu une matière organique contenant de carbone et que le rejet contient plus de matières organiques que la solution de prednisolone. [Pouretedal and Sadegh \(2014\)](#) a commenté à propos la variation de la morphologie du charbon actif préparées à partir de bois de vigne après l'adsorption d'un antibiotique tétracyclines, il trouve que les pores ont été complètement remplis après l'adsorption de la tétracycline et ils apparaissent nettement gonflés.

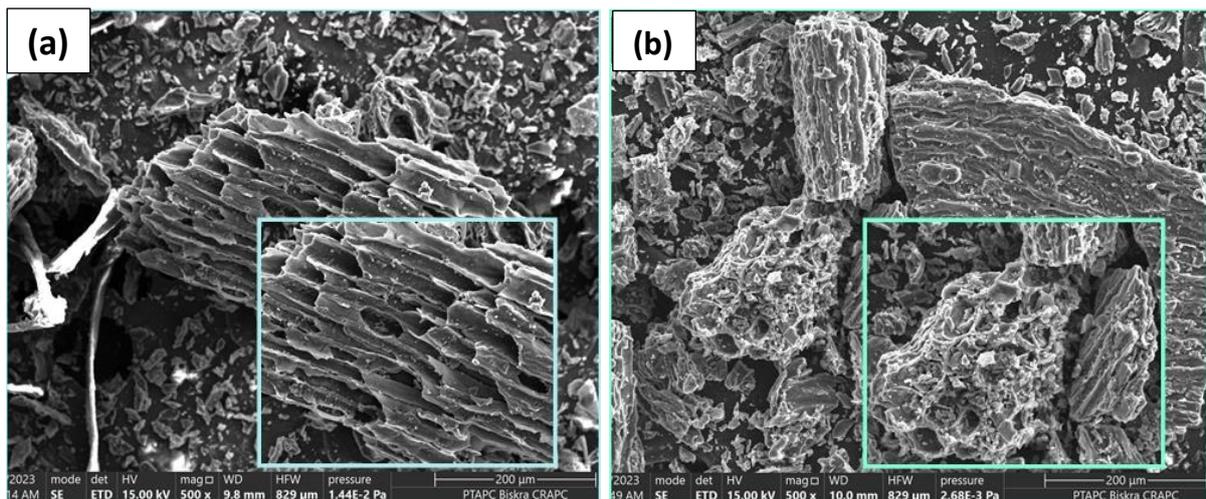


Figure II.4.12. Images SEM du PCB-900°C après adsorption (a) de Prednisolone (b) prétraitement de rejet.

4.5. Conclusion

D'après les résultats obtenus au cours de ce chapitre, on peut conclure que l'utilisation du biochar préparé à base des cônes de pin à 900°C (PCB-900°C) comme un adsorbant est une solution efficace pour éliminer la matière organique présente dans les eaux polluées. Les principales remarques à prendre en considération sont:

- L'adsorption de la métronidazole et de prednisolone dans le système binaire prend plus du temps avec une diminution dans le rendement d'élimination, ce qui suggère qu'il y a une concurrence entre les produits pharmaceutiques sur la surface du PCB-900°C dans les systèmes multi-composants pour occuper les sites d'adsorption vacants. Etant donné que le poids moléculaire et la taille de métronidazole est faible comparant avec ceux de prednisolone ce qui lui donne un privilège d'atteindre les micros et les mes-pores du biochar plus rapidement et plus efficacement que le prednisolone.
- La diminution de la capacité d'adsorption de prednisolone en présence de la métronidazole indique que le métronidazole a un effet antagoniste sur le prednisolone.
- Le traitement du rejet pharmaceutique par l'adsorption sur le PCB-900°C a enregistré des bons rendements en terme de DCO et de la turbidité.
- Afin d'atteindre les normes algérienne de rejet, il est indispensable d'utiliser des doses importantes en PCB-900°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était la préparation d'un adsorbant efficace à partir des déchets agricoles « cônes de pin » obtenus à partir de la région de Batna-Algérie pour l'élimination de deux produits pharmaceutiques (la métronidazole et le prédnisolone). Trois biochars et un charbon actif ont été préparés dans diverses conditions opératoires. Les biochars sont préparés par une seule étape de pyrolyse à trois températures différentes 500°C, 700°C et 900°C nommés PCB500°C, PCB700°C, PCB900°C, respectivement. Par contre, le biochar modifié (charbon actif) a été imprégné à l'acide phosphorique avant la pyrolyse à une température de 400°C nommé PhAC. Ces matériaux ont été utilisés en tant qu'adsorbants pour l'élimination de deux produits pharmaceutiques la métronidazole et le prednisolone des solutions aqueuses en système individuel. L'adsorbant le plus performant a été appliqué dans un système binaire contenant les deux polluants à la fois, puis dans le prétraitement des eaux usées d'analyse médicale d'une pharmacie dans la région de Thniet Abed-Batna.

Dans ce contexte, la présente étude est subdivisée en 6 chapitres rassemblés en deux parties bibliographique et expérimentale. D'après notre recherche, les produits pharmaceutiques sont des polluants émergents faiblement biodégradables et les stations d'épuration sont incapables d'éliminer les traces de ces produits définitivement, et par conséquent leur présence dans l'environnement sera un résultat incontournable. Leurs effets indésirables sur les micro-organismes et sur la vie aquatique en générale ont été prouvés et peuvent également former un danger sur la santé humaine. De ce fait, un traitement approprié est recommandé. L'efficacité de l'adsorption sur des biochars pour la dépollution des eaux contenant des produits pharmaceutiques a été prouvée par divers chercheurs.

Les principales conclusions de cette étude sont regroupées comme suit :

- Les résultats relatifs aux propriétés de texture du biochar ont montré que la surface spécifique BET a augmenté avec l'augmentation des températures de pyrolyse : 64,77 m²/g pour 500 °C, 353,97 m²/g pour 700 °C et 597,97 m²/g pour 900 °C.
- L'imprégnation avec de l'acide phosphorique a ouvert la structure poreuse du biochar et a augmenté la surface spécifique ainsi que le volume des microspores, et la surface spécifique de PhAC est 428.65 m²/g.
- Les quatre adsorbants préparés (les trois biochars préparés par une seule étape de pyrolyse et le biochar modifié par l'acide phosphorique) évoquent l'absence des pics dans la région de longueur d'onde 3200 à 3600 cm⁻¹ dans les spectres infrarouge ; ce qui signifie l'absence des groupements –OH (groupement hydroxyle, carboxyle et

phénols). Par contre, des pics sont enregistrés dans la région 1000 à 2000 cm^{-1} , ce qui signifie la présence d'autres groupes et d'autres étirements comme le C=C et C=O ainsi C-O-C, et l'intensité de ces dernières diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse ou le carbone structural aromatique se forme et l'oxygène, l'hydrogène et le carbone volatile ont été disparus.

