

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية..

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider –Biskra
Faculté de l'architecture, l'urbanisme, de
génie civil et d'hydraulique
Département de Génie civil et d'Hydraulique
Référence/2025



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية الهندسة المعمارية، العمران، الهندسة
مدنية والري
قسم الهندسة المدنية والري
المرجع 2025/.....

Mémoire de Master

2^{ème} année

Filière : Hydraulique

Spécialité : Hydraulique urbaine

Thème

**Possibilité de l'élimination d'un produit
pharmaceutique par adsorption sur un
biochar à base des cônes de pin en milieu
aqueux**

Etudiant :
Houssem Melgani

Encadreur : Pr. Samira Ounoki
Co-encadreur : Fadoua Nihad Chergui

Remerciements

Après avoir rendu grâce à dieu le tout puissant et le miséricordieux qui m'a fourni l'aide et la patience d'achever ce travail.

*Je remercie mon encadreur, **Pr Ounoki Samira**, pour sa disponibilité, sa rigueur, son soutien et ces précieuses remarques.*

*J'adresse mes vifs remerciements à **Pr. Guergazi Saâdia** chef laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) - université de Biskra, de m'avoir accueillir au sein de laboratoire, pour sa sympathie et l'esprit de coopération, et les moyens qui ont été mis à ma disposition afin d'effectuer mes expériences dans les meilleures conditions.*

*Un grand merci à docteur **Chebbi Meriem**, pour son aide et son assistance durant la partie expérimentale de ce mémoire, pour son soutien et son encouragement.*

*J'adresse mes vifs remerciements aux **membres de jury** d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie également mon co-encadreur **Mlle. Chergui Fadoua Nihad** pour son aide durant la rédaction de ce manuscrit.*

Je remercie tout ce qu'on m'a aidé de près ou de loin.

Dédicace

*Je dédie cet événement important de ma vie à ma mère,
à mon père, à ma famille.*

*Je le dédie aussi à tous ceux qui ont étudié avec moi au
fil de ces années, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont accordé
leur confiance dans mon parcours académique et m'ont
soutenu dans les moments difficiles.*

*Je demande à Dieu de nous bénir en ce jour et à cette
heure, car à Lui seul revient le mérite, d'abord et en
dernier.*

Sommaire

Résumé :.....	
Liste des figures	
Liste des tableaux:.....	
Liste des acronymes et des abréviations	

Introduction générale..... 12

Partie Bibliographique 3

Chapitre I : Revue bibliographique sur la problématique des produits pharmaceutiques 4

I.1. Introduction.....	3
I.2. Pollution par les produits pharmaceutiques.....	3
I.2.1. Les origines des résidus pharmaceutiques dans les compartiments aquatiques	3
I.2.2. Présence de résidus médicamenteux dans les compartiments aquatiques.....	4
I.2.3. Effets écotoxicologiques des résidus pharmaceutiques sur les organismes aquatiques et la santé humaine	6
I.3. Le diclofénac	9
I.3.1. Définition et leur utilisation.....	9
I.3.2. Propriétés physico-chimiques du diclofénac	9
I.3.3. Métabolisme du diclofénac :.....	11
I.3.4. Impacts environnementaux spécifiques du diclofénac.....	11
I.4. Techniques de traitement des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques	12
I.4.1. Traitements physico-chimiques	12
I.4.1.1. Coagulation-floculation :.....	12
I.4.1.2. Osmose inverse :	13
I.4.1.3. Filtration sur charbon actif :	14
I.4.2. Traitements chimiques	15
I.4.2.1. Oxydation avancée :	15
I.4.2.2. La chloration : 16	
I.4.3. Traitements biologiques	16
I.4.3.1. Boues activées : 16	
I.4.3.2. Lagunage et biofiltration :	17
I.5. Conclusion.....	18

Chapitre II : Revue bibliographique sur le procédé d'adsorption	19
II.1. Introduction.....	18
II.2. Définition de l'Adsorption.....	18
II.3. Nature de l'adsorption.....	18
II.4. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	19
II.4.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir	19
II.4.2. Facteur de séparation (R_L).....	20
II.4.3. Isotherme d'adsorption de Freundlich	20
II.4.4. L'isotherme de Redlich-Petersen :.....	20
II.5. Capacité d'adsorption.....	21
II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	21
II.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	21
II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre.....	22
II.6.3. Modèle de la cinétique de la diffusion intra-particulaire	22
II.7. Facteurs influençant l'adsorption dans l'eau	22
II.7.1. Propriétés du contaminant	22
II.7.2. Caractéristiques du matériau adsorbant.....	23
II.7.3. Conditions expérimentales	24
II.8. Les adsorbants.....	24
II.8.1. Matériaux minéraux	24
II.8.2. Polymères : 25	
II.8.3. Matériaux carbonisés :	25
II.8.4. Adsorbants naturels :.....	25
II.8.5. Matériaux composites :	25
II.9. Définition du biochar et justification du choix	25
II.10. Synthèse sur les travaux réalisés sur l'adsorption de diclofénac sur les biochar.....	26
II.11. Conclusion.....	27
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	28
III.1. Introduction	27
III.2. Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	27
III.2.1. Préparation du biochar	27
III.2.2. Caractérisation du biochar	28
III.3. Description des essais d'adsorption	32

III.4. Conclusion.....	35
Chapitre IV : Résultats et Discussion	36
IV.1. Introduction.....	36
IV.2. L'étude de la cinétique d'adsorption.....	36
IV.3. Etude de l'adsorption à l'équilibre.....	38
IV.4. Etude de l'effet de l'adsorbant.....	41
IV.5. Etude de l'effet de pH du milieu.....	42
IV.6. Mécanismes proposés pour l'adsorption de diclofénac sur BCP.....	44
IV.7. Conclusion.....	46
Conclusion générale	47
Références bibliographiques	48

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique sur la problématique des produits pharmaceutiques

Figure I. 1: Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable à l'échelle mondiale (IWW,2014) _____	7
Figure I. 2: un plan de coagulation-floculation étape _____	13
Figure I. 3: Schéma d'osmose et l'osmose inverse _____	14
Figure I. 4: un plan charbon molécule _____	15
Figure I. 6: Description schématique de l'installation boues activées (Chergui, 2020). _____	17
Figure I. 7 : Biofiltration et lagunage aéré _____	18

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure III. 1 : les étapes de préparation de biochar des cônes de pin _____	27
Figure III. 2 : Isotherme BET pour l'adsorption de N ₂ _____	28
Figure III. 3 : Spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630. _____	30
Figure III. 4 : Spectre infrarouge de biochar BCP _____	30
Figure III. 5 : Image microscopique de biochar BCP _____	31
Figure III. 6 : Le pHPZC de biochar des cônes de pin _____	32
Figure III. 7 : Schéma des étapes des essais d'adsorption de diclofénac _____	33
Figure III. 8 : La courbe d'étalonnage pour le diclofénac _____	33

Chapitre IV : Résultats et Discussion

Figure IV. 1: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques (PFO et PSO) _____	37
Figure IV. 2 : Ajustement des résultats de la cinétique par le modèle de diffusion intra particulaire. _____	38
Figure IV. 3: Ajustement non linéaire des modèles d'isotherme d'adsorption _____	40
Figure IV. 4: La variation du rendement d'élimination e diclofénac en fonction de la dose de biochar. _____	42
Figure IV. 5: La variation du rendement d'élimination e diclofénac en fonction de pH initial. _____	44
Figure IV. 6 : Mécanisme proposé pour l'élimination de DIC par le biochar des cone de pin. _____	45

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique sur la problématique des produits pharmaceutiques

<i>Tableau I. 1: Produits pharmaceutiques détectés dans l'environnement aquatique en fonction de nombre de pays.</i>	8
<i>Tableau I. 2: Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens (Kermia et al ,2016)</i>	9
<i>Tableau I. 3: Principales caractéristiques physicochimiques du diclofénac</i>	10

Chapitre II : Revue bibliographique sur le procédé d'adsorption

<i>Tableau II. 1: Comparaison des deux types d'adsorption (Lounici & Laredj, 2017)</i>	19
<i>Tableau II. 2: Synthèse sur les travaux réalisés sur l'adsorption de diclofenac sur les biochar</i>	26

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

<i>Tableau III. 1 : Les propriétés texturale de biochar des cônes de pin</i>	29
--	----

Chapitre IV : Résultats et Discussion

<i>Tableau IV. 1: Les resultats de l'ajustement des donnees de la cinétique d'adsorption de DIC sur BCP</i>	38
<i>Tableau IV. 2 : Les resultats de l'ajustement des données d'adsorption de DIC sur BCP a l'équilibre.</i>	40

Résumé :

La présente étude a visé d'examiner l'élimination du diclofénac par adsorption sur un biochar à base des cônes de pin en milieu aqueux. Les résultats obtenus ont mis évidence les bonnes performances du biochar testé pour la rétention du médicament étudié. L'effet du temps de contact a démontré une adsorption rapide atteignant un rendement de 98,9% pour un temps d'équilibre de 60 minutes. Il semble que les résultats expérimentaux de la cinétique s'accordent parfaitement avec le modèle pseudo-second ordre, suggérant une prédominance des interactions chimiques entre le diclofénac et les sites actifs du biochar. Concernant l'adsorption à l'équilibre, il apparaît que l'isotherme de Freundlich décrit soigneusement les outputs acquis désignant une adsorption hétérogène, multicouche et favorable ($1/n = 0,28$). Le biochar a démontré une capacité d'adsorption maximale de 98,1 mg/g, surpassant largement celles rapportées pour d'autres matériaux. L'effet du pH a démontré une rétention optimale du diclofénac pour un pH variant entre 3 et 7, cohérente avec les propriétés acido-basiques du diclofénac et le comportement de surface du biochar. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que le biochar dérivé de cônes de pin constitue un adsorbant efficace, économique, et écologique pour la dépollution des eaux chargée en résidus pharmaceutiques, en particulier le diclofénac.

Mots clés : Résidus médicamenteux, diclofénac, biochar, adsorption, cinétique, pH

Abstract

The current study aimed to observe diclofenac removal by adsorption on biochar derived from pine cones. The obtained results demonstrated the high performances of the tested biochar for the retention of the studied medicine. The kinetic study revealed fast adsorption with removal of 98.9 per cent during 60 min. Diclofenac adsorption is a chemical in nature as the pseudo-second-order kinetics model perfectly describes the experimental data with chemical interactions between the diclofenac and the active biochar sites. It appears that Freundlich model clearly defines the results of adsorption tests indicating heterogeneous, multilayers, and favorable adsorption. The maximal adsorption capacity was 98.1 mg/g greater than other adsorbents. The optimal diclofenac adsorption occurs when the pH value is between 3 and 7. One can conclude that the biochar-based pine cones constitutes an efficient, cost-effect, and friendly adsorbent for the treatment of water charged in pharmaceutical residues, especially diclofenac.

Keys words: medecine residues, diclofenac, biochar, adsorption, kinetics, pH.

ملخص:

تهدف الدراسة الحالية إلى معاينة إزالة الديكلوفيناك بالامتزاز على فحم حيوي محضر من بقايا ثمار الصنوبر في وسط مائي. أثبتت النتائج المتحصل عليها القدرات الجيدة للمادة الممتازة المختبرة. أظهرت النتائج سرعة الامتزاز حيث بلغ مردود إزالة الديكلوفيناك % 98,9 في زمن توازن قدر ب 60 دقيقة. تبين أيضا أن امتزاز المنتج الصيدلاني ذو طبيعة كيميائية لأن النموذج الشبيه بالدرجة الثانية يصف النتائج التجريبية بشكل مثالي مبينا أن التفاعلات بين الديكلوفيناك والمواقع النشطة للمادة الممتازة أغلبها كيميائية. أظهرت نتائج الامتزاز عند التوازن أن نموذج فروندليش يتوافق مع المعطيات المتحصل عليها مشيرا أن الامتزاز غير متجانس، متعدد الطبقات وإيجابي. أوضحت النتائج أن القدرة المثالية للامتزاز تكون أكبر ما يمكن عندما يتغير الأس الهيدروجيني من 3 إلى 7. في الأخير يمكن أن نستنتج أنه يمكن استعمال الفحم الحيوي المشتق من بقايا ثمار الصنوبر كمادة ممتازة فعالة، اقتصادية وصديقة للبيئة لتنقية المياه التي تحتوي على مخلفات الأدوية خاصة الديكلوفيناك.

الكلمات المفتاحية: الديكلوفيناك، الفحم الحيوي، الامتزاز، حركية الامتزاز، الاس الهيدروجيني.