➤ D'après le DRX, les quatre adsorbants ayant une structure amorphe avec une aromaticité développée avec l'augmentation de la température de pyrolyse. La structure des biochars est caractérisée par des surfaces hétérogènes et des textures désordonnées et une structure de surface plus homogène et une texture plus ordonnée caractérise le biochar modifié par l'acide phosphorique.

➤ Les résultats expérimentaux ont indiqué que les rendements d'éliminations des deux produits pharmaceutiques sont meilleurs pour le PCB-900°C comparés aux autres adsorbants, et que les rendements d'élimination augmentent avec l'augmentation de la température de pyrolyse.

➤ La modélisation de la cinétique d'adsorption sur le PCB-900°C ont montré que la métronidazole et le prednisolone ont été éliminés efficacement (98,57 %) et (99.10%), respectivement, pendant un temps d'équilibre de 30 minutes. En outre, la cinétique d'adsorption des deux polluants a été bien décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec des coefficients R^2 de 0,957 et un χ^2 de 0,002 pour le métronidazole et un R^2 de 0,94 et χ^2 de 0,016 pour le prednisolone ; indiquant que le processus d'adsorption était de nature chimique.

➤ L'augmentation de la vitesse d'agitation a provoqué l'augmentation du rendement d'élimination de fait qu'il y a une couche liquide limite autour des particules du biochar, qui a créé une résistance au transfert des molécules d'adsorbat à la surface et à l'intérieur des pores des particules d'adsorbant. Par conséquent, une augmentation de la vitesse d'agitation a conduit à une diminution de l'épaisseur de cette couche et augmente par suite la possibilité de transfert de masse.

➤ L'efficacité d'élimination des deux polluants a augmenté avec l'accroissement de la dose d'adsorbant vue la disponibilité de plus des sites d'adsorption.

➤ Le pH du milieu n'a pas eu d'effet considérable sur l'adsorption du métronidazole, et aussi pour le prednisolone, vu que l'adsorption des deux polluants est important dans l'intervalle du pH étudié indiquant que les interactions électrostatiques n'ont pas eu d'effet majeur sur le processus d'adsorptions des deux polluants.

- Le modèle de Temkin et de Freundlich s'accordent bien avec les données expérimentales d'adsorption pour la métronidazole et le prednisolone. La capacité d'adsorption maximale de Langmuir était de 138,94 mg/g et 35,99 mg/g pour métronidazole et prednisolone, respectivement.
- Les interactions π - π donneur-accepteur est le mécanisme prédominant pour la dégradation des deux produits pharmaceutiques vu que ces produits ayant un cycle aromatique, et le rendement d'élimination est meilleur pour le biochar préparé à une température élevée qui a la structure graphitique le plus développée entre les adsorbants préparés. De plus, la surface spécifique du PCB-700°C est inférieure à celle de PhAC, par contre le rendement d'élimination pour le PCB-700°C est supérieur à celui de PhAC vu que le pic caractérisant la structure aromatique est plus nette dans le PCB-700°C (selon le DRX).
- Le mécanisme de remplissage des pores dû à la structure poreuse développée et la taille des pores (la structure microporeuse et méso-poreuse a augmenté avec l'augmentation de la température de pyrolyse) a permis aux molécules de métronidazole et de prednisolone à se diffuser à l'intérieure du biochar, spécialement pour le PCB-900°C ayant le plus grande volume des pores.
- Le mécanisme de formation des liaisons hydrogène n'a pas un effet considérable dans le processus d'adsorption de métronidazole et de prednisolone sur le PCB-900°C
- Les interactions hydrophobiques peuvent expliquer les rendements supérieurs de prednisolone comparés à ceux de métronidazole, vu que le prednisolone ayant un $\log k_{ow}$ supérieur à celui de métronidazole.
- Les paramètres thermodynamiques d'adsorption des deux produits pharmaceutiques sur le PCB-900°C ont indiqué que le processus d'adsorption est chimique, spontané et endothermique avec un caractère aléatoire élevé à l'interface solide/liquide.
- La réutilisation du PCB-900°C est testée sur 8 cycles pour la metronidazole et 4 cycles pour le prednisolone, et après la régénération avec HCl, les rendements sont restés un peu faibles à cause de la nature chimique de l'adsorption.
- La diminution de la capacité d'adsorption à l'équilibre, la diminution de la capacité maximale d'adsorption, et prolongation dans l'état d'équilibre dans le système binaire sont dues à la nature compétitive des produits pharmaceutiques sur la surface du PCB-900°C dans le système multi-composant, c'est-à-dire la concurrence entre les

polluants pour occuper les sites disponibles sur PCB-900°C. Par conséquent, l'adsorption est antagonisme.

➤ Le prétraitement des eaux usées de laboratoire avec du PCB-900°C a montré une grande efficacité dans la dégradation de la DCO et les taux d'élimination de la turbidité, en particulier avec une teneur élevée en PCB-900°C. Pour atteindre une meilleure efficacité et garantir la conformité avec les normes algériennes de rejet, il est recommandé d'appliquer une dose d'adsorbant plus élevée.

Durant cette étude, le chercheur a affronté quelques difficultés en particulier dans la caractérisation des adsorbants préparés car il y a des analyses difficiles à effectuer telles que les analyses de XPS et Raman. En plus, dans l'étude de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur l'adsorbant PBC-900°C dans le système complexe (eau de rejet du laboratoire d'analyse), le chercheur n'a pas pu suivre la dégradation des produits testés en raison de l'indisponibilité de l'équipement HPLC (chromatographie liquide à haute performance).

Pour les études perspectives de ce travail, les futurs chercheurs pourront préparer des adsorbants à base de cônes de pin sous forme granulée en suivant les mêmes étapes afin de les appliquer dans les stations de traitement pour l'obtention des eaux potables en particulier celles qui traitent les eaux de barrages ou dans les stations d'épuration des eaux usées industrielles. Les futurs chercheurs pourront également produire des charbons activés magnétiques (activation aux sels ferreux) pour faciliter la séparation au cours de la régénération de l'adsorbant.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- Ahmadfazeli, A., Poureshgh, Y., Rashtbari, Y., Akbari, H., Pourali, P., and Adibzadeh, A., 2021. Removal of metronidazole antibiotic from aqueous solution by ammonia-modified activated carbon: adsorption isotherm and kinetic study. *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development*, 11(6), 1083-1096. <https://doi.org/10.2166/washdev.2021.117>
- Ahmed, M. J., and Theydan, S. K., 2013a. Microporous activated carbon from Siris seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 99, 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.019>
- Ahmed, M. J., and Theydan, S. K., 2013b. Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from Siris seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic. *Chemical Engineering Journal*, 214, 310-318. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.101>
- Akhtar, J., Amin, N. A. S., and Shahzad, K., 2016. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), 12842-12860. <http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>
- Al-Gheethi, A. A., Azhar, Q. M., Kumar, P. S., Yusuf, A. A., Al-Buriahi, A. K., Mohamed, R. M. S. R., and Al-Shaibani, M. M., 2022. Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere*, 287, 132080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132080>
- Al-Ghouti, M. A., and Da'ana, D. A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Maadheed, S., Goktepe, I., Latiff, A. B. A., and Shomar, B., 2019. Antibiotics in hospital effluent and domestic wastewater treatment plants in Doha, Qatar. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.005>
- Alaqarbeh, M. (2021). Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES Green Appl Chem* 13: 43–51.
- Albayati, T. M., and Abd Alkadir, A. J., 2019. Synthesis and characterization of mesoporous materials as a carrier and release of prednisolone in drug delivery system. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101176. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101176>
- Ali, A. H., 2014. Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ metals from simulated wastewater in single and competitive systems using local iraqi phosphate rocks. *Chemical Engineering Communications*, 201(12), 1620-1644. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2013.823542>
- Althagafi, A., Alshibani, M., Alshehri, S., Noor, A., Baglagel, A., and Almeleebia, T., 2022. Assessment of knowledge and awareness of safe disposal of unused or expired medication in Saudi Arabia: A cross-sectional study. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 30(11), 1672-1678. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2022.09.012>
- Ambaye, T., Vaccari, M., van Hullebusch, E. D., Amrane, A., and Rtimi, S., 2021. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. *Int. j. sci. environ. technol.*, 1-22. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>
- Anastopoulos, I., and Kyzas, G. Z., 2016. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, 218, 174-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>

- Anjali, R., and Shanthakumar, S., 2022. Simultaneous degradation of amoxicillin, ciprofloxacin and acetaminophen in a mixture by ozonation: Kinetics and mechanisms pathway. *Journal of Cleaner Production*, 378, 134509. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134509>
- Antri-Bouzar, C. 2017. *La gestion des risques liés à la pollution médicamenteuse*. Université Côte d'Azur.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., and Wankasi, D., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Azzam, A. B., Tokhy, Y. A., Farida, M., and Younes, A. A., 2022. Construction of porous biochar decorated with NiS for the removal of ciprofloxacin antibiotic from pharmaceutical wastewaters. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103006. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103006>
- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., and Blánquez, P., 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211, 310-317. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>
- Balakrishna, K., Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Guruge, K. S., and Subedi, B., 2017. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 137, 113-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.014>
- Baquero, M., Giraldo, L., Moreno, J., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., and Tascon, J., 2003. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 70(2), 779-784. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00180-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00180-8)
- Bashaar, M., Thawani, V., Hassali, M. A., and Saleem, F., 2017. Disposal practices of unused and expired pharmaceuticals among general public in Kabul. *BMC public health*, 17, 1-8. <https://doi.org/10.1186/s12889-016-3975-z>
- Baskar, A. V., Bolan, N., Hoang, S. A., Sooriyakumar, P., Kumar, M., Singh, L., Jasemizad, T., Padhye, L. P., Singh, G., and Vinu, A., 2022. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. *Science of the Total Environment*, 822, 153555. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>
- Bentouati, A., Oudjehih, B., and Alatou, D., 2005. CROISSANCE EN HAUTEUR DOMINANTE ET CLASSES DE FERILITE DU PIN D'ALEP (PINUS HALEPENSIS MILL.) DANS LE MASSIF DE OULED-YAKOUB ET DES BENOUDJANA (KHENCHELA-AURES). *Sciences & Technologie. C, Biotechnologies*, 57-62
- Bhattacharyya, S., Banerjee, P., Bhattacharya, S., Rathour, R. K. S., Majumder, S. K., Das, P., and Datta, S., 2018. Comparative assessment on the removal of ranitidine and prednisolone present in solution using graphene oxide (GO) nanoplatelets. *Desalin Water Treat*, 132, 287-296. <https://www.researchgate.net/publication/329101954>
- Bianchi, E., Biancalani, A., Berardi, C., Antal, A., Fibbi, D., Coppi, A., Lastrucci, L., Bussotti, N., Colzi, I., and Renai, L., 2020. Improving the efficiency of wastewater treatment plants: Bio-removal of heavy-metals and pharmaceuticals by *Azolla filiculoides* and *Lemna minuta*. *Science of the Total Environment*, 746, 141219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141219>
- Binh, Q. A., and Kajitvichyanukul, P., 2019. Adsorption mechanism of dichlorvos onto coconut fibre biochar: the significant dependence of H-bonding and the pore-filling

- mechanism. *Water Science and Technology*, 79(5), 866-876. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.529>
- Boumerdassi, H., Djouadi, L. N., Hambli, A., Fardeau, M.-L., Ouzari, H.-I., and Nateche, F., 2023. Physicochemical and Microbiological Water Quality Assessment of a Northwestern Algerian Dam: Detection of Ichtyopathogenic Bacteria. *Polish Journal of Microbiology*, 72(2), 187-198. <https://doi.org/10.33073/pjm-2023-020>
- Bouzaouit.F.Z, C. Z. a., 2015. Antibioresistance of bacteria in the rivers of the north east of Algeria (i: case study of saf saf river, the region of elharrouch). *Asian Journal of Microbiology, Biotechnology & Environmental Sciences*, 17(4), 799-808
- Brice, R.-P., Mouldi, H., Suvechard, K. L., Vincent, G., Carole, C.-B., Claire, J.-C., and Gaël, P., 2023. Implementation of an advanced photooxidation process to intensify pharmaceuticals removal by a membrane bioreactor. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 109460. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109460>
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., and Ro, K. S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology*, 107, 419-428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>
- Chan, L. S., Cheung, W., Allen, S. J., and McKay, G., 2017. Equilibrium adsorption isotherm study of binary basic dyes on to bamboo derived activated carbon. *HKIE transactions*, 24(4), 182-192. <https://doi.org/10.1080/1023697X.2017.1375434>
- Charuaud, L., Jardé, E., Jaffrézic, A., Liotaud, M., Goyat, Q., Mercier, F., and Le Bot, B., 2019. Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France. *Science of the Total Environment*, 664, 605-615. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.303>
- Chaves Fernandes, B. C., Ferreira Mendes, K., Dias Júnior, A. F., da Silva Caldeira, V. P., da Silva Teófilo, T. M., Severo Silva, T., Mendonça, V., de Freitas Souza, M., and Valadão Silva, D., 2020. Impact of pyrolysis temperature on the properties of eucalyptus wood-derived biochar. *Materials*, 13(24), 5841. <https://doi.org/110.3390/ma13245841>
- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., and Zhou, Y., 2022. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review. *Chemosphere*, 135545. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>
- Chen, Z., Chen, B., Zhou, D., and Chen, W., 2012. Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology*, 46(22), 12476-12483. <https://doi.org/10.1021/es303351e>
- Cherak, Z., Loucif, L., Bendjama, E., Moussi, A., Benbouza, A., Grainat, N., and Rolain, J.-M., 2022. Dissemination of Carbapenemases and MCR-1 Producing Gram-Negative Bacteria in Aquatic Environments in Batna, Algeria. *Antibiotics*, 11(10), 1314
- Chu, G., Zhao, J., Huang, Y., Zhou, D., Liu, Y., Wu, M., Peng, H., Zhao, Q., Pan, B., and Steinberg, C. E., 2018. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores. *Environmental Pollution*, 240, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.003>
- Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., and Sun, Q., 2019. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review. *Chemosphere*, 223, 12-27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.161>
- Dao, K. C., Yang, C.-C., Chen, K.-F., and Tsai, Y.-P., 2020. Recent trends in removal pharmaceuticals and personal care products by electrochemical oxidation and combined systems. *Water*, 12(4), 1043. <https://doi.org/10.3390/w12041043>