Liste des acronymes

OMS : Organisation mondiale de la santé
PNAS : Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)
IWW : institut de l'eau de Westphalie
AINS : anti-inflammatoire non stéroïdien
HSDB : Hazardous Substances Data Bank
PFO : Pseudo-first-order
PSO : Pseudo-second-order
pH: potentiel d'hydrogène
BET : Brunauer–Emmett–Teller
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB : Microscopie électronique à balayage
EDX : Energy Dispersive X-ray (Rayon X à dispersion d'énergie)

Liste des symboles

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g).
Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption (mg/g).
C_e : Concentration d'adsorbat au temps d'équilibre (mg/L).
K_L : Constant d'équilibre de Langmuir (L/mg).
R_L : Facteur de séparation
K_F : (mg/g) / 1/n (mg/L) : constante de Freundlich
n : facteur d'hétérogénéité.
K_{RP} (L/g) et **α_{RP}** (mg/L)^{-β} : Constantes de Redlich-Peterson.
B : exposant sans dimension de Redlich-Peterson
q_t : Capacité d'adsorption (mg.g⁻¹).
C₀ : Concentration initiale du substrat à t = 0 en (mg.L⁻¹)
V : Volume de la solution (litre)
m : Masse du support (g).
k₁ (min⁻¹) : constante du modèle pseudo-premier d'ordre.
k₂ (g/mg. min) : constante du pseudo-second ordre.
K_i : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
C : indication sur l'épaisseur de la couche limite.
pH_{pzc} : pH à charge zéro
SMicro : Surface des Micropores
SMacro : Surface des Macropores
R(%) : Rendement d'élimination du polluant en %

Introduction générale

Selon Oxford Reference “la pollution de l'eau se définit comme la contamination de l'eau douce par des polluants tels que les déchets humains et animaux, les pesticides et engrais agricoles, ainsi que les déchets industriels toxiques, ce qui présente des risques pour l'environnement, les écosystèmes et la santé humaine.”. De cette définition, on peut déduire que la majorité des polluants de l'eau est d'origine anthropique de nature, forme et concentrations diverses. Il est à noter que les polluants des eaux les plus étudiés avant l'an 2000 étaient les nitrates, les produits phytosanitaires (pesticides), les phosphates, les métaux lourds, les matières organiques et la pollution microbiologique, et les composés organiques volatils (COV). Cependant, après l'an 2000 jusqu'à maintenant d'autres composés ont attiré l'attention tels que les résidus médicamenteux et les antibiotiques, les polluants per- et polyfluoroalkylés PFAS, les perturbateurs endocriniens, et les composés issus des cosmétiques. Les résidus des médicaments en particulier ont attiré l'attention chercheurs et des organismes environnementaux en raison de leur occurrence généralisée et persistante, leur risque sanitaires et écotoxicologiques, ainsi que la complexité des sources et des rejets ([SDES, 2023](#) ; [Salomon, 2003](#)).

Diverses études ont confirmé l'inaptitude des stations d'épuration d'éliminer totalement les résidus des médicaments en raison de leur composition complexe, de leur toxicité microbienne, de leur faible concentration, et de leur faible biodégradabilité ([Ghazal et al., 2022](#) ; [Guo et al., 2017](#) ; [Li and Yang, 2018](#)). En effet, la présence des médicaments dans les différents compartiments hydriques notamment les eaux usées, les eaux de surface, les eaux souterraines et les rejets des stations d'épuration a été rapporté par de nombreux chercheurs en indiquant la possibilité d'une éventuelle réintégration dans le corps humain ([Izadi et al., 2020](#) ; [Mheidli et al., 2022](#)). La nécessité des techniques de traitement complémentaire capables de réduire les teneurs en ces résidus s'avère indispensable afin de protéger la santé publique et l'environnement. Toutefois, le procédé d'adsorption constitue une solution prometteuse à cet aléa en raison de sa simplicité et son efficacité ([Rashid et al., 2021](#)). La dégradation des produits pharmaceutiques via cette technique a été l'objet de diverses recherches tels que [Décima et al. \(2021\)](#), [Essandoh et al. \(2015\)](#), [Maged et al. \(2021\)](#), [Ndoun et al. \(2021\)](#), et ([Patel et al., 2022](#)). Cependant, la valorisation des déchets agricoles semble une opportunité pour les utiliser comme des adsorbants dans le traitement des eaux chargées en produits pharmaceutiques ([Al-Gheethi et al., 2022](#)). De nombreuses études ont rapporté que la

Introduction Générale

valorisation des déchets agricoles ouvre la voie vers la création de divers matériaux qui peuvent trouver leur usage dans la dépollution des eaux chargées en composés minéraux, métalliques ou organiques ([Azzam et al., 2022](#) ; [Baccar et al., 2012](#) ; [Farzaneh et al., 2022](#) ; [Limousy et al., 2017](#) ; [Nourmoradi et al., 2018](#)).

La présente étude discutera la possibilité de l'élimination d'un produit pharmaceutique (diclofénac) par adsorption sur un biochar à base des cônes de pin. Le biochar utilisé est synthétisé et testé au niveau de laboratoire LARHYSS ([Chebbi, 2023](#)). L'effet de divers paramètres opératoires (la cinétique, la dose du polluant, la dose de l'adsorbant et le pH) sur l'adsorption du diclofénac sera examiné au cours de cette étude. Le manuscrit sera subdivisé en deux parties bibliographique et expérimentale dont chacune comportera deux chapitres. Une revue bibliographique sur la problématique des produits pharmaceutiques et des données de base sur la technique d'adsorption seront présentées dans la partie théorique. Alors que, la méthodologie expérimentale suivie ainsi que les résultats obtenus et les analyses et les interprétations liés seront exposés dans la partie expérimentale.

Partie

Bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique sur la problématique des produits pharmaceutiques

I.1. Introduction

Les médicaments sont des substances indispensables pour la santé humaine car ils permettent de prévenir, traiter et gérer les maladies. L'industrie pharmaceutique moderne a commencé avec la synthétisation et la commercialisation de l'aspirine en 1899 et s'est développée avec une accélération remarquable durant le 20^{ème} siècle en raison de l'évolution scientifique et technique, le développement industriel, impact des guerres mondiales, ainsi que les réglementations étatiques (OMS, 2025 ; Bonnemain, 2016). La consommation excessive des médicaments implique leur présence dans les eaux usées domestiques sous leur forme active ou métabolites, ce qui induit par la suite leur occurrence dans les divers compartiments aquatiques ainsi que leur effet néfaste sur l'écosystème.

Le présent chapitre discutera la problématique des produits pharmaceutiques dans l'eau, leur provenance, présence, et effets néfastes. Plus de détails seront accentués sur le diclofénac puisque c'est le médicament à étudier durant ce mémoire.

I.2. Pollution par les produits pharmaceutiques

I.2.1. Les origines des résidus pharmaceutiques dans les compartiments aquatiques

La présence des résidus pharmaceutiques dans les compartiments hydriques est à l'origine de multiples sources liées à l'usage humain et vétérinaire en plus les activités industrielles. En effet, les eaux usées sont considérées comme le premier compartiment récepteur des résidus médicamenteux (non métabolisés ou métabolites) destinés à l'application humaine ou vétérinaire après usage thérapeutique ou diagnostique. Le rejet des médicaments non utilisés ou périmés contribue également à cette contamination. Les effluents des industries pharmaceutiques sont aussi une source principale de polluants médicamenteux car ils contiennent les principes actifs des médicaments, des composés chimiques, et des détergents employés dans la production des produits pharmaceutiques et le nettoyage des équipements (Karungamye et al., 2022). La troisième source majeure des résidus médicamenteux est les rejets hospitaliers chargés en contaminants pharmaceutiques de toute classe thérapeutique qui se retrouvent dans les réseaux d'assainissement (Al-Maadheed et al., 2019). Cependant, les eaux usées constituent par conséquent une des principales sources de déversement des produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques en raison de leur incomplète dégradation dans les stations d'épuration (STEP) conventionnelles. Ces STEP sont établies principalement pour éliminer la pollution carbonée, azotée ou phosphorée mais pas les micropolluants

organiques à l'état de trace tels que les résidus médicamenteux. Les taux d'élimination au sein des STEP sont très variables selon les molécules. Certaines comme l'aténolol, la carbamazépine, le métoprolol, le triméthoprimé présentent des taux d'abattement (élimination) inférieurs à 30 %, alors que d'autres comme la norfloxacine, le 17 β œstradiol et l'estriol présentent des taux d'abattement supérieurs à 80 % (Miège et al., 2009, Soulier et al., 2011).

I.2.2. Présence de résidus médicamenteux dans les compartiments aquatiques

La reconnaissance de la pollution pharmaceutique de la matrice aquatique a débuté par l'étude de de Hignite et Aznaroff en 1977 qui a été la première mise en évidence scientifique de l'occurrence de résidus médicamenteux dans les eaux. Cette recherche a été réalisée aux états unis et a permis la détection de l'acide salicylique et l'acide clofibrique dans les eaux usées d'une station d'épuration municipale sur la rivière Big Blue (Kansas, Missouri). Depuis, de nombreuses recherches ont étudié la présence de résidus pharmaceutiques dans les divers compartiments aquatiques.

➤ Eaux de surface

La première étude globale et coordonnée sur la présence des résidus médicamenteux dans les eaux est celle initiée en 2018 par l'Université d'York et publiée en 2022 dans la revue PNAS. Dans le but d'évaluer la présence des résidus de médicaments dans les eaux, cette recherche a été lancée en 2018 par l'Université d'York, en collaboration avec 86 institutions dans 104 pays. L'analyse de 1052 échantillons prélevés dans 258 rivières sur les cinq continents (incluant des fleuves majeurs comme l'Amazone, le Mississippi et le Mékong) a dévoilé la contamination de toutes les rivières étudiées par les résidus pharmaceutiques avec des teneurs plus ou moins variables selon les régions en raison des conditions socio-économiques et aux procédés de traitement des eaux usées. Les médicaments détectés par cette étude sont les antibiotiques notamment la ciprofloxacine, l'ofloxacine, la sulfaméthoxazole, et latriméthoprimé, les anti-inflammatoires non stéroïdiens comme le diclofénac et l'ibuprofène, les hormones et contraceptifs notamment l'éthinylestradiol et d'autres œstrogènes synthétiques, et les antidiabétiques comme la metformine. Il est à noter que les concentrations des médicaments les plus détectés dans les eaux de surface sont les antibiotiques tels que le sulfaméthoxazole et ciprofloxacine, fréquemment détectés, par exemple, au Pakistan, la concentration moyenne cumulée de substances médicamenteuses a été mesurée à 70,8 $\mu\text{g/L}$ avec un maximum de 189 $\mu\text{g/L}$, et en Bolivie jusqu'à 297 $\mu\text{g/L}$. Les anti-

inflammatoires et analgésiques tels que le paracétamol qui a été détecté à des concentrations allant de 10 à 1 900 ng/L (0,01 à 1,9 µg/L) selon les contextes et le diclofénac détecté à des concentrations allant de quelques dizaines de ng/L à plusieurs µg/L ([Wilkinson et al, 2022](#)) .

➤ Eaux souterraines

Considérée comme potable, les eaux souterraines doivent être exemptes de tout polluant qui peut engendrer un danger pour la santé humaine. Toutefois, de nombreuses études ont confirmé la présence des résidus médicamenteux dans les eaux souterraines à de faibles teneurs comparées à celles retrouvées dans les eaux de surface. L'étude de [Jerker Fick \(2010\)](#) a prouvé la présence de 12 produits pharmaceutiques tels que le ciprofloxacine, d'énoxacine, de cétirizine, de terbinafine et de citalopram à plus de 1 µg/l dans les eaux des puits de six villages dans d'Hyderabad en Inde. Cependant, [Fram and Belitz \(2011\)](#) ont détecté des concentrations d'acétaminophène (1,89 µg/L), caféine (0,29 µg/L). L), carbamazépine (0,42 µg/L), codéine (0,214 µg/L), p-xanthine (0,12 µg/L), sulfaméthoxazole (0,17 µg/L) et triméthoprim (0,018 µg/L) dans des échantillons prélevés des forages à 61 m de profondeur en Californie.

➤ Eaux potables

En général, les résidus pharmaceutiques sont peu retrouvés dans les eaux potables. Les concentrations rapportées sont de l'ordre de centaines pg/L à quelques ng/L. [Charuaud et al. \(2019\)](#), en effectuant une étude sur les résidus des produits pharmaceutiques vétérinaires dans la ville Bretagne en France de certains échantillons des eaux de robinet, ont mis en évidence la présence 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 montre une certaine persistance face aux processus de traitement avancés appliqués dans les stations de traitement de l'eau potable. D'autres études ont reportées que les teneurs en paracétamol dans les eaux potables varient entre 0.0003-0.298 µg/L ([Stackelberg et al, 2007](#) ; [Kleywegt et al, 2011](#)). Il est à noter que les molécules les plus souvent détectées sont la carbamazépine, la caféine, et la sulfaméthoxazole.

I.2.3. Effets écotoxicologiques des résidus pharmaceutiques sur les organismes aquatiques et la santé humaine

En raison de leur nature bioactive, les résidus de médicaments attirent une préoccupation croissante quant à leur impact sur l'environnement. Il s'est avéré qu'une exposition prolongée aux antibiotiques favorise l'apparition de bactéries multirésistantes, menaçant l'efficacité des traitements chez l'homme et les animaux ([Huan Wang et al., 2021](#)). Des études régionales, notamment en Algérie, ont confirmé la présence de cette résistance dans les milieux aquatiques. Certains composés pharmaceutiques affectent directement les organismes aquatiques en altérant leur croissance, leur comportement ou leur reproduction. Par exemple, le tytraciline s'est révélé fortement toxique pour des algues vertes comme *Chlorella* ([Gomaa et al., 2021](#)). D'autres substances, telles que l'éthinyl-estradiol, provoquent des déséquilibres hormonaux chez les poissons, entraînant leur féminisation ([Sumpter, 2007 ; Liu et al., 2021](#)). Chez certaines espèces terrestres, comme les vautours, l'ingestion de diclofénac est corrélée à une insuffisance rénale létale. Dans les sols, les résidus médicamenteux perturbent les cycles biogéochimiques essentiels. La bioaccumulation le long de la chaîne trophique constitue un vecteur de transfert vers les humains, via l'eau potable ou l'alimentation ([Antri-Bouzar, 2017](#)). Enfin, les interactions entre médicaments dans l'environnement peuvent induire des effets synergiques ou antagonistes, exacerbant leur toxicité sur les micro-organismes aquatiques et les algues ([H. Wang et al., 2021](#)).

I.2.4. Présence de résidus médicamenteux dans l'environnement à l'échelle mondiale

Les résidus de produits pharmaceutiques se retrouvent pratiquement dans tous les compartiments de l'environnement, ceci a été prouvé par le nombre croissant d'études à l'échelle mondiale ([Hughes et al. 2013, IWW, 2014](#)). S'appuyant sur une analyse de plus de 1000 publications internationales, des résidus médicamenteux ont été détectés dans 71 pays à travers le monde. Ils ont été décelés dans les eaux de surface et les effluents d'eaux usées, mais ils ont également été décelés dans les eaux de rivières, les souterraines, le fumier ainsi que dans les potables. Plus de 600 substances pharmaceutiques actives (ou leurs métabolites et leurs produits de transformation) ont été repérées appartenant à six classes thérapeutiques à savoir les antibiotiques, les analgésiques, les hypolipidémiants, les bêtabloquants, les produits de contraste à usage radiologique ainsi que les œstrogènes synthétiques.

Il est à noter que la plupart de ces recherches ont été effectuées dans les pays industrialisés. La **Figure I. 1** représente le nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable à travers le monde ([IWW, 2014](#)). Alors que le tableau 2.1 expose le nombre des médicaments, leurs classes thérapeutiques ainsi que le nombre de pays dans lesquels ils ont été détectés dans le milieu aquatique. A titre d'exemple, le diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien, a été détecté dans l'environnement aquatique dans plus de 50 pays à travers le monde. Un certain nombre de produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde entier ont été détectés à la fois dans les pays industrialisés et les pays en voie de développement (**Tableau I. 1**). Les différences régionales au niveau des modèles de consommation médicale, de l'accès aux soins de santé et du traitement des eaux usées contribuent à expliquer les variations d'un pays à l'autre.

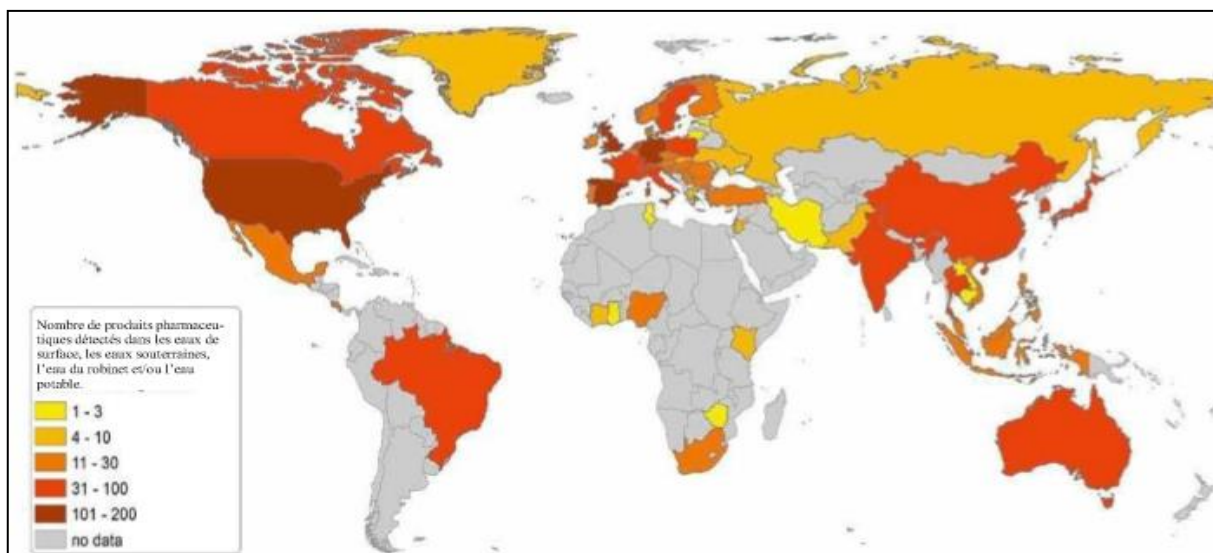


Figure I. 1: Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable à l'échelle mondiale ([IWW,2014](#))

Tableau I. 1: Produits pharmaceutiques détectés dans l'environnement aquatique en fonction de nombre de pays (IWW, 2014).

Produit pharmaceutique	Classe thérapeutique	Pays avec détection aquatique
Diclofenac	Analgésiques	50
Carbamazépine	Médicaments antiépileptiques	48
Ibuprofène	Analgésiques	47
Sulfaméthoxazole	Antibiotiques	47
Naproxène	Analgésiques	45
Œstrone	Œstrogènes	35
Œstradiol 17-β	Œstrogènes	34
Éthinylestradiol 17-α	Œstrogènes	31
Triméthoprim	Antibiotiques	29
Paracétamol	Analgésiques	29
Acide clofibrique	Hypolipémiants	23
Ciprofloxacine	Antibiotiques	20
Ofloxacine	Antibiotiques	16
Œstriol	Œstrogènes	15
Norfloxacine	Antibiotiques	15
Acide acétylsalicylique	Analgésiques	15

I.2.5. Situation en Algérie

Deux recherches ont confirmé la présence de résidus de médicaments dans les milieux aquatiques en Algérie. La première étude portait sur les rejets du groupe SAIDA de Constantine, tandis que la seconde a été élaborée pour les eaux usées, les eaux superficielles et l'eau potable dans certaines régions d'Alger. Lors de leur étude sur les rejets du groupe SAIDA de Constantine, [Saouli et Assabaa \(2017\)](#) ont identifié la présence de Nepagine avec une concentration de 4,7 mg/l, ainsi que de citrate d'oxcyladine et de Salbutamol dont les concentrations étaient inférieures à 1 mg/l. Cependant, [Kermina et al. \(2016\)](#) ont souligné la détection de quatre médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens, à savoir l'ibuprofène, le naproxène, le kétoprofène et le diclofénac, à l'entrée et à la sortie des stations d'épuration de Reghaia et Beni Messous, ainsi que dans les eaux superficielles de la vallée d'El Harrach et dans l'eau du robinet de l'université USTHB (**Tableau I.2**).

Tableau I. 2: Produits pharmaceutiques en milieux aquatiques Algériens ([Kermia et al ,2016](#))

Composé (ng/L)	Ibuprophène	Naproxène	Kétoprophène	Diclofénac
Milieu aquatique				
A l'entrée du STEP	1608-8613	1220-9585	Nd-565	991-2319
A la sortie du STEP	341-431	Nd-334	Nd-1035	1616-2711
Eau du surface	373	334		85
Eaux du robinet	312		273	

I.3. Le diclofénac

I.3.1. Définition et leur utilisation

Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS), connu pour ses propriétés à la fois anti-inflammatoires et analgésiques. Ce composé est utilisé en pratique clinique depuis les années 1970 et reste, à l'heure actuelle, l'un des médicaments les plus utilisés dans le traitement de la douleur et de l'inflammation, aussi bien en médecine humaine qu'en médecine vétérinaire ([Ajibola et al., 2021](#); [Duarte et al., 2024](#); [Grandclément et al., 2020](#)). Il est produit sous forme de comprimé, gélules, gel ou suppositoires. Il est disponible sous forme générique, et se présente principalement sous forme de sels sodique ou potassique, chacun présentant des profils pharmacocinétiques spécifiques selon la voie d'administration et les besoins cliniques ([Rahman & Fahem, 2019](#)).

I.3.2. Propriétés physico-chimiques du diclofénac

Les propriétés physico-chimiques du médicament déterminent son comportement dans le métabolisme ainsi que son mobilité dans les différents milieux aquatiques. Les principales propriétés physico-chimiques qui peuvent jouer un rôle primordial sont la solubilité, le pKa, et le coefficient de partage (logKow) (**Tableau I. 3**) ([Fent et al., 2006](#) ; [Rivera ,2012](#)) :

- **La solubilité :** On la définit comme l'aptitude d'un composé à se dissoudre dans l'eau à une température précise. On estime que le diclofénac a une solubilité de 2,37 mg/l dans l'eau à 25°C. Généralement, la biodisponibilité d'un composé est proportionnelle à sa solubilité ce qui veut dire que si la solubilité est faible (mg/l), la biodisponibilité sera faible et en conséquence la toxicité sera également faible, en revanche le potentiel de bioaccumulation sera élevé et vice-versa.
- **Le pKa :** Ce paramètre représente le niveau d'ionisation d'un acide lorsqu'il est en solution. Le diclofénac a un pKa de 4,15, ce qui signifie qu'il se présente sous sa forme dissociée dans l'eau (en tant qu'anion) ([HSDB, 2012](#)). Le pKa influence la biodisponibilité des molécules, leur réactivité chimique et par conséquent, leur sort dans l'environnement. Le diclofénac, étant un acide faible, présente une propension limitée à l'adsorption par les boues à pH neutre ([Fent et al., 2006](#)). Cependant, cette dernière s'intensifie à mesure que le pH diminue.
- **Le coefficient de partage octanol-eau (logKow, aussi appelé logP) :** Ce facteur représente le niveau d'ionisation d'un acide lorsqu'il est en solution. Le diclofénac a un pKa de 4,15, indiquant qu'il est présent sous forme dissociée dans l'eau (en tant qu'anion) ([HSDB, 2012](#)). Le pKa a un impact sur la biodisponibilité des molécules, leur capacité à réagir chimiquement et, de ce fait, leur destin dans l'environnement. Le diclofénac, étant un acide faible, présente une propension limitée à l'adsorption par les boues à pH neutre ([Fent et al., 2006](#)). Cependant, cette dernière s'intensifie à mesure que pH diminue.

Tableau I. 4: Principales caractéristiques physicochimiques du diclofénac ([Fent et al., 2006](#) ; [Rivera ,2012](#))

• Propriété	Valeur
Nom chimique	Acide 2-(2,6- dichloroanilino) phénylacétique
Formule brute	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Masse molaire	296,15 g/mol
Solubilité	Faible dans l'eau (=50 mg/L à 25°C), Soluble dans l'éthanol, méthanol, l'acétone
Pka	4,0-4,2
Log P (coefficient de partage octanol /eau)	4,51 (lipophile)
Point de fusion	283-285°C

Longueur d'onde d'absorbance	276 nm
------------------------------	--------

I.3.3. Métabolisme du diclofénac :

Le métabolisme d'un médicament fait référence à sa conversion enzymatique en un ou plusieurs dérivés, appelés métabolites, qui peuvent avoir une activité similaire à celle de la molécule initiale. L'objectif est d'accroître la nature hydrophile du médicament pour simplifier son élimination ([Celiz et al., 2009](#)). Le processus de métabolisation a principalement lieu dans le foie, mais il se produit aussi dans d'autres organes tels que les reins, les poumons, les intestins, etc. Elle se divise en deux étapes. La première phase implique généralement des réactions d'oxydation, de réduction et d'hydrolyse, accompagnées de l'intégration régulière d'un groupe fonctionnel (hydroxyle (-OH), amine (-NH₂) ou carboxyle (-COOH)). La phase II implique souvent une conjugaison, laquelle chez l'homme recourt généralement à l'acide glucuronique, au glycolle, au sulfate ou à l'acétyl ([Lechat, 2006](#)).

Normalement, les métabolites sont moins bioactifs que leur molécule-mère, mais dans certains cas, une augmentation de leur toxicité est observée ([Kümmerer, 2008](#); [Rivera, 2012](#)).

I.3.4. Impacts environnementaux spécifiques du diclofénac

Suite à son importante utilisation, le diclofénac est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des stations d'épuration, les estuaires, les rivières, les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable à des concentrations plus faibles, tels que les nano grammes par litre à micro grammes par litre. De ce fait, il peut exister des risques pour l'environnement associés à l'utilisation, le stockage et le rejet de ce médicament que ce soit par les industries pharmaceutiques ou par les consommateurs

Le diclofénac a été confirmé comme un polluant persistant en raison de sa faible biodégradabilité, il peut se transformer en métabolites et augmente la présence des polluants organiques chlorés hautement toxiques et peuvent difficilement être éliminées par des procédés de traitement des eaux usées par conversion. Même un mélange de diclofénac avec d'autres produits pharmaceutiques peut augmenter l'effet de la toxicité dans un environnement aquatique. Plusieurs études ont révélé que la présence de diclofénac dans les milieux aquatiques peut entraîner l'empoisonnement et le déclin des populations de poissons, de créatures aquatiques et des oiseaux. Il peut également

influencer les fonctions biochimiques des poissons et conduire aux lésions tissulaires. Eawag a montré qu'une fois dans les cours d'eau, des petits crustacés transforment le diclofénac en un ester méthylé, un métabolite qui présente une toxicité aiguë plus élevée que la substance mère.

Le diclofénac est extrêmement toxique pour les vautours. Son utilisation sur le bétail a anéanti et menacé les populations de vautours en Inde, au Pakistan et au Népal. Car les vautours consomment les carcasses de bétail, et son ingestion même à de très faibles concentrations, entraîne une insuffisance rénale aiguë suivie de la mort.