- Décima, M. A., Marzeddu, S., Barchiesi, M., Di Marcantonio, C., Chiavola, A., and Boni, M. R., 2021. A review on the removal of carbamazepine from aqueous solution by using activated carbon and biochar. *Sustainability*, 13(21), 11760. <https://doi.org/10.3390/su132111760>
- Díaz-Blancas, V., Ocampo-Pérez, R., Leyva-Ramos, R., Alonso-Dávila, P., and Moral-Rodríguez, A., 2018. 3D modeling of the overall adsorption rate of metronidazole on granular activated carbon at low and high concentrations in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 349, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.076>
- Dirany, A. 2010. *Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée: mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement*. Université Paris-Est.
- Djenadi, K., Zhang, L., Murray, A. K., and Gaze, W. H., 2018. Carbapenem resistance in bacteria isolated from soil and water environments in Algeria. *Journal of Global Antimicrobial Resistance*, 15, 262-267. <https://doi.org/10.1016/j.jgar.2018.07.013>
- Ebili, P. E., Auta, M., Obayomi, K. S., Okafor, J. O., Yahya, M. D., and Faruq, A. A., 2020. Comparative analysis of linear and nonlinear equilibrium models for the removal of metronidazole by tea waste activated carbon. *Water Science and Technology*, 82(7), 1484-1494. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.428>
- Ehiomogue, P., Ahuchaogu, I. I., and Ahaneku, I. E., 2021. REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS. *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering*, 14(4)
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr, C. U., Mohan, D., and Mlsna, T., 2015. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*, 265, 219-227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>
- Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., and Li, X., 2017. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 601-611. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jece.2016.12.019>
- Farzaneh, H., Saththasivam, J., McKay, G., and Parthasarathy, P., 2022. Adsorbent minimization for removal of ibuprofen from water in a two-stage batch process. *Processes*, 10(3), 453. <https://doi.org/10.3390/pr10030453>
- Feng, Z., Zhai, X., and Sun, T., 2022. Sustainable and efficient removal of paraben, oxytetracycline and metronidazole using magnetic porous biochar composite prepared by one step pyrolysis. *Separation and Purification Technology*, 293, 121120. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121120>
- Flores-Cano, J., Sánchez-Polo, M., Messoud, J., Velo-Gala, I., Ocampo-Pérez, R., and Rivera-Utrilla, J., 2016. Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. *Journal of environmental management*, 169, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.001>
- Fram, M. S., and Belitz, K., 2011. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. [Research Support, Non-U.S. Gov't]. *The Science of the total environment*, 409(18), 3409-3417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.053>
- Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 57(1), 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Ghazal, H., Koumaki, E., Hoslett, J., Malamis, S., Katsou, E., Barcelo, D., and Jouhara, H., 2022. Insights into current physical, chemical and hybrid technologies used for the

- treatment of wastewater contaminated with pharmaceuticals. *Journal of Cleaner Production*, 361, 132079. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132079>
- Ghemit, R., Makhloufi, A., Djebri, N., Fililissa, A., Zerroual, L., and Boutahala, M., 2019. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 520-529. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.02.004>
- Ghosal, P. S., and Gupta, A. K., 2017. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 137-146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>
- Glassford, S. E., Byrne, B., and Kazarian, S. G., 2013. Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 1834(12), 2849-2858. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbapap.2013.07.015>
- Gomaa, M., Zien-Elabdeen, A., Hifney, A. F., and Adam, M. S., 2021. Phycotoxicity of antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory drugs to green algae *Chlorella* sp. and *Desmodium spinosus*: Assessment of combined toxicity by Box–Behnken experimental design. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101586. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101586>
- Gulamhusein, M. A., Saini, B., and Dey, A., 2023. Removal of pharmaceutical contaminants through membrane bioreactor. *Materials Today: Proceedings*, 77, 260-268. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.299>
- Guo, Y., Qi, P., and Liu, Y. (2017). *A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater*. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
- Haeldermans, T., Claesen, J., Maggen, J., Carleer, R., Yperman, J., Adriaensens, P., Samyn, P., Vandamme, D., Cuypers, A., and Vanreppelen, K., 2019. Microwave assisted and conventional pyrolysis of MDF—characterization of the produced biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 138, 218-230. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.027>
- Haguenoer 1, J.-M., 2010. Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique? *Santé publique*(3), 325-342. <https://doi.org/10.3917/spub.103.0325>
- Hamdaoui, O., and Naffrechoux, E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 381-394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>
- Hameed, R., Lei, C., and Lin, D., 2020. Adsorption of organic contaminants on biochar colloids: effects of pyrolysis temperature and particle size. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 18412-18422. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08291-5>
- Han, J., Cai, H., Wang, J., and Liu, G., 2013. Detrimental effects of metronidazole on the liver of freshwater common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 91, 444-449. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1059-7>
- Han JunYan, H. J., Cai HuiXin, C. H., Wang Jun, W. J., and Liu GuangChun, L. G., 2013. Detrimental effects of metronidazole on the liver of freshwater common carp (*Cyprinus carpio* L.). <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1173-6>
- Hernández-Tenorio, R., 2023. Pharmaceutical active compounds at drugs manufacturing wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100870. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100870>

- Hignite, C., & Azarnoff, D. L. . 1977. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life sciences*, 20(2), 337–341. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0)
- Ho, Y., Porter, J., and McKay, G., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, air, and soil pollution*, 141, 1-33. <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010>
- Ho, Y. S., and McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34(3), 735-742. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
- Hu, Q., Lan, R., He, L., Liu, H., and Pei, X., 2023. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. *Journal of environmental management*, 329, 117104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117104>
- Hu, Q., Pang, S., and Wang, D., 2022. In-depth insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: a critical review. *Separation & Purification Reviews*, 51(3), 281-299. <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444>
- Huang, Y., Yin, X., Wu, C., Wang, C., Xie, J., Zhou, Z., Ma, L., and Li, H., 2009. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Biotechnology advances*, 27(5), 568-572. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.013>
- Ighalo, J. O., Igwegbe, C. A., Adeniyi, A. G., Adeyanju, C. A., and Ogunniyi, S., 2020. Mitigation of metronidazole (Flagyl) pollution in aqueous media by adsorption: a review. *Environmental Technology Reviews*, 9(1), 137-148. <https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1849409>
- Ilechukwu, I., Okonkwo, C. J., Olusina, T. A., Mpock, J. A., and Ilechukwu, C., 2023. Occurrence and risk assessment of selected pharmaceuticals in water and sediments of Usuma Dam, Abuja, Nigeria. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(16), 4398-4410. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1928099>
- Insani, W. N., Qonita, N. A., Jannah, S. S., Nuraliyah, N. M., Supadmi, W., Gatera, V. A., Alfian, S. D., and Abdulah, R., 2020. Improper disposal practice of unused and expired pharmaceutical products in Indonesian households. *Heliyon*, 6(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04551>
- Izadi, P., Izadi, P., Salem, R., Papry, S. A., Magdouli, S., Pulicharla, R., and Brar, S. K., 2020. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the environment: Where were we and how far we have come? *Environmental Pollution*, 267, 115370. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115370>
- Jenila, J., Issac, P. K., Lam, S. S., Oviya, J. C., Jones, S., Munusamy-Ramanujam, G., Chang, S. W., Ravindran, B., Mannacharaju, M., and Ghotekar, S., 2023. Deleterious effect of gestagens from wastewater effluent on fish reproduction in aquatic environment: A review. *Environmental Research*, 116810. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116810>
- Jerker Fick, H. S., Richard H. Lindberg, Chau Phan, Mats Tysklind, D. G. Joakim Larsson. 2010. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. 28(12), 2522-2527. <https://doi.org/10.1897/09-073.1>
- Karimi, S., Yarak, M. T., and Karri, R. R., 2019. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 535-553. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025>