L'effet néfaste potentiel du diclofénac dans l'environnement aquatique a été révélé par de nombreuses études qui sont restées, cependant, à l'échelle du laboratoire

I.4. Techniques de traitement des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques

Les eaux contaminées par les produits pharmaceutiques représentent un enjeu environnemental majeur en raison de la persistance de ces substances et de leurs effets nocifs sur les écosystèmes aquatiques. Plusieurs techniques de traitement existent pour réduire ou éliminer ces polluants :

I.4.1. Traitements physico-chimiques

I.4.1.1. Coagulation-floculation :

La coagulation- floculation est un traitement physicochimique qui vise à clarifier l'eau à traiter en éliminant les MES et les colloïdes. En réduisant la turbidité de l'eau, plusieurs composés pourront être éliminés à savoir les matières organiques, les métaux lourds, les éléments spécifiques indésirables ainsi que les microorganismes. La coagulation-floculation est associée avec la décantation afin de d'expulser les floccs agglomérés. La phase de coagulation sert à déstabiliser les colloïdes chargés négativement par l'addition d'un réactif chimique (le coagulant) qui apporte au milieu des cations multivalents avec une agitation rapide. Alors que la phase de floculation vise à l'agglomération des particules coagulées avec l'assistance d'une agitation lente. Cette étape peut être améliorée par l'ajout d'un flocculant dans le cas où les floccs seront difficilement agglomérés (**Figure I. 2**). Les conditions optimales de la coagulation-floculation sont déterminées via l'essai de Jar-test. Il est à noter que le processus de coagulation-floculation est influencé par plusieurs paramètres tels que le pH du milieu, la nature du coagulant utilisé, et la qualité de l'eau à traiter ([Aouchiche, 2020](#) ; [Desjardins, 1997](#))

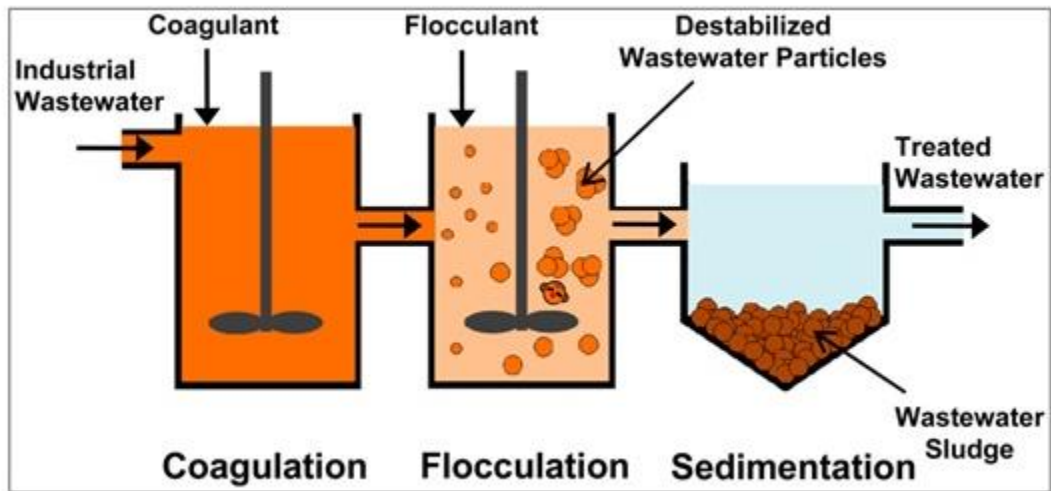


Figure I. 2: Etapes du procédé de coagulation floculation (Desjardins, 1997).

I.4.1.2. Osmose inverse :

La technique de l'osmose inverse se base sur le principe d'osmose naturelle qui consiste au transfert d'eau non salée vers de l'eau salée par différence de potentiel chimique, au travers d'une membrane filtrant le sel (**Figure I. 3**). Ce potentiel chimique est croissant avec la pression. Ainsi, en exerçant une pression sur l'eau salée, l'osmose s'inverse et le transfert d'eau s'effectue alors de la salée vers le non salé (n (Domenico et al., 2021).

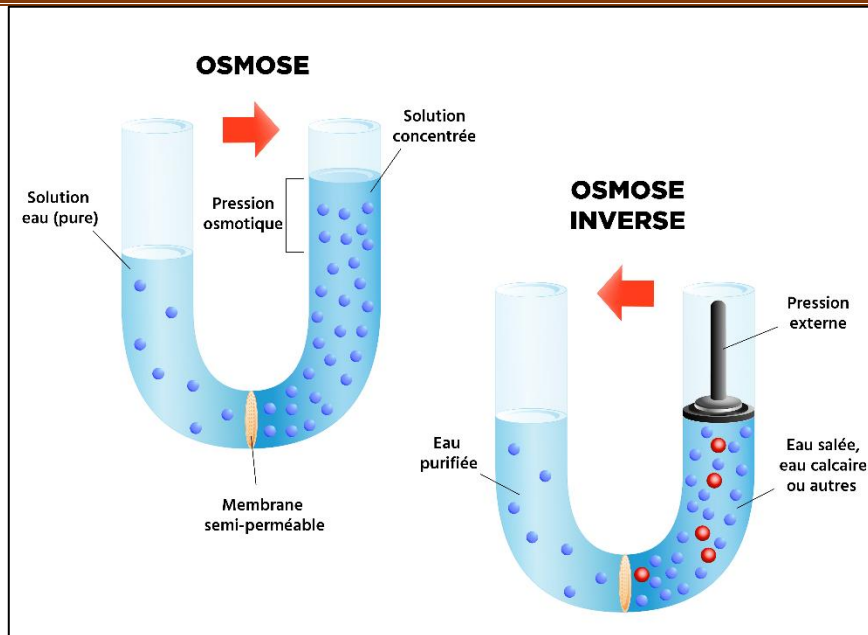


Figure I. 3: Schéma d'osmose et l'osmose inverse

(<https://uae.fr/jetraitemoneau/zoom-sur-l-osmose-inverse/>)

I.4.1.3.Filtration sur charbon actif :

La filtration sur charbon actif est un procédé de purification qui consiste à faire passer un liquide ou un gaz à travers un filtre contenant du charbon actif, un matériau très poreux capable d'adsorber de nombreuses substances polluantes. Grâce à sa grande surface d'adsorption, le charbon actif retient les composés organiques, les produits chimiques, les mauvaises odeurs et les goûts indésirables (**Figure I. 4**). Ce type de filtration est largement utilisé dans le traitement de l'eau potable, l'industrie alimentaire, les systèmes de ventilation ou encore les filtres d'aquarium, pour améliorer la qualité du fluide traité (**Degrémont, 2005**).

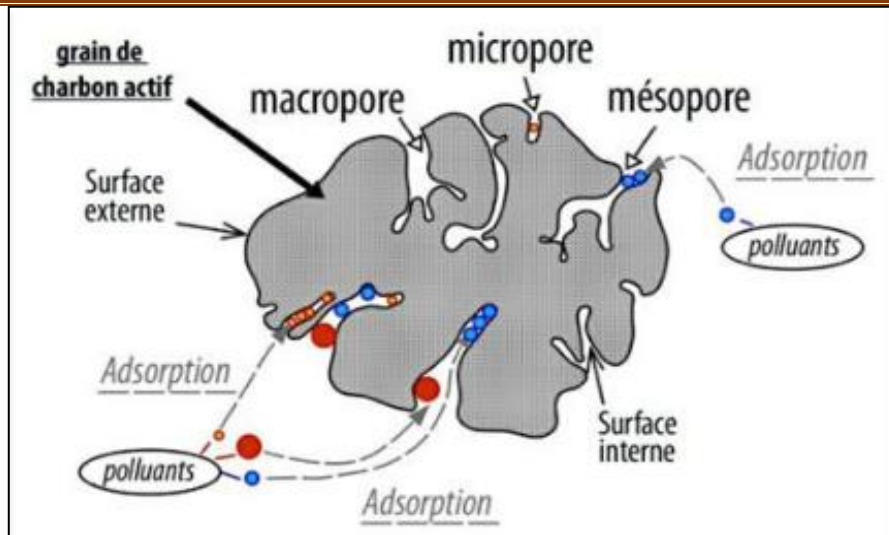


Figure I. 4: Morphologie du charbon actif (Tran et al, 2017).

I.4.2. Traitements chimiques

I.4.2.1. Oxydation avancée :

L'oxydation avancée est une technologie de traitement des eaux qui repose sur la génération d'agents oxydants fortement réactifs, tels que le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), l'ozone (O_3), l'ion chlorure (Cl^-) ou encore le radical superoxyde ($\bullet\text{O}_2^-$), pour décomposer efficacement les polluants organiques persistants. Parmi les procédés couramment utilisés, on trouve (Akbari et al., 2021):

- **Ozonation (O_3)** ce procédé repose sur l'utilisation de l'ozone (O_3), un oxydant très puissant, qui réagit avec les contaminants pour produire des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Ces radicaux hautement réactifs permettent de dégrader une large gamme de polluants (Akbari et al., 2021).
- **Procédé de Fenton** : ce procédé repose sur la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) par la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'ions ferreux (Fe^{2+}), sous conditions acides. Ces radicaux hautement réactifs sont capables de minéraliser divers composés organiques en produits tels que l'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2) (Chergui et al., 2025).
- **Photo-Fenton** : Il s'agit d'une amélioration du procédé classique de Fenton, dans laquelle le rayonnement ultraviolet (UV), utilisé en présence d'ions ferreux (Fe^{2+}) ou ferriques (Fe^{3+}), permet d'accélérer la production de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), augmentant ainsi l'efficacité du traitement, en particulier pour les composés organiques complexes ou récalcitrants (Ameta et al., 2018).

- **La photo-dégradation (UV, UV/H₂O₂)** : est la dégradation d'une molécule dégradable par absorption de photons issus de la lumière du soleil avec le rayonnement infrarouge, la lumière visible et la lumière ultraviolette. Cependant, d'autres formes de rayonnement électromagnétique peuvent provoquer une photo-dégradation. La photo dégradation est la voie de dégradation dominante dans l'atmosphère. L'exposition à la lumière provoque une photo-dégradation et une dégradation photo oxydante (Velichkova, 2014).

Ces méthodes d'oxydation avancée sont particulièrement efficaces pour dégrader des substances difficiles à éliminer avec d'autres techniques, tout en produisant généralement moins de sous-produits toxiques. Elles jouent un rôle essentiel dans la dépollution des eaux industrielles, urbaines ou dans la décontamination des sols, contribuant ainsi à la protection de la santé publique et de l'environnement.

I.4.2.2. La chloration :

La chloration désigne l'ajout de chlore ou de substances contenant du chlore dans une matière, un matériau ou un processus, principalement pour des objectifs de désinfection. Dans le contexte de l'eau potable, la chloration est une méthode chimique utilisée pour éliminer ou réduire la présence de micro-organismes pathogènes dans l'eau provenant de rivières, lacs ou eaux souterraines. Elle permet de rendre l'eau sûre à la consommation en détruisant virus, bactéries et certains germes responsables de maladies telles que la dysenterie, la typhoïde ou le choléra. La chloration est appliquée à différentes étapes du traitement de l'eau, notamment en pré-chloration (immédiatement après l'entrée dans l'usine), lors de la filtration ou en étape finale pour assurer une désinfection durable dans le réseau de distribution et crée un chlore résiduel qui protège l'eau contre la contamination ultérieure lors de son transport et stockage. Cette méthode est efficace contre de nombreux microbes, mais certains, comme le cryptosporidium ou le giardia, peuvent résister au traitement (Doré, 1989).

I.4.3. Traitements biologiques

Les traitements biologiques de l'eau consistent à décomposer les matières organiques présentes dans l'eau à l'aide de micro-organismes, principalement des bactéries. Ce procédé est couramment utilisé pour purifier les eaux usées industrielles et municipales, car il est à la fois efficace, naturel et écologique.

I.4.3.1. Boues activées :

Les boues activées désignent un procédé d'épuration biologique utilisé dans le

traitement des eaux usées. Ce mode d'épuration repose sur la culture de micro-organismes en suspension libre dans un bassin d'aération. Le principe consiste à mettre en contact les eaux usées avec une masse bactérienne active, favorisant la dégradation de la matière organique en suspension ou dissoute. Ce processus est suivi d'une décantation, permettant de séparer l'eau épurée des boues riches en bactéries, qui sont ensuite recirculées ou évacuées (Chergui, 2020 ; Choubert et al, 2015). La Figure I. 6 montre une description schématique de l'installation boues activées.

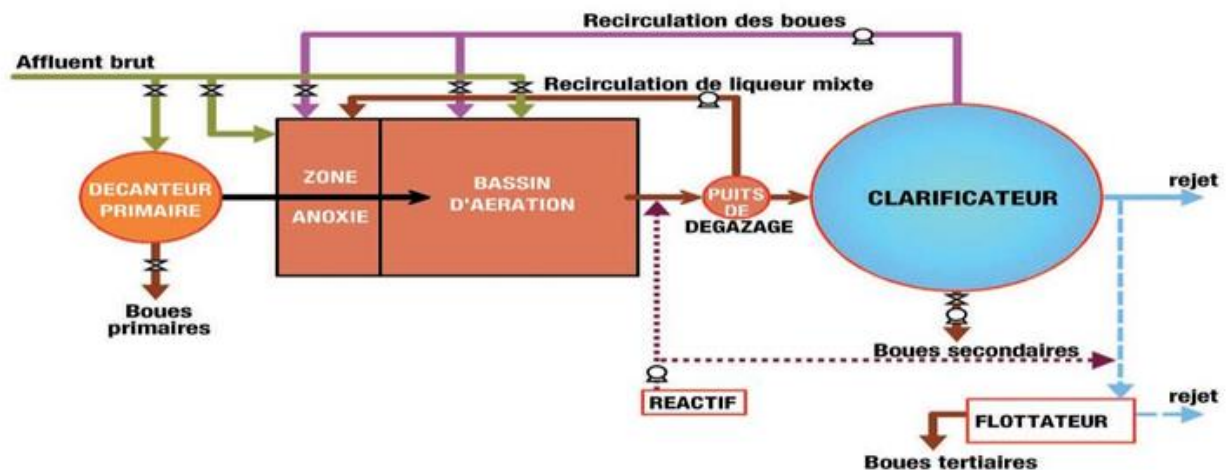


Figure I. 5: Description du procédé à boues activées (Degremont, 2005).

I.4.3.2. Lagunage et biofiltration :

Le lagunage est une méthode naturelle d'épuration des eaux usées utilisant des bassins peu profonds, où des plantes aquatiques et des micro-organismes jouent un rôle clé dans la filtration et la dégradation des polluants. Ce processus repose sur un écoulement lent de l'eau à travers ces zones humides artificielles, favorisant la purification biologique et écologique. La biofiltration, quant à elle, est une technique de traitement des eaux ou des gaz qui utilise un support biologique (comme des matériaux poreux ou des biofiltres) pour favoriser la croissance de micro-organismes. Ces micro-organismes décomposent les substances nocives présentes dans l'eau ou l'air, permettant ainsi une purification efficace. Le lagunage peut être considéré comme une forme de biofiltration naturelle, où les plantes aquatiques et les micro-organismes présents dans les bassins jouent un rôle de biofiltre. Les racines des plantes et les colonies bactériennes présentes dans les bassins de lagunage assurent une filtration biologique, décomposant les matières organiques et éliminant les polluants. La biofiltration dans ce contexte est donc intégrée au processus de lagunage, permettant une épuration écologique, efficace et

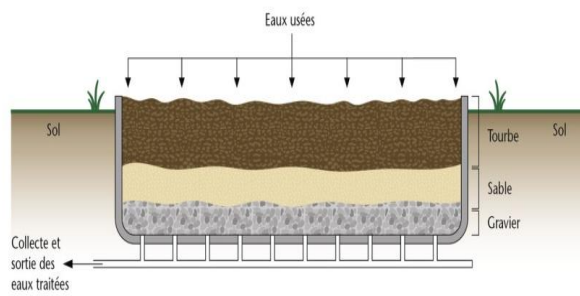


Figure I. 6 : Biofiltration et lagunage aéré (Degrémont, 2005).

I.5. Conclusion

La problématique de la présence des résidus médicamenteux dans la matrice aquatique est un aléa préoccupant qu'on doit traiter avec techniquement et écologiquement afin de protéger la santé humaine et l'environnement d'ordre général. Les techniques établies pour l'élimination ou la réduction de ces composés sont diverses et le choix entre une telle ou telle technique nécessite des recherches approfondies ainsi que des travaux statistiques et expérimentaux immenses.

Chapitre II : Revue bibliographique sur le procédé d'adsorption

II.1.Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface qui joue un rôle clé dans divers processus industriels et environnementaux, notamment dans le traitement des eaux, l'élimination des polluants et la purification des gaz. Elle implique l'adhésion de molécules d'un fluide (liquide ou gaz) sur la surface d'un solide, l'adsorbant. Cette revue bibliographique explore les principaux aspects de l'adsorption, de sa définition à la modélisation des phénomènes associés, en passant par les matériaux utilisés dans ce processus.

II.2.Définition de l'Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface caractérisé par l'interaction entre deux phases distinctes, au cours duquel des molécules en phase fluide (liquide ou gazeuse) se fixent sur la surface d'un solide, formant ainsi une couche d'interface. Cette fixation peut résulter d'interactions de nature physique ou chimique ([Alaqarbeh, 2021](#)).

II.3.Nature de l'adsorption

L'adsorption peut être classée en deux catégories différentes, physique ou chimique, selon le type de forces d'interaction qui maintiennent les particules d'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Le **Tableau II. 1** exprime une Comparaison entre les deux types d'adsorption.

- **Adsorption chimique** : ou bien chimisorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption ([Lounici & Laredj, 2017](#)).
- **Adsorption physique** : ainsi appelée physisorption, correspond à un processus physique qui se produit entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il résulte grâce aux interactions de Van der Waals. La liaison établie entre l'adsorbat et l'adsorbant est de nature faible ([Madhav et al., 2022](#)).

Tableau II. 1: Comparaison des deux types d'adsorption (Lounici & Laredj, 2017)

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	van der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1à10 Kcal.mol-1	>10 Kcal.mol-1
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

II.4.Modélisation de l'isotherme d'adsorption

II.4.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle Langmuir a été développé sur la base de l'hypothèse de la formation d'une monocouche de l'espèce adsorbée sur la surface de l'adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies (Langmuir, 1918): L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. L'étude du L'isotherme de Langmuir est essentielle pour évaluer l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant. L'équation de Langmuir peut s'écrire comme suit :

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où :

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g).

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e : Concentration d'adsorbat au temps d'équilibre (mg/L).

K_L : Constant d'équilibre de Langmuir (L/mg).

II.4.2. Facteur de séparation (R_L)

C'est une constante sans dimension souvent utilisé pour déterminer la nature du processus d'adsorption décrit dans le modèle de Langmuir. L'adsorption est linéaire si $R_L = 1$, irréversible $R_L = 0$, défavorable $R_L > 1$ ou favorable ($0 < R_L < 1$) (Langmuir, 1918)

S'écrit sous la forme :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 * K_L}$$

II.4.3. Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Elle peut s'exprimer par la relation suivante (Freundlich, 1906) :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Dans laquelle :

q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre,

C_e : est la concentration d'adsorbat (mg/L) en solution à l'équilibre,

K_F : (mg/g) / $1/n$ (mg/L) : est la constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption

n : (sans dimension) est le facteur d'hétérogénéité.

Selon la théorie de Freundlich, l'isotherme d'adsorption devient linéaire lorsque $n =$

1, favorable lorsque $1/n < 1$ et défavorable lorsque $1/n > 1$

II.4.4. L'isotherme de Redlich-Petersen :

Il combine les caractéristiques des modèles de Langmuir et de Freundlich, offrant ainsi une plus grande flexibilité pour les systèmes réels. La formule est donnée par la forme suivante (Redlich and Peterson, 1959):

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$$

Dans laquelle :

✓ K_{RP} (L/g) et α_{RP} (mg/L) $^{-\beta}$ sont les constantes de l'isotherme de Redlich-Peterson.

Chapitre II : Revue bibliographique sur le procédé d'adsorption

- ✓ B est l'exposant sans dimension de Redlich-Peterson qui doit être compris entre 0 et 1. L'équation de Redlich-Peterson se réduit à l'isotherme de Langmuir lorsque $\beta = 1$, et se transforme en isotherme de Freundlich lorsque K_{RP} et $a_{RP} \gg 1$ et $\beta = 1$

II.5. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante ((Volesky, 2007)) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m}$$

Sachant que :

q_t : Capacité d'adsorption (mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du substrat à $t = 0$ en (mg.L^{-1})

C_{eq} : Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption en (mg.L^{-1})

V : Volume de la solution (litre) et m : Masse du support (g).

II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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'adsorbat sur un site actif à la surface de l'adsorbant ([Lagergren, 1898](#)). La forme non linéaire du modèle PFO est comme suit:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

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.

II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

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 ([Blanchard et al. 1984](#)):

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

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.

II.6.3. Modèle de la cinétique de la diffusion intra-particulaire

Selon Webber et Morris (1963), l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$Q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C$$

Où K_i est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire. La valeur de l'ordonnée à l'origine C , fournit une indication sur l'épaisseur de la couche limite.

II.7.Facteurs influençant l'adsorption dans l'eau

II.7.1. Propriétés du contaminant

Les propriétés physico-chimiques du contaminant jouent un rôle central dans son interaction avec l'adsorbant.

- La **masse molaire** et la **taille moléculaire** déterminent la capacité du contaminant à pénétrer dans les pores de l'adsorbant. Par exemple, les ions métalliques de petite taille, comme le plomb (Pb^{2+}), sont plus facilement adsorbés sur des matériaux microporeux tels que les zéolithes, tandis que les macromolécules, comme les colorants organiques, peuvent être exclues en raison de leur encombrement stérique ([Weber & Smith, 1987](#) ; [Hameed & Rahman, 2008](#)).

- La **polarité** et l'**hydrophobicité** du contaminant influencent également son affinité pour la surface de l'adsorbant. Les composés hydrophobes, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), privilégient les interactions de van der Waals avec des matériaux non polaires comme le charbon actif, alors que les polluants polaires, comme les nitrates, interagissent davantage avec des adsorbants modifiés par des groupes fonctionnels polaires (-OH, -NH₂) (Dąbrowski, 2001 ; Foo & Hameed, 2010).

II.7.2. Caractéristiques du matériau adsorbant

L'efficacité d'un adsorbant en traitement de l'eau dépend de ses propriétés structurales et chimiques.

- **La surface spécifique** et la **porosité** sont des paramètres clés : les matériaux à haute surface spécifique ($> 1\,000\text{ m}^2/\text{g}$), comme le charbon actif ou les réseaux métallo-organiques (MOFs), offrent un grand nombre de sites d'adsorption. Les pores mésoporeux (2–50 nm) sont particulièrement adaptés à la capture de molécules organiques volumineuses, tandis que les micropores ($< 2\text{ nm}$) ciblent les ions métalliques (Bansal & Goyal, 2005 ; Yaghi et al., 2003).
- **La chimie de surface** de l'adsorbant module également sa sélectivité. Par exemple, les groupes sulfonés (-SO₃H) greffés sur des supports de silice améliorent l'adsorption des métaux lourds via des mécanismes de complexation, tandis que les biochars riches en groupes hydroxyle (-OH) favorisent l'échange ionique avec les cations (Kumar & Jiang, 2016 ; Mohan et al., 2014).
- **La stabilité mécanique et chimique** de l'adsorbant est cruciale pour des applications durables. Les gels de silice fonctionnalisés avec des ligands chélatants, comme l'EDTA, résistent à la lixiviation en milieu aqueux et conservent leur efficacité sur plusieurs cycles d'adsorption-désorption (Crini & Badot, 2008).
- **Le pH à charge zéro (pH_{pzc})** de l'adsorbant conditionnent les interactions électrostatiques. Les cations, comme le cadmium (Cd²⁺), sont adsorbés préférentiellement sur des surfaces chargées négativement à un pH supérieur au pH_{pzc}, tandis que les anions, tels que le chromate (CrO₄²⁻), sont captés à un pH inférieur au pH_{pzc} (Wang & Chen, 2009 ; Hu et al., 2005).

II.7.3. Conditions expérimentales

Les paramètres opérationnels influencent significativement l'équilibre et la cinétique d'adsorption :

- **Le pH** du milieu contrôle à la fois la charge de surface de l'adsorbant et l'état d'ionisation du contaminant. Par exemple, l'adsorption du plomb (Pb^{2+}) sur la bentonite est maximale à un pH de 5–6, où la surface de l'argile est négativement chargée, tandis que l'élimination du chrome hexavalent (Cr(VI)) est optimisée à un pH acide (2–3), favorisant les interactions électrostatiques avec un charbon actif chargé positivement (Hameed & Rahman, 2008 ; Hu et al., 2005).
- **La température** affecte également le processus : la plupart des réactions d'adsorption sont exothermiques ($\Delta H < 0$), ce qui explique pourquoi la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur des coques de noix diminue de 30 % lorsque la température passe de 25 °C à 45 °C (Ho & McKay, 1999). Cependant, certains systèmes endothermiques, comme l'adsorption de l'arsenic sur des oxydes de fer, voient leur efficacité augmenter avec la température en raison de mécanismes activés thermiquement (Wang & Chen, 2009).
- **La concentration initiale du contaminant et la présence d'ions compétiteurs** modulent la dynamique d'adsorption. Le modèle de Langmuir, décrivant une adsorption monocouche sur des sites homogènes, montre que la capacité maximale (q_m) est atteinte à saturation des sites actifs. À l'inverse, des ions comme le calcium (Ca^{2+}) ou le sodium (Na^+) peuvent réduire l'adsorption des métaux lourds en compétitionnant pour les mêmes sites (Langmuir, 1918 ; Stumm & Morgan, 1996).

II.8. Les adsorbants

II.8.1. Matériaux minéraux

Les argiles (bentonite, montmorillonite) et les zéolithes sont utilisées pour leur capacité à adsorber les molécules polaires via des interactions électrostatiques ou des échanges ioniques. Par exemple, la zéolithe ZSM-5 modifiée avec des groupes ammonium a montré une capacité d'adsorption de 45 mg/g pour le diclofénac grâce à sa surface chargée positivement à pH neutre (Ahmed et al., 2017). Les oxydes métalliques (ex. Fe_3O_4 , TiO_2) sont également employés pour leur réactivité de surface et leur facilité de fonctionnalisation (Zhang et al., 2020).

II.8.2. Polymères :

Les résines échangeuses d'ions (ex. Amberlite) et les polymères à empreinte moléculaire (MIPs) sont conçus pour cibler spécifiquement le diclofénac. Une étude a rapporté que les MIPs greffés avec de l'acide acrylique atteignent une capacité de 120 mg/g en exploitant des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes (Bui & Choi, 2010).

II.8.3. Matériaux carbonisés :

Le charbon actif, avec sa surface spécifique élevée (jusqu'à 1500 m²/g), est largement utilisé. Cependant, son coût élevé et sa régénération complexe limitent son application à grande échelle (Alsaiee et al., 2016).

II.8.4. Adsorbants naturels :

Les biopolymères comme la chitine ou les coques de noix modifiées offrent une alternative écologique. Par exemple, un biochar dérivé de coques de noix de coco a adsorbé 85 mg/g de diclofénac grâce à sa porosité mésoporeuse (Jung et al., 2015).

II.8.5. Matériaux composites :

Les composites combinant charbon actif et nanoparticules (ex. Fe₃O₄@charbon) améliorent à la fois la capacité d'adsorption et la séparabilité magnétique. Un composite graphène-oxyde de fer a atteint 200 mg/g en exploitant des interactions π - π et une grande surface spécifique (Kyzas et al., 2018).

II.9. Définition du biochar et justification du choix

Le biochar est un matériau carboné produit par pyrolyse (300–800 °C en absence d'oxygène) de biomasse végétale ou animale (ex. déchets agricoles, bois). Sa structure poreuse, sa surface spécifique élevée (50–600 m²/g) et ses groupes fonctionnels riches en oxygène (-COOH, -OH) en font un adsorbant prometteur (Lehmann & Joseph, 2015).

Justification du choix :

- **Durabilité environnementale** : Le biochar est produit à partir de déchets biosourcés (ex. paille, sciure), réduisant l'empreinte carbone (Cha et al., 2016).
- **Coût faible** : Comparé au charbon actif, sa production est 3 à 5 fois moins chère (Tan et al., 2017).
- **Adaptabilité** : Sa surface peut être modifiée par activation chimique (H₃PO₄, KOH) ou physique (gaz CO₂) pour cibler des polluants spécifiques comme le diclofénac (Wang et al. 2020).