- Karungamye, P., Rugaika, A., Mtei, K., and Machunda, R., 2022. The pharmaceutical disposal practices and environmental contamination: A review in East African countries. *HydroResearch*. <https://doi.org/10.1016/j.hydres.2022.11.001>
- Kaya, N., Yıldız Uzun, Z., Altuncan, C., and Uzun, H. 2022. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto KOH-activated biochar produced via pyrolysis of pine cone and modeling of the process using artificial neural network. *Biomass Convers. Biorefin*, 12. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01856-5>
- Kermia, A. E. B., Fouial-Djebbar, D., and Trari, M., 2016. Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. *Comptes Rendus Chimie*, 19(8), 963-970. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.005>
- Khalili, S., Khoshandam, B., and Jahanshahi, M., 2015. Optimization of production conditions for synthesis of chemically activated carbon produced from pine cone using response surface methodology for CO₂ adsorption. *RSC Advances*, 5(114), 94115-94129. <https://doi.org/10.1039/c5ra18986a>
- Khalili, S., Khoshandam, B., and Jahanshahi, M., 2016. A comparative study of CO₂ and CH₄ adsorption using activated carbon prepared from pine cone by phosphoric acid activation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 2943-2952. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0138-y>
- Khan, M. T., Shah, I. A., Ihsanullah, I., Naushad, M., Ali, S., Shah, S. H. A., and Mohammad, A. W., 2021. Hospital wastewater as a source of environmental contamination: An overview of management practices, environmental risks, and treatment processes. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 101990. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101990>
- Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R., and Bester, K., 2020. Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 731, 139064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139064>
- Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R., Bregendahl, J., and Bester, K., 2021. Removal of pharmaceutical metabolites in wastewater ozonation including their fate in different post-treatments. *Science of the Total Environment*, 759, 143989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143989>
- Khumalo, S. M., Bakare, B. F., and Rathilal, S., 2024. Single and multicomponent adsorption of amoxicillin, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole on chitosan-carbon nanotubes hydrogel beads from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 13, 100404. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100404>
- Kim, K. H., Kim, J.-Y., Cho, T.-S., and Choi, J. W., 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource technology*, 118, 158-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.094>
- Kools, S. A., Moltmann, J. F., and Knacker, T., 2008. Estimating the use of veterinary medicines in the European Union. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50(1), 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2007.06.003>
- Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part II. *Chemosphere*, 75(4), 435-441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.006>
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Indraswati, N., and Ismadji, S., 2012. Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin–bentonite: Revisited of extended

- Langmuir model. *Chemical Engineering Journal*, 189, 264-274.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.070>
- Lagergren, S. K., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Leng, C., Wang, Q., Zhang, G., Xu, M., and Yang, X., 2023. Transport of prednisolone, cortisone, and triamcinolone acetonide in agricultural soils: Sorption isotherms, transport dynamics, and field-scale simulation. *Environmental Research*, 239, 117287.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117287>
- Li, Z., and Yang, P. (2018). *Review on physicochemical, chemical, and biological processes for pharmaceutical wastewater*. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
- Lim, W. C., Srinivasakannan, C., and Balasubramanian, N., 2010. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 88(2), 181-186.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., and Anastopoulos, I., 2019. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Limousy, L., Ghouma, I., Ouederni, A., and Jeguirim, M., 2017. Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 9993-10004.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7404-8>
- Liu, J., Ge, S., Shao, P., Wang, J., Liu, Y., Wei, W., He, C., and Zhang, L., 2023. Occurrence and removal rate of typical pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an urban wastewater treatment plant in Beijing, China. *Chemosphere*, 339, 139644.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139644>
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., and Li, N., 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 348-356.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>
- Liu, X., Xie, X., and Liu, H., 2021. Effects of Diethylstilbestrol on Zebrafish Gonad Development and Endocrine Disruption Mechanism. *Biomolecules*, 11(7), 941.
<https://doi.org/10.3390/biom11070941>
- Lu, N., and Zhang, C., 2020. Separating external and internal surface areas of soil particles. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 146(2), 04019126.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0002198](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0002198)
- Luo, S., Gao, L., Wei, Z., Spinney, R., Dionysiou, D. D., Hu, W.-P., Chai, L., and Xiao, R., 2018. Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates. *Water research*, 137, 233-241.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.002>
- Luo, Z., Yao, B., Yang, X., Wang, L., Xu, Z., Yan, X., Tian, L., Zhou, H., and Zhou, Y., 2022. Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: a review. *Chemosphere*, 287, 132113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132113>

- Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., and Zhang, M., 2021. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 275, 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>
- Madhav, S., Singh, P., Mishra, V., Ahmed, S., and Mishra, P. K. 2022. *Recent Trends in Wastewater Treatment*: Springer.
- Maged, A., Dissanayake, P. D., Yang, X., Pathirannahalage, C., Bhatnagar, A., and Ok, Y. S., 2021. New mechanistic insight into rapid adsorption of pharmaceuticals from water utilizing activated biochar. *Environmental Research*, 202, 111693. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111693>
- Mahmoud, M. E., El-Ghanam, A. M., and Saad, S. R., 2022. Sequential removal of chromium (VI) and prednisolone by nanobiochar-enriched-diamine derivative. *Biomass Convers. Biorefin.*, 1-20. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02888-1>
- Manjunath, S., Baghel, R. S., and Kumar, M., 2020. Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on Prosopis juliflora activated carbon in multicomponent systems. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122713. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122713>
- Manjunath, S., and Kumar, M., 2018. Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from Prosopis juliflora. *Chemical Engineering Journal*, 346, 525-534. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.013>
- Marques, S. C., Marcuzzo, J. M., Baldan, M. R., Mestre, A. S., and Carvalho, A. P., 2017. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 321, 233-244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.101>
- Matmour, D., Memou, A., Merad, Y., Bouzid, A., and Brik, A., 2023. Pratiques de l'Automédication à l'Ère de la Pandémie COVID-19 dans Trois Villes de l'Ouest Algérien. *Journal de la Faculté de Médecine*, 7(1), 871-880
- Mezali, M. (2003). *Rapport sur le secteur forestier en Algérie*. Paper presented at the 3ème session du forum des Nations Unis sur les forêts.
- Mheidli, N., Malli, A., Mansour, F., and Al-Hindi, M., 2022. Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals in surface waters of the Middle East and North Africa: A review. *Science of the Total Environment*, 851, 158302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158302>
- Mohammed, N. A., Abu-Zurayk, R. A., Hamadneh, I., and Al-Dujaili, A. H., 2018. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of environmental management*, 226, 377-385. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.033>
- Mohan, D., Abhishek, K., Sarswat, A., Patel, M., Singh, P., and Pittman, C. U., 2018. Biochar production and applications in soil fertility and carbon sequestration—a sustainable solution to crop-residue burning in India. *RSC Advances*, 8(1), 508-520. <https://doi.org/10.1039/c7ra10353k>
- Nacera, M., and Brahim, B., 2017. Consommation de médicaments et maîtrise des dépenses de santé en Algérie.
- Nahil, M. A., and Williams, P. T., 2012. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and bioenergy*, 37, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.019>
- Nasuha, N., Hameed, B., and Din, A. T. M., 2010. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.138>

- Ncibi, M. C., 2008. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.038>
- Ndoun, M. C., Elliott, H. A., Preisendanz, H. E., Williams, C. F., Knopf, A., and Watson, J. E., 2021. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions using biochar derived from cotton gin waste and guayule bagasse. *Biochar*, 3, 89-104. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00070-2>
- Nguyen, M.-K., Lin, C., Nguyen, H.-L., Hung, N. T. Q., La, D. D., Nguyen, X. H., Chang, S. W., Chung, W. J., and Nguyen, D. D., 2023. Occurrence, fate, and potential risk of pharmaceutical pollutants in agriculture: Challenges and environmentally friendly solutions. *Science of the Total Environment*, 899, 165323. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165323>
- Nishiwaki, A., Watanabe, A., Higashi, K., Tozuka, Y., Moribe, K., and Yamamoto, K., 2009. Molecular states of prednisolone dispersed in folded sheet mesoporous silica (FSM-16). *Int. J. Pharm.*, 378(1-2), 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.05.023>
- Nouioua, A., Ben Salem, D., Ouakouak, A., Rouahna, N., Baigenzhenov, O., and Hosseini-Bandegharai, A., 2023. Production of biochar from *Melia azedarach* seeds for the crystal violet dye removal from water: combining of hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Bioengineered*, 14(1), 290-306. <https://doi.org/10.1080/21655979.2023.2236843>
- Nourmoradi, H., Moghadam, K. F., Jafari, A., and Kamarehie, B., 2018. Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 6807-6815. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047>
- Obradović, M., Daković, A., Smiljanić, D., Ožegović, M., Marković, M., Rottinghaus, G. E., and Krstić, J., 2022. Ibuprofen and diclofenac sodium adsorption onto functionalized minerals: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 335, 111795. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111795>
- OJAR. (2006). Official Journal of the Algerian Republic: Executive Order No. 06-141 of 19 April 2006 (Vol. N°26).
- Ojogoro, J., Scrimshaw, M., and Sumpter, J., 2021. Steroid hormones in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 792, 148306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148306>
- Paris, O., Zollfrank, C., and Zickler, G. A., 2005. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon*, 43(1), 53-66. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.034>
- Patel, M., Chaubey, A. K., Pittman, C. U., and Mohan, D., 2022. Aqueous ibuprofen sorption by using activated walnut shell biochar: process optimization and cost estimation. *Environmental Science: Advances*, 1(4), 530-545. <https://doi.org/10.1039/D2VA00015F>
- Patel, S., Mondal, S., Majumder, S. K., Das, P., and Ghosh, P., 2020. Treatment of a pharmaceutical industrial effluent by a hybrid process of advanced oxidation and adsorption. *ACS omega*, 5(50), 32305-32317. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04139>
- Pattnaik, D., Kumar, S., Bhuyan, S., and Mishra, S. (2018). *Effect of carbonization temperatures on biochar formation of bamboo leaves*. Paper presented at the IOP conference series: materials science and engineering.
- Pauletto, P. S., Lütke, S. F., Dotto, G. L., and Salau, N. P. G., 2021. Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated

- carbon: Isotherm and thermodynamic modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 336, 116203. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116203>
- Paunovic, O., Pap, S., Maletic, S., Taggart, M. A., Boskovic, N., and Sekulic, M. T., 2019. Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass. *Journal of colloid and interface science*, 547, 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.011>
- Peñafiel, M. E., and Flores, D., 2023. Competitive Adsorption of Drugs from a Multi-Component Mixture on Sugarcane Bagasse. *Water*, 15(11), 2127. <https://doi.org/10.3390/w15112127>
- Pohl, J., Ahrens, L., Carlsson, G., Golovko, O., Norrgren, L., Weiss, J., and Örn, S., 2019. Embryotoxicity of ozonated diclofenac, carbamazepine, and oxazepam in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, 225, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.034>
- Pouretedal, H., and Sadegh, N., 2014. Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>
- Puziy, A., Poddubnaya, O., Martinez-Alonso, A., Suárez-García, F., and Tascón, J., 2002. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: II. Porous structure. *Carbon*, 40(9), 1507-1519
- Qiu, B., Shao, Q., Shi, J., Yang, C., and Chu, H., 2022. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*, 121925. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., and Zhang, Q.-x., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., and Hussain, M., 2021. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 9050-9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., and Zappi, M. E., 2020. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Samira, O., Lahiouel Salih, Y. S., Setti, B. H., Leila, Y., and Samia, A., 2020. Assessment of PAC's performances for the removal of amoxicillin and paracetamol in aqueous medium. *International Journal*, 76(10/1). <https://doi.org/10.21506/j.ponte.2020.10.3>
- Sbardella, L., Gala, I. V., Comas, J., Carbonell, S. M., Rodríguez-Roda, I., and Gernjak, W., 2020. Integrated assessment of sulfate-based AOPs for pharmaceutical active compound removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 260, 121014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121014>
- Schmitt, J., and Flemming, H.-C., 1998. FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 41(1), 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(98\)80002-4](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)80002-4)
- Schneider, L. T., Módenes, A. N., Scheufele, F. B., Borba, C. E., Trigueros, D. E. G., and Alves, H. J., 2024. Soybean hulls activated carbon for metronidazole adsorption: Thermochemical conditions optimization for tailored and enhanced meso/microporosity. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 177, 106339. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106339>