II.10. Synthèse sur les travaux réalisés sur l'adsorption de diclofénac sur les biochar

L'adsorption sur biochar constitue une alternative prometteuse pour l'élimination des contaminants pharmaceutiques tels que le diclofénac, en raison de la grande diversité des matériaux précurseurs disponibles, de leur surface spécifique variable et de leur faible coût de production. Divers travaux récents ont exploré l'efficacité de différents types de biochars, préparés à partir de résidus lignocellulosiques ou de boues, dans la rétention du diclofénac en solution aqueuse. Les performances d'adsorption sont généralement évaluées à travers des paramètres tels que la surface spécifique BET (SBET), la capacité maximale d'adsorption (q_{max}), le temps d'équilibre et le pH optimal du milieu. Le tableau suivant (Tableau II.2) présente une synthèse comparative de plusieurs études publiées, mettant en évidence l'influence des caractéristiques texturales et physicochimiques des biochars sur leur efficacité à adsorber le diclofénac.

Tableau II. 2: Synthèse sur les travaux réalisés sur l'adsorption de diclofenac sur les biochar

Adsorbant	S _{BET} (m ² /g)	q _{max} (mg/g)	Temps (min)	pH	Références
palm kernel shells	22	34,15	90	2	(Yaah et al. 2021)
paper board mill sludge	19,59	28,82	900	7,6	(oumabady et al., 2022)
le bois d'eucalyptus	619,35	42,08	360	5	(Treméa et al, 2021)
Bichar de Cônes de pin	597.97	98.15	60	6.32	---
biochar de boues d'épuration anoxiques nanoporeuses	349.7	496.1	120	6.5	(Mishra et Tiwari,2025)
Wood carbon active	658	20.16	120	6.5 to 8.5	(Mejda ;2020)

II.11. Conclusion

L'adsorption est une technique simple, efficace et économique pour l'abattement de nombreux polluants d'origine inorganique ou organique notamment les produits pharmaceutiques. La valorisation des déchets organiques constitue une opportunité pour produire des adsorbants performants, peu coûteux, et écologique pour l'élimination des polluants médicamenteux. Cependant, divers paramètres doivent être prise en considération afin d'optimiser les rendements d'abattement des contaminants à éliminer.

Chapitre III :

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre va décrire les différentes étapes expérimentales mises en œuvre pour évaluer les performances du biochar issu des cônes de pin dans l'élimination du diclofénac en solution aqueuse. Il présente d'abord les matériaux utilisés, notamment les caractéristiques du biochar et les réactifs et instruments nécessaires à la conduite des expériences. Ensuite, les méthodes de préparation de l'adsorbant, les protocoles d'adsorption, ainsi que les conditions opératoires spécifiques à chaque expérience sont décrits de manière détaillée. L'ensemble de ces procédures a été conçu afin d'assurer la validité et la fiabilité des résultats obtenus, l'efficacité des matériaux adsorbant testé, ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption mis en jeu.

III.2. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

III.2.1. Préparation du biochar

Le biochar utilisé dans ce travail a été préparé dans le cadre d'une thèse de doctorat réalisée par [Chebbi \(2024\)](#). En résumé, la synthèse du biochar a suivi les étapes illustrées dans la **Figure 3.1**. Une certaine quantité de cônes de pin, collectés dans la forêt de Bouzina (Batna), a été découpée en petits morceaux, soigneusement lavée à l'eau du robinet afin d'éliminer les impuretés et les poussières adhérentes, puis rincée à l'eau distillée. Le matériau obtenu a ensuite été séché dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures, broyé en particules de taille inférieure à 2 cm, puis soumis à une pyrolyse dans un four à moufle à 900 °C pendant 3 heures. Le matériau obtenu constitue le biochar brut. Celui-ci a été lavé avec une solution de HCl 0,05 M, puis abondamment rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH proche de la neutralité. Le biochar des cônes de pin produit est noté BCP.

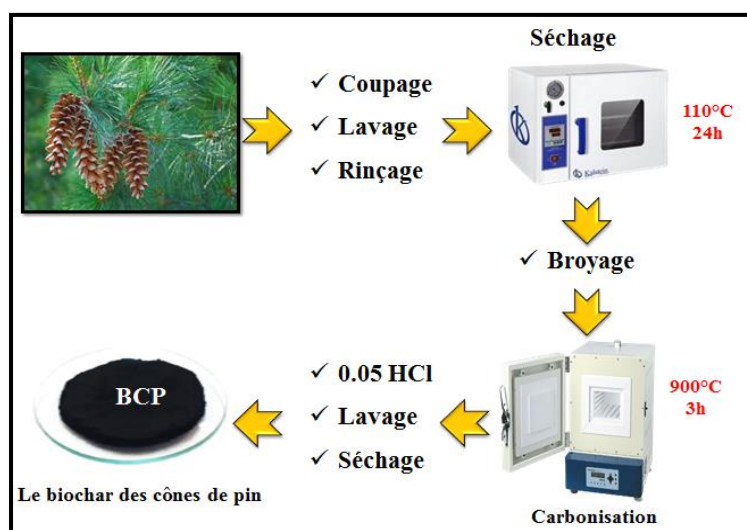


Figure III. 1 : les étapes de préparation de biochar des cônes de pin

III.2.2. Caractérisation du biochar

La caractérisation du biochar vise à analyser ses propriétés physico-chimiques et structurales afin de mieux comprendre son comportement et ses performances dans des applications spécifiques, notamment l'adsorption de polluants. L'objectif de la caractérisation est de déterminer la qualité du biochar, de comprendre ses mécanismes d'interaction avec les polluants, et d'optimiser ses conditions d'utilisation dans des procédés tels que le traitement des eaux.

Les principales caractéristiques du biochar sont :

➤ La caractérisation texturale (BET)

La caractérisation BET (Brunauer–Emmett–Teller) permet de déterminer les propriétés texturales d'un adsorbant, notamment la surface spécifique, la porosité, le volume total des pores, le volume des micropores ainsi que la taille moyenne des pores du biochar. Ces caractéristiques sont essentielles pour évaluer la capacité du biochar à retenir les molécules d'adsorbat, comme le diclofénac, à la surface et à l'intérieur de ses pores. En général, plus la surface spécifique et le volume des pores sont élevés, plus le nombre des sites d'adsorption disponibles est important, ce qui se traduit par une meilleure efficacité d'adsorption. La méthode BET repose sur l'adsorption d'un gaz inerte, généralement l'azote (N_2), à une très basse température afin d'estimer la quantité de gaz formant une monocouche sur la surface du solide (figure 3.2).

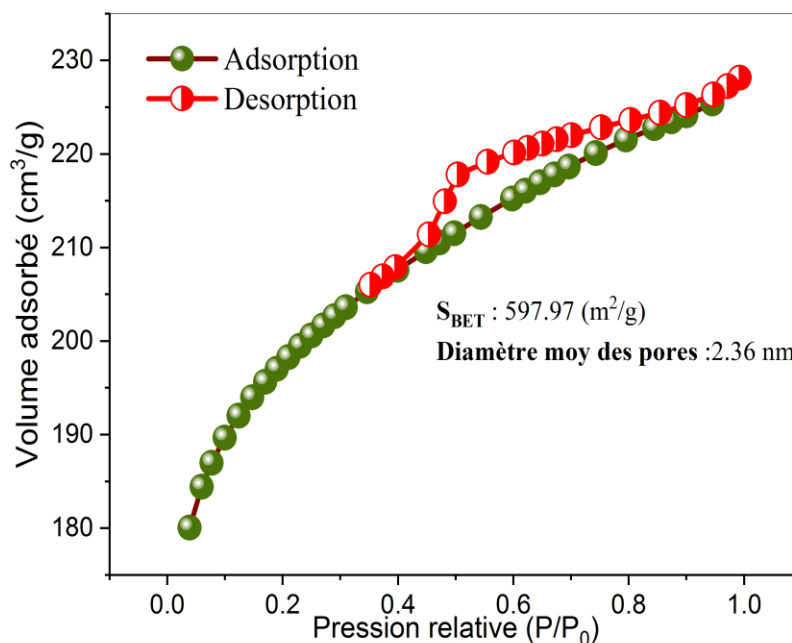


Figure III. 2 : Isotherme BET pour l'adsorption de N_2

Les résultats présentés dans le **Tableau (3.1)** montrent que le biochar utilisé dans cette étude se caractérise par des bonnes propriétés texturales qui permettent d'adsorber le diclofenac facilement.

Tableau III. 1 : Les propriétés texturales de biochar des cônes de pin

Paramètre	Unité	BCP
Surface BET (S_{BET})	(m^2/g)	597,97
Surface des micropores (S_{Micro})	(m^2/g)	441,5
Surface externe (S_{Ext})	(m^2/g)	156,47
Volume des micropores (V_{Micro})	(cm^3/g)	0,24
Diamètre moyenne des pores	nm	2,36

➤ Caractérisation des groupes fonctionnels

La caractérisation des groupes fonctionnels présents à la surface du biochar est une étape indispensable pour comprendre les mécanismes d'interaction avec les polluants. Ces groupes fonctionnels, tels que les hydroxyles ($-\text{OH}$), les carboxyles ($-\text{COOH}$), les carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) ou encore les phénols, jouent un rôle clé dans le processus d'adsorption en favorisant la formation de liaisons chimiques ou physiques avec les molécules d'adsorbat. Leur identification se fait généralement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (**Figure.3.3**), qui permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. La nature et l'abondance de ces groupes fonctionnels influencent fortement la capacité d'adsorption du biochar, notamment dans le cas de composés organiques tels que le diclofénac. Elle repose sur l'absorption de la lumière infrarouge par les liaisons chimiques des molécules. Chaque type de liaison vibre à une fréquence spécifique, et lorsqu'elle absorbe une onde infrarouge de cette fréquence, cela se traduit par un pic d'absorption dans le spectre FTIR. L'analyse de ces pics permet ainsi d'identifier les différents groupes fonctionnels présents dans l'échantillon. Cette méthode est rapide, non destructive et particulièrement utile pour étudier les modifications chimiques du matériau après des traitements ou des interactions avec des polluants.



Figure III. 3 : Spectromètre infrarouge AGILENT Cary 630.

La **Figure 3.4** expose les différentes bandes d'affectation de BCP. La présence d'une pic à environ 1170 cm^{-1} peut être attribuée aux fonctionnalités C-N et C-O ([Haeldermans et al., 2019](#)). L'intervalle des pics (faibles) de 3500 à 3800 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, en raison de la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose (des cône de pin) aux températures de gazéification ([Kim et al., 2012](#); [Suárez-Hernández and Barrera-Zapata, 2017](#)).

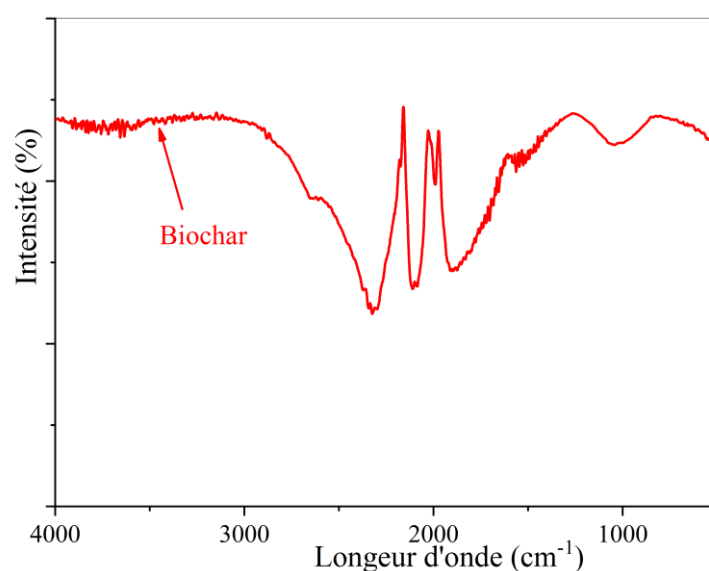


Figure III. 4 : Spectre infrarouge de biochar

➤ Les caractéristiques morphologiques

L'image SEM à une résolution de 100 micromètres de biochar des cônes de pin montre une structure de surface hétérogène et une texture désordonnée avec la présence de cavités, de pores irréguliers et d'une structure poreuse (**Figure 3.5**). Sa composition élémentaire (EDX) montre une composition riche en carbone (67,15 %), en azote (17,81 %) et en oxygène (12,66 %).

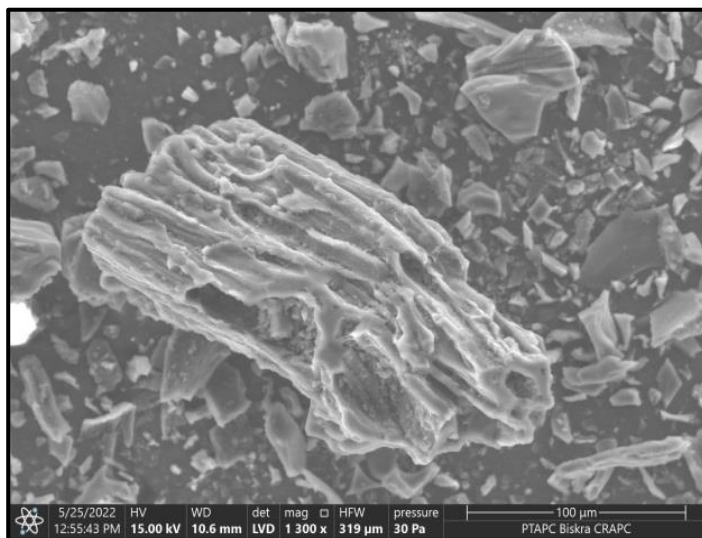


Figure III. 5 : Image microscopique de biochar

➤ pH_{zpc} (point de charge zéro) :

Le pH à charge zéro correspond au pH auquel la surface du biochar est électriquement neutre.