- Sekulic, M. T., Boskovic, N., Milanovic, M., Letic, N. G., Gligoric, E., and Pap, S., 2019. An insight into the adsorption of three emerging pharmaceutical contaminants on multifunctional carbonous adsorbent: Mechanisms, modelling and metal coadsorption. *J. Mol. Liq.*, 284, 372-382. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.020>
- Shaheen, J. F., Fseha, Y. H., and Sizirici, B., 2023. Date palm biochar application to remove binary mixtures of Atenolol, Ibuprofen and Sulfamethoxazole from aqueous solution: Experimental and statistical physics modeling. *Bioresource Technology Reports*, 24, 101619. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101619>
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., and Moreno-Jiménez, E., 2017. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource technology*, 246, 34-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- Solanki, A., and Boyer, T. H., 2017. Pharmaceutical removal in synthetic human urine using biochar. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(3), 553-565. <https://doi.org/10.1039/C6EW00224B>
- Soudani, A., Youcef, L., Bulgariu, L., Youcef, S., Toumi, K., and Soudani, N., 2022. Characterizing and modeling of oak fruit shells biochar as an adsorbent for the removal of Cu, Cd, and Zn in single and in competitive systems. *Chem. Eng. Res. Des.*, 188, 972-987. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.009>
- Soufiane, Y. 2022. *Etude de la rétention individuelle et binaire des métaux lourds (Cu et Zn) par adsorption sur charbon actif*. Doctorat, Mohamed Khider – Biskra.
- Stipaničev, D., Dragun, Z., Repec, S., Ivanković, D., Barac, F., Kiralj, Z., Kralj, T., and Valić, D., 2023. Dynamics of drug contamination of the river-water in the rural, semirural and urban areas of the Mrežnica River in Croatia during COVID-19 pandemic (2020–2021). *Environmental Science and Pollution Research*, 30(41), 93652-93666. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28845-7>
- Suárez-Hernández, L., and Barrera-Zapata, R., 2017. Morphological and physicochemical characterization of biochar produced by gasification of selected forestry species. *Revista Facultad de Ingeniería*, 26(46), 123-130. <http://doi.org/10.19053/01211129.v26.n46.2017.7324>
- Sumpter, J. P., 2007. Environmental Effects of Human Pharmaceuticals. *Drug Information Journal*, 41, 143–147
- Sun, L., Wan, S., Yuan, D., and Yu, Z., 2019. Adsorption of nitroimidazole antibiotics from aqueous solutions on self-shaping porous biomass carbon foam pellets derived from *Vallisneria natans* waste as a new adsorbent. *The Science of the total environment*, 664, 24-36. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.412>
- Sun, L., Wan, S., Yuan, D., and Yu, Z., 2019. Adsorption of nitroimidazole antibiotics from aqueous solutions on self-shaping porous biomass carbon foam pellets derived from *Vallisneria natans* waste as a new adsorbent. *Science of the Total Environment*, 664, 24-36. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.412>
- Tahraoui, H., Belhadj, A.-E., Triki, Z., Boudellal, N. R., Seder, S., Amrane, A., Zhang, J., Moula, N., Tifoura, A., and Ferhat, R., 2023. Mixed coagulant-flocculant optimization for pharmaceutical effluent pretreatment using response surface methodology and Gaussian process regression. *Process Safety and Environmental Protection*, 169, 909-927. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.045>
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., and Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- Thrupp, T. J., Runnalls, T. J., Scholze, M., Kugathas, S., Kortenkamp, A., and Sumpter, J. P., 2018. The consequences of exposure to mixtures of chemicals: Something from ‘nothing’ and ‘a lot from a little’ when fish are exposed to steroid hormones. *Science of*

- the Total Environment*, 619, 1482-1492.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.081>
- Tran, H. N., Lima, E. C., Juang, R.-S., Bollinger, J.-C., and Chao, H.-P., 2021. Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106674.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>
- Tran, H. N., Tomul, F., Ha, N. T. H., Nguyen, D. T., Lima, E. C., Le, G. T., Chang, C.-T., Masindi, V., and Woo, S. H., 2020. Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 394, 122255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122255>
- Tran, H. N., You, S.-J., and Chao, H.-P., 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671-2682.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
- Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharaei, A., and Chao, H.-P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, 120, 88-116.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- Vaudreuil, M.-A., Duy, S. V., Munoz, G., and Sauvé, S., 2022. Pharmaceutical pollution of hospital effluents and municipal wastewaters of Eastern Canada. *Science of the Total Environment*, 846, 157353. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157353>
- Wagil, M., Maszkowska, J., Białk-Bielińska, A., Caban, M., Stepnowski, P., and Kumirska, J., 2015. Determination of metronidazole residues in water, sediment and fish tissue samples. *Chemosphere*, 119, S28-S34.
<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.061>
- Wang, H., Xi, H., Xu, L., Jin, M., Zhao, W., and Liu, H., 2021. Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: A review. *Science of the Total Environment*, 788, 147819.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147819>
- Wang, H., Xi, H., Xu, L., Jin, M., Zhao, W., and Liu, H., 2021. Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: A review. [Review]. *The Science of the total environment*, 788, 147819.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147819>
- Wang, J., and Guo, X., 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, J., and Wang, S., 2019. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- Wang, L., Yan, W., He, C., Wen, H., Cai, Z., Wang, Z., Chen, Z., and Liu, W., 2018. Microwave-assisted preparation of nitrogen-doped biochars by ammonium acetate activation for adsorption of acid red 18. *Applied Surface Science*, 433, 222-231.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.031>
- Willi, R. A., Faltermann, S., Hettich, T., and Fent, K., 2018. Active glucocorticoids have a range of important adverse developmental and physiological effects on developing zebrafish embryos. *Environmental science & technology*, 52(2), 877-885.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06057>
- Worch, E. 2021. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

- Yakout, S., and El-Deen, G. S., 2016. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian journal of chemistry*, 9, S1155-S1162. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
- Yan, Y., Manickam, S., Lester, E., Wu, T., and Pang, C. H., 2021. Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechanochemical cracking method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73, 105519. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105519>
- Yuan, H., Ye, J., Yang, J., Wang, H., Ni, X., Li, D., and Chen, Y., 2023. Green regeneration of spent activated carbon from antibiotics purification as remarkable absorbent for aqueous Cd²⁺ removal. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 12, 100361. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100361>
- Zeng, Z.-w., Tan, X.-f., Liu, Y.-g., Tian, S.-r., Zeng, G.-m., Jiang, L.-h., Liu, S.-b., Li, J., Liu, N., and Yin, Z.-h., 2018. Comprehensive adsorption studies of doxycycline and ciprofloxacin antibiotics by biochars prepared at different temperatures. *Frontiers in chemistry*, 6, 80
- Zhao, Y., Feng, D., Zhang, Y., Huang, Y., and Sun, S., 2016. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. *Fuel Processing Technology*, 141, 54-60. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.029>
- Zhu, H.-s., Yang, X.-j., Mao, Y.-p., Chen, Y., Long, X.-l., and Yuan, W.-k., 2011. Adsorption of EDTA on activated carbon from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 951-957. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.112>