Cela permet de prédire les interactions électrostatiques avec des polluants chargés. Pour la détermination du pH_{PZC} , la procédure décrite par [Soudani et al. \(2022\)](#) a été suivie. En résumé, 50 mg de biochar ont été ajoutés à 50 mL de solutions de NaCl 0,1 M ayant des pH initiaux différents; le pH a été ajusté à l'aide de solutions de NaOH 0,1 M ou de HCl 0,1 M. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le pH de chaque solution a été mesuré, et la valeur du pH_{PZC} a été déterminée lorsque le pH initial était égal au pH final. La **Figure 3.6** montre que le pH_{PZC} du biochar utilisé dans ce travail pour l'élimination de diclofenac par adsorption est de 5.98. Ce qui indique que la surface de biochar est neutre électriquement lorsque le pH de la solution est 5.98, elle est positive lorsque le pH est inférieur à 5.98 et chargé négativement lorsque le pH est supérieur à 5.98

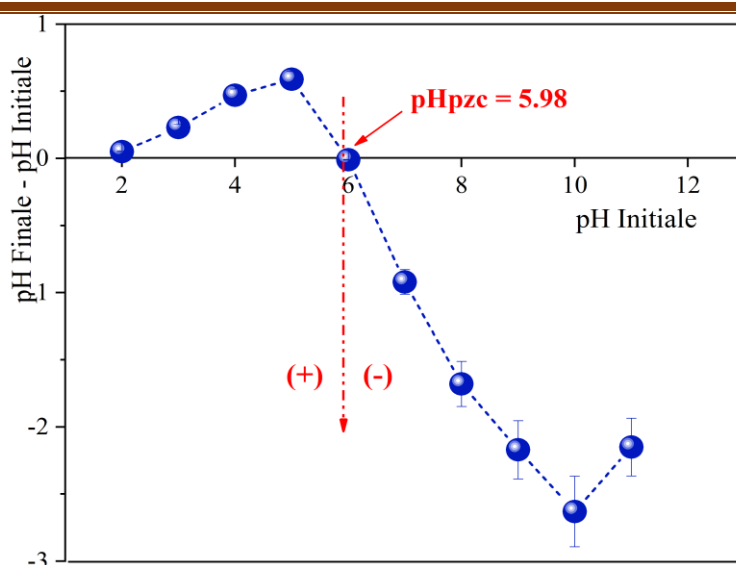


Figure III. 6 : Le pHpzc de biochar des cônes de pin

III.3. Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des flacons de 100 mL. Toutefois, une dose précise du biochar a été ajoutée à 50 mL d'une solution de diclofénac (DIC) de concentration déterminée, avec un pH ajusté et à une température constante. Le mélange est équipé d'un barreau aimanté et placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer un bon contact entre les particules de biochar et les molécules de diclofénac. Le temps de contact a été respecté, et la vitesse d'agitation choisie permet un bon brassage de la solution.

Les conditions expérimentales ont été ajustées selon le paramètre étudié. Après l'essai d'adsorption, le mélange a été filtré à l'aide d'un papier filtre de 45 µm à l'aide d'une pompe sous vide. Les échantillons ainsi obtenus étaient prêts pour la mesure de l'absorbance. Les étapes des essais d'adsorption sont illustrées sur la **Figure 3.7**

La concentration résiduelle de DIC dans les échantillons a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible. Cette méthode repose sur la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique, fixée à 276 nm pour le diclofénac. Une courbe d'étalonnage (**Figure 3.8**) a d'abord été établie, afin de permettre la détermination des concentrations à partir des valeurs d'absorbance mesurées après les essais d'adsorption, conformément à la loi de Beer-Lambert qui donne une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration.

L'évolution du rendement d'élimination du diclofénac à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{C_0 - C_r}{C_0}$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

C_r : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l).

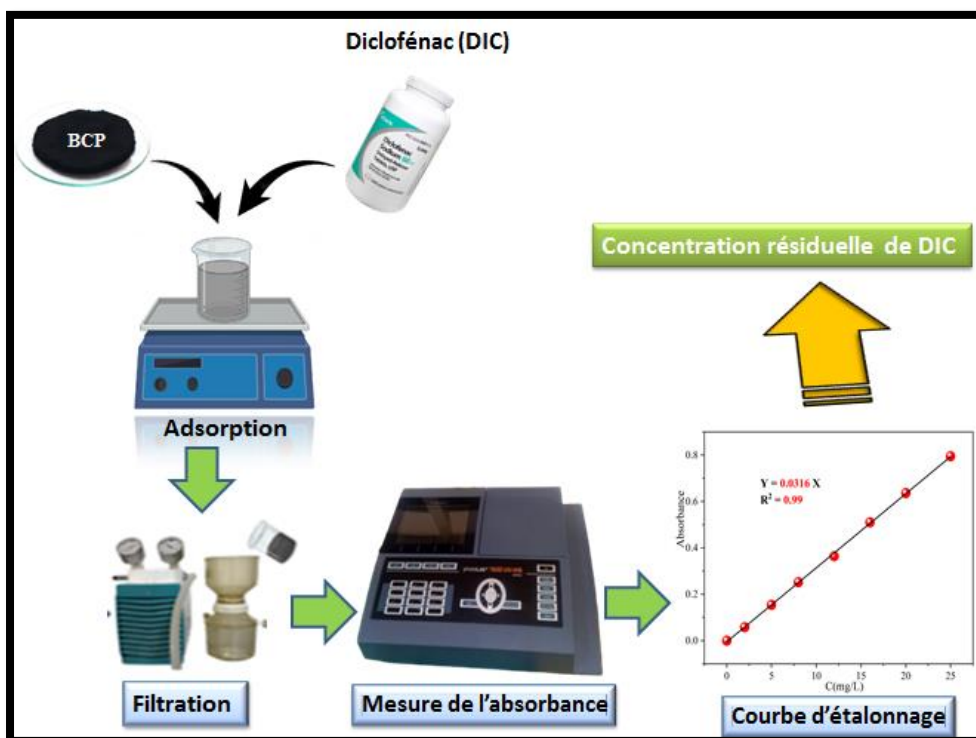


Figure III. 7 : Schéma des étapes des essais d'adsorption de diclofénac

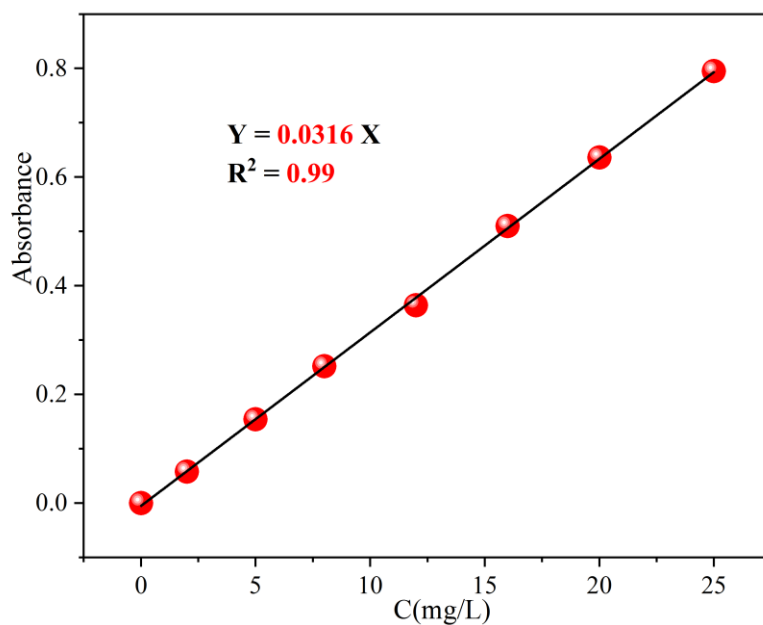


Figure III. 8 : La courbe d'étalonnage pour le diclofénac

Les tests d'adsorption ont été réalisés afin d'évaluer la capacité du biochar à retenir les molécules de diclofénac, ainsi que pour étudier l'influence de certains paramètres opératoires sur le processus d'adsorption, à savoir :

- L'effet du temps de contact : ce paramètre permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, c'est-à-dire le moment où la quantité de diclofénac adsorbée ne varie plus significativement au fil du temps. Cet essai a été réalisé en fixant la concentration initiale en diclofénac à 20 mg/L, la dose du biochar à 1 g/L, la température à 20 °C, et en faisant varier le temps de contact de 2 à 300 minutes.
- L'effet de la concentration initiale en diclofénac : l'étude de ce paramètre vise à évaluer comment la quantité initiale de polluant influence la capacité d'adsorption du biochar. L'essai a été réalisé en faisant varier la concentration initiale de diclofénac de 5 à 400 mg/L, tandis que les autres paramètres ont été maintenus constants : une dose d'adsorbant de 1 g/L, une température de 20 °C, un pH égal à celui de l'eau distillée (6,32), et un temps de contact correspondant au temps d'équilibre déterminé lors de l'étude cinétique.
- L'effet de la concentration en biochar : en modifiant la quantité de biochar de 0.1 à 8 g/L, on peut analyser son impact sur le rendement d'adsorption, afin d'identifier la quantité optimale de matériau adsorbant à utiliser. Tout en garde une concentration initiale de diclofenac de 20 mg/L et un pH initiale égal à celui de l'eau distillée (6,32)
- L'effet du pH initial de la solution : ce paramètre influence la charge de surface du biochar ainsi que la forme ionique du diclofénac, ce qui peut affecter les interactions entre le biochar et le diclofénac. L'essai a été réalisé en faisant varier le pH initial de la solution de 2 à 11 à l'aide de NaOH (0,1 M) ou de HCl (0,1 M), tout en maintenant constants la dose d'adsorbant (1 g/L) et la concentration initiale en diclofénac (20 mg/L).

III.4. Conclusion

Ce chapitre a présenté l'ensemble des étapes expérimentales mises en œuvre pour évaluer le potentiel du biochar issu des cônes de pin dans l'élimination du diclofénac en solution aqueuse. La caractérisation du biochar a révélée des propriétés texturales intéressantes, notamment une surface spécifique élevée et une porosité marquée, confirmant son aptitude potentielle pour l'adsorption de polluants organiques. L'analyse morphologique a mis en évidence une structure poreuse favorable à la diffusion des molécules du diclofénac, tandis que la détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) a permis de mieux appréhender les interactions électrostatiques possibles au cours du processus d'adsorption.

Les essais d'adsorption ont été conçus de manière à explorer l'influence de différents paramètres opératoires tels que le temps de contact, la concentration initiale de diclofénac, la dose d'adsorbant et le pH de la solution – sur l'efficacité du procédé. Ces expérimentations visent non seulement à identifier les conditions optimales d'adsorption, mais aussi à mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques impliqués.

Chapitre IV :

Résultats et Discussion

IV.1. Introduction

Après avoir présenté la problématique liée à la présence de résidus pharmaceutiques, en particulier le diclofénac, dans les milieux aquatiques et identifié l'adsorption comme une solution efficace pour son élimination, ainsi que les méthodes de préparation de l'adsorbant, ce chapitre examine la faisabilité de ce procédé.

Au cours de ce chapitre, les résultats obtenus lors des expériences d'adsorption du diclofénac sur le biochar préparé seront présentés, analysés et interprétés. L'efficacité du processus est évaluée en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment la concentration initiale du diclofénac, la dose d'adsorbant, le pH de la solution et le temps de contact. Ces résultats sont ensuite discutés afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre le diclofénac et le biochar, tout en comparant les performances obtenues avec celles rapportées dans la littérature.

IV.2. L'étude de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur le BCP a été réalisée dans un intervalle de temps allant de 2 à 300 minutes, dans des conditions opératoires identiques et bien définies (pH = 6,32, concentration de diclofénac de 20 mg/L, concentration de biochar de 1 g/L et température de 20°C). Les résultats présentés sur la **Figure 4.1**, indiquent que le rendement d'élimination atteint 75 % avec une capacité d'adsorption de 15,11 mg/g dès les deux premières minutes. Ce phénomène peut être attribué à l'affinité du biochar préparé pour les molécules de diclofénac. En effet, au début du processus, tous les sites d'adsorption sont libres, permettant ainsi une diffusion rapide des molécules de diclofénac à la surface et à l'intérieur des pores du biochar. Le rendement d'élimination augmente avec le temps de contact jusqu'à d'atteindre un état d'équilibre après 60 minutes, correspondant à un rendement maximal de 98,90 % et une capacité d'adsorption de 19,78 mg/g.

Pour distinguer entre la chimie-sorption et la physisorption dans le processus d'adsorption du diclofénac sur le BCP, les données expérimentales de la cinétique ont été analysées et ajustées selon les modèles cinétiques de PFO et de PSO. Les résultats de l'ajustement sont présentés dans le **Tableau 4.1**. D'après les valeurs de R^2 , χ^2 et la comparaison entre la capacité d'adsorption calculée (q_{cal}) et celle obtenue expérimentalement (q_{exp}) (Tran et al., 2017), le modèle du pseudo-second ordre s'est révélé le plus adéquat pour ajuster les résultats expérimentaux. Ce modèle présente un R^2 de 0,91, un χ^2 de 0,25 et une capacité d'adsorption calculée de 19,79 mg/g, très proche de la valeur expérimentale $q_{exp} = 19,84$ mg/g.

En revanche, le modèle du pseudo-premier ordre montre un R^2 de 0,60, un χ^2 de 1,17 et une capacité d'adsorption calculée de 19,22 mg/g, indiquant un ajustement moins précis aux données expérimentales. Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption est chimique plus que physique (Viotti et al., 2019; Zeghioud and Mouhamadou, 2023).

le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ (modèle linéaire de diffusion intra-particulaire) dans un processus de sorption solide-liquide permet de mieux comprendre les étapes associées au transport des molécules de diclofénac. Selon Tran et al. (2017), si le tracé présente plusieurs segments linéaires, cela suggère que le processus d'adsorption est contrôlé par un mécanisme à plusieurs étapes. D'après les résultats présentés dans la **Figure. 4.2** et le **Tableau 4.1** ; relatifs à la cinétique d'adsorption du diclofénac, le transfert des molécules vers le biochar BCP peut être décomposé en deux étapes. La première correspond à la diffusion des molécules de diclofénac vers la surface externe du BCP, caractérisée par une valeur élevée de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (K_{int}), ce qui indique une diffusion rapide à la surface du biochar. La seconde étape correspond à la diffusion des molécules de diclofénac à l'intérieur des micropores du biochar.