Travaux réalisés dans le cadre de la thèse

Travaux réalisés dans le cadre de la thèse

1. Les communications nationales et internationales

<p>CHEBBI Meriem, OUNOKI Samira, YOUCEF Leila et ACHOUR Samia, Study of the efficiency of activated carbon for the removal of pharmaceuticals product "metronidazole" from aqueous solution, The 1st international seminar on chemical process and environment, 14-15 March, 2023 university of Biskra, Algeria</p>	 <p>The certificate is titled "ISCPE2022 The First International Seminar on Chemical Process and Environment 14-15 March 2023 University of Biskra, Algeria". It certifies the participation of Chebbi Meriem in the seminar. The paper presented is titled "Study of the efficiency of activated carbon for the removal of a pharmaceutical product (metronidazole) from aqueous solutions". The seminar was held at the University of Biskra, Algeria, from March 14-15, 2023. The co-author(s) listed are Ounoki Samira, Youcef Leila, and Achour Samia. The presentation type is Oral. The chair of the seminar is Pr. MERZOUGUI ABDELKRIM. Logos of various institutions like LARHYSS, LAR GHYDE, and others are visible at the bottom.</p>
<p>CHEBBI Meriem, OUNOKI Samira, LAHIOUEL Salih et ACHOUR Samia, Evaluation des performances du charbon actif pour l'élimination d'un produit pharmaceutique ibuprofène en milieu aqueux, The 1st international virtual conference on chemical process and environment engineering, 2021 university of Biskra, Algeria.</p>	 <p>The certificate is titled "NVCCPEE 2021" and is awarded to CHEBBI MERIEM. It recognizes successful participation in the "First National Virtual Conference on Chemical Process and Environmental Engineering NVCCPEE 2021" held on December 15-16, 2021, at Biskra University. The communication presented was an oral communication titled "Evaluation des performances du charbon actif pour l'élimination d'un produit pharmaceutique (Ibuprofène) en milieu aqueux". The co-authors are Samira OUNOKI, Salih LAHIOUEL, and Samia ACHOUR. The certificate is issued by the Faculty of Sciences and Technologies, Department of Industrial Chemistry, at the University of Biskra, Algeria, on 17/12/2021. A red official stamp is visible at the bottom right.</p>

CHEBBI Meriem, OUNOKI Samira, LAHIOUEL Salih et ACHOUR Samia, Etude de pouvoir adsorbant du charbon actif pou l'elemination d'un glucocorticoide prednisolone en milieux aqueux, The international congres of energies and engineering of industrial processes CEGPI'22,23-25 may, 2022 university of algiers , Algeria.



CHEBBI Meriem, CHERGUI Fadoua Nihad, OUNOKI Samira, et YOUCEF Leila, Effect of pyrolysis temperature on biochar's characteristics as an adsorbent for metronidazole removal from aquous meduim, The 1st international conference on innovation research in materials and nanotechnologie ICIRMN, 2023 university of Ghardaia , Algeria.



CHEBBI Meriem, OUNOKI Samira, YOUCEF Leila et BENAKCA Mansoura, Etude de pouvoir adsorbant du charbon actif pou l'elemination d'un glucocorticoide prednisolone en milieux aqueux, Le 1^{er} séminaire national sur la gestion durable des ressources en eaux et la valorisation des sous produits GDRE-VSP2022 14-15 novembre, 2022 university of Alger, Algeria.



CHEBBI Meriem, CHERGUI Fadoua Nihad, OUNOKI Samira, et YUCEF Leila, Preparation of pine cone biochar and its application for the adsorption of ibuprofen, The 3rd international conference on innovative academic studies september 26-28, 2023 university of Konya , turkey.



2. Les publications internationales:

1- **CHEBBI Meriem**, OUNOKI Samira, YOUCEF Leila et AMRANE Abdletif, Synthesis and characterization of pine cones biochar for the removal of an antibiotic (metronidazole) from aqueous solutions, journal of industrial and engineering chemistry, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.023>

Journal of Industrial and Engineering Chemistry 126 (2023) 327–339



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Industrial and Engineering Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jiec



Synthesis and characterization of pine cones biochar for the removal of an antibiotic (Metronidazole) from aqueous solutions

Meriem Chebbi^{a,*}, Samira Ounoki^a, Leila Youcef^a, Abdeltif Amrane^b

^aCivil Engineering and Hydraulic Department, Research Laboratory in Subterranean and Surface Hydraulics, Mohamed Khider University, Biskra, Algeria
^bUniv Rennes, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) – UMR 6226, F-35000 Rennes, France



ARTICLE INFO

Article history:
 Received 27 March 2023
 Revised 7 May 2023
 Accepted 11 June 2023
 Available online 19 June 2023

Keywords:
 Metronidazole
 Pine cones
 Biochar
 Adsorbent characterization
 Adsorption
 Mechanisms

ABSTRACT

This study aimed to develop a potential biochar derived from pine cones for the removal of metronidazole from water. Biochars were prepared at three different pyrolysis temperatures (500, 700, and 900 °C) in order to select the best biochar with the highest metronidazole removal efficiency. The findings showed that the specific surface area increased with increasing pyrolysis temperature: 64.77 m²/g for 500 °C, 353.97 m²/g for 700 °C, and 597.97 m²/g for 900 °C, as well as the micropore volume, which increased by 89.18% when the temperature increased from 500 to 900 °C. This improvement favors the pore-filling mechanism. The structural aromatic carbon is formed when the hydrogen, oxygen, and volatile carbon are removed. Thus, the π - π interaction mechanism is included in metronidazole adsorption since it is an organic pollutant with an aromatic structure. The adsorption kinetics results highlighted that metronidazole was effectively removed (98.57%) when using PCB-900 °C. The kinetic adsorption was described by the pseudo-second-order model. The adsorption capacity of the Langmuir isotherm was 138.94 mg/g. It also appeared that the pH medium did not have a considerable effect on metronidazole adsorption, indicating that electrostatic interactions did not have a significant effect on the process. According to the thermodynamic study, the adsorption of metronidazole was spontaneous and endothermic. The reuse of PCB-900 °C was tested in 8 cycles with an efficiency decreasing from 98.57% to 37.89%. Thus, it can be concluded that the PCB-900 °C constitutes a promising adsorbent for metronidazole removal from aqueous solutions.

© 2023 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

The problem of drug residues in aquatic compartments is of great concern due to their recalcitrant nature and their continuous and increasing release. Antibiotics are among the most widely consumed products, as they are used in human medicine but also in significant quantities in livestock and aquaculture [1]. The presence of active residues of these drugs in the environment is an

otics, particularly β -lactams. Transmissible extended-spectrum β -lactamases of the Cefotaximase-Munich (CTX-M) 15 type were detected in *Escherichia coli*, which indicate that the environment's contamination by resistant bacteria may cause the spread of resistance genes, increasing the health risk from recreational water contact. Likewise, the study of Djenadi [4] showed that natural environments (water rivers, sludge, and wastewater) in Ait Ourthilane (Setif region, Algeria) during the winter period (2015) were