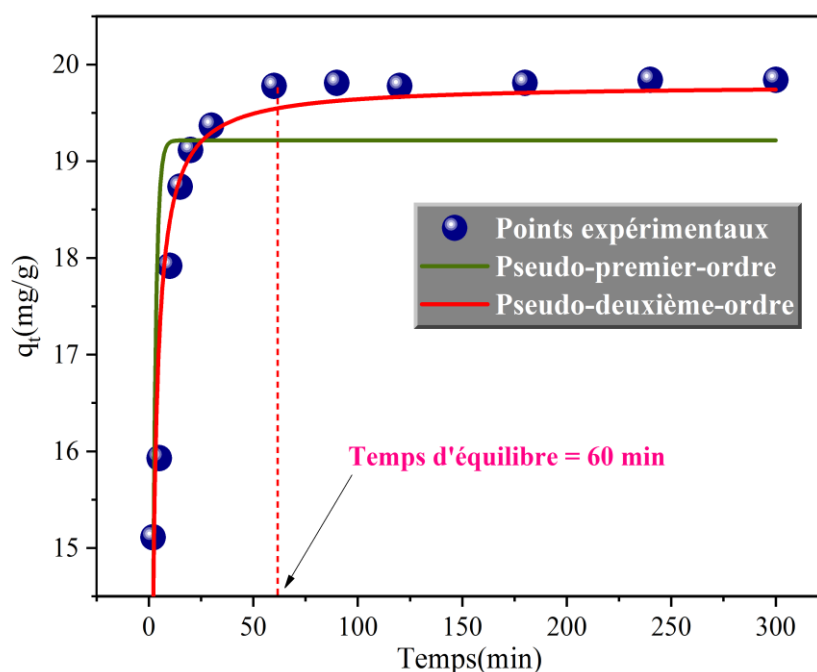


Figure IV. 1: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques (PFO et PSO)

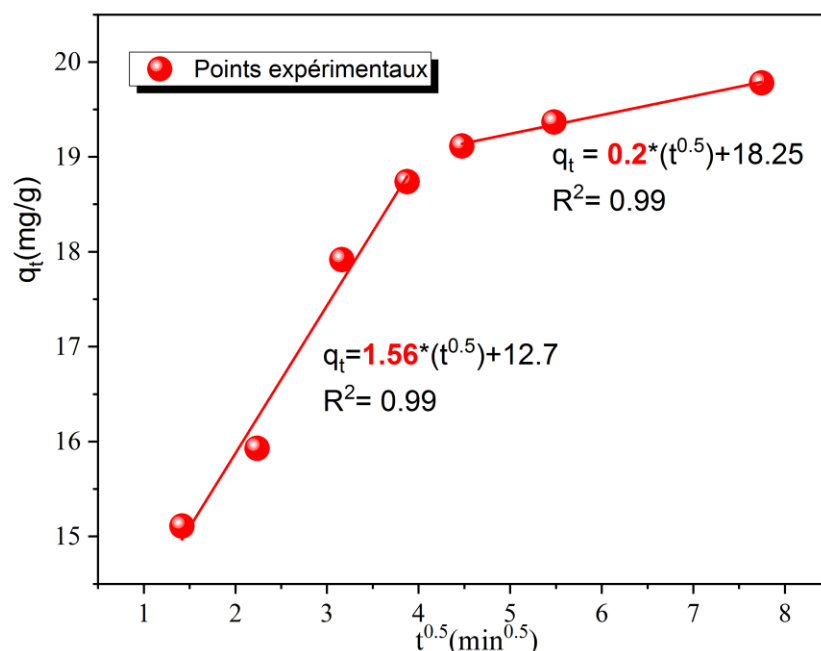


Figure IV. 2 : Ajustement des résultats de la cinétique par le modèle de diffusion intra particulaire.

Tableau IV. 1: Les résultats de l'ajustement des données de la cinétique d'adsorption de DIC sur BCP

PFO: $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$					PSO: $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$				
$q_{e,exp}$ (mg/g)	q_{cal} (mg/g)	K_1	R^2	χ^2	$q_{e,exp}$ (mg/g)	q_{cal} (mg/g)	K_2	R^2	χ^2
19.84	19.22	0.67	0.60	1.17	19.84	19.79	0.07	0.91	0.25
Modele de diffusion intraparticulaire: $q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} + C$									
$K_{int, 1}$ (mg/g.min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2	$K_{int, 2}$ (mg/g.min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2				
1.56	12.7	0.989	0.2	18.25	0.996				

IV.3. Etude de l'adsorption à l'équilibre

L'objectif principal de l'étude de l'adsorption à l'équilibre est d'évaluer l'effet de la variation de la concentration initiale en diclofénac sur son adsorption par le biochar issu des cônes de pin. Cette analyse permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption ainsi que d'identifier les mécanismes impliqués dans le processus. Des essais d'adsorption ont été réalisés avec des concentrations initiales de diclofénac variant de 5 à 400 mg/L, sur une durée fixe de 60 minutes, correspondant au temps d'équilibre. Par ailleurs, les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes, notamment le pH, la dose de biochar et la température, afin d'assurer une analyse fiable de l'effet de la concentration initiale.

D'après les résultats présentés sur la **Figure 4.3**, la capacité d'adsorption ainsi que la

concentration de diclofénac à l'équilibre augmentent avec l'élévation de la concentration initiale en diclofénac. De plus, le rendement d'élimination atteint environ 98 % pour les faibles concentrations de 5, 10 et 20 mg/L. Au-delà de 20 mg/L, le rendement d'élimination diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale de **25,46 %**, enregistrée pour la concentration initiale la plus élevée de 400 mg/L. Cela peut être attribué à la saturation progressive des sites actifs du biochar, limitant ainsi la disponibilité des sites actifs d'adsorption pour les molécules de diclofénac supplémentaires (Treméa et al., 2021).

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus d'adsorption du diclofénac sur le biochar issu des cônes de pin et de déterminer sa capacité d'adsorption maximale, les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués pour décrire les résultats d'adsorption à l'équilibre. L'isotherme de Langmuir repose sur l'hypothèse d'une adsorption monocouche et homogène, sans interaction entre les molécules adsorbées (Langmuir, 1918), tandis que le modèle de Freundlich suppose une adsorption multicouche et hétérogène, avec des interactions entre les molécules adsorbées (Freundlich, 1907). La **Figure 4.3** illustre les courbes des isothermes d'adsorption du diclofénac sur le BCP à 20 °C, tandis que le **Tableau 4.2** présente les paramètres d'ajustement des deux modèles ainsi que les coefficients de corrélation entre les valeurs prédites et les résultats expérimentaux.

D'après les valeurs de R^2 et χ^2 pour chaque modèle, les données expérimentales s'accordent mieux avec le modèle de Freundlich, avec $R^2 = 0,99$ et $\chi^2 = 18,29$, tandis que le modèle de Langmuir présente des valeurs de $R^2 = 0,91$ et $\chi^2 = 144,91$. Par conséquent, l'adsorption du diclofénac sur le biochar provenant des cônes de pin se déroule selon un mécanisme multicouche, où les molécules de diclofénac s'organisent en plusieurs couches sur la surface du biochar, et présente un caractère hétérogène, suggérant des sites d'adsorption avec des énergies variées, impliquant potentiellement des interactions entre les molécules de diclofénac adsorbées (Reddy et al., 2025). La capacité d'adsorption maximale de Langmuir obtenue pour le biochar utilisé dans cette étude s'élève à 98,1 mg/g, ce qui est nettement supérieur aux valeurs rapportées pour d'autres matériaux. Par exemple, Kimbi Yaah et al. (2021) ont obtenu une capacité de 13,16 mg/g, Oumabady et al. (2022) ont rapporté 37,23 mg/g pour un hydrochar dérivé de boues, et Baccar et al. (2012) ont mesuré 56,2 mg/g. De même, Treméa et al. (2021) ont enregistré une capacité de 42,08 mg/g pour un biochar issu du bois d'eucalyptus, confirmant ainsi la performance accrue du matériau étudié.

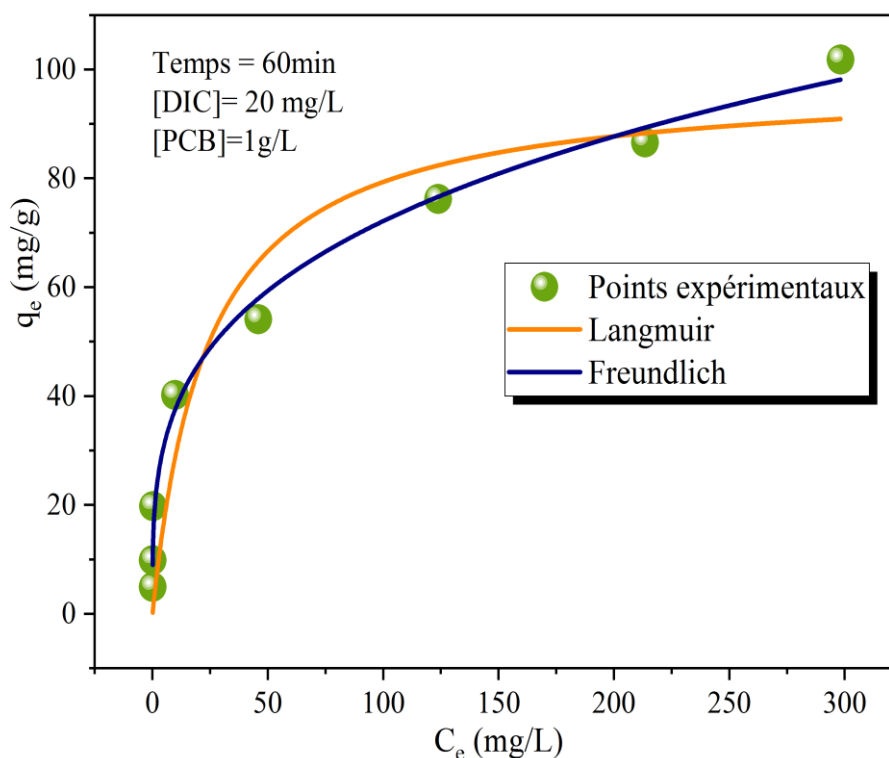


Figure IV. 3: Ajustement non linéaire des modèles d'isotherme d'adsorption

Tableau IV. 2 : Les résultats de l'ajustement des données d'adsorption de DIC sur BCP à l'équilibre.

Langmuir : $q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$				Freundlich : $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$			
K_L (L/mg)	$Q_{\max}$ (mg/g)	R^2	χ^2	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R^2	χ^2
0.04	98.1	0.91	144.71	19.73	3.55	0.99	18.29

La constante de Freundlich ($1/n$) indique le comportement de l'adsorption. Lorsque $1/n$ est supérieur à zéro et inférieur à 1, l'adsorption est favorable ; lorsque $1/n$ est supérieur à 1, le processus d'adsorption devient défavorable, et il est irréversible lorsque $1/n = 1$ (Barkahoum et al., 2025). Dans cette étude, la valeur de $1/n$ pour l'adsorption du diclofénac sur le BCP était de 0,28. Cette valeur, étant inférieure à 1, indique que l'adsorption du diclofénac est favorable sur le BCP.

Le modèle d'isotherme de Langmuir, qui décrit l'adsorption d'une substance sur une surface solide, repose sur l'utilisation d'un paramètre clé appelé facteur de séparation (R_L). Ce facteur est une constante adimensionnelle qui permet de caractériser le type d'adsorption dans un système solide-liquide. Il est défini par la relation.

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 * K_L}$$

Où K_L est la constante d'équilibre de Langmuir et C_0 représente la concentration initiale de

l'adsorbant en mg/L. En fonction de la valeur de R_L , on peut déterminer la nature de l'adsorption : si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible ; si $0 < R_L < 1$, elle est favorable ; si $R_L = 1$, elle est linéaire ; et si $R_L > 1$, elle devient défavorable (Behera et al., 2024). Ce facteur de séparation est donc un outil précieux pour prédire la forme de l'isotherme et évaluer le comportement de l'adsorption. Dans cette étude, les valeurs de R_L varient de 0,05 à 0,83. Et puisque les valeurs de R_L sont inférieures à 1 et supérieures à 0, on peut encore confirmer que l'adsorption de diclofenac sur BCP est favorable (Azim et al., 2024).

IV.4. Etude de l'effet de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la concentration de l'adsorbant est essentielle, tant d'un point de vue de l'efficacité du processus que du point de vue économique. En effet, l'optimisation de la quantité d'adsorbant utilisée permet de maximiser le rendement de l'élimination des polluants tout en minimisant les coûts opérationnels. L'essai a été réalisé en testant différentes doses de BCP, allant de 0,1 à 8 g/L, tout en maintenant constantes toutes les autres conditions opératoires. La **Figure 4.4** illustre que les rendements d'élimination du diclofénac augmentent proportionnellement avec la teneur en BCP, ce qui peut être attribué à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption des molécules de diclofénac (Zeghioud and Mouhamadou, 2023). En effet, une concentration plus élevée d'adsorbant permet une plus grande capacité d'adsorption. Toutefois, après un certain seuil, l'augmentation de la dose d'adsorbant n'entraîne plus d'amélioration significative du rendement. Ainsi, la dose optimale de biochar, qui donne le meilleur rendement d'élimination, a été trouvée à 1 g/L, avec un rendement atteignant 98,89 %. Cela démontre l'efficacité du biochar dans l'élimination du diclofénac à une dose relativement faible, offrant un compromis idéal entre performance et coût.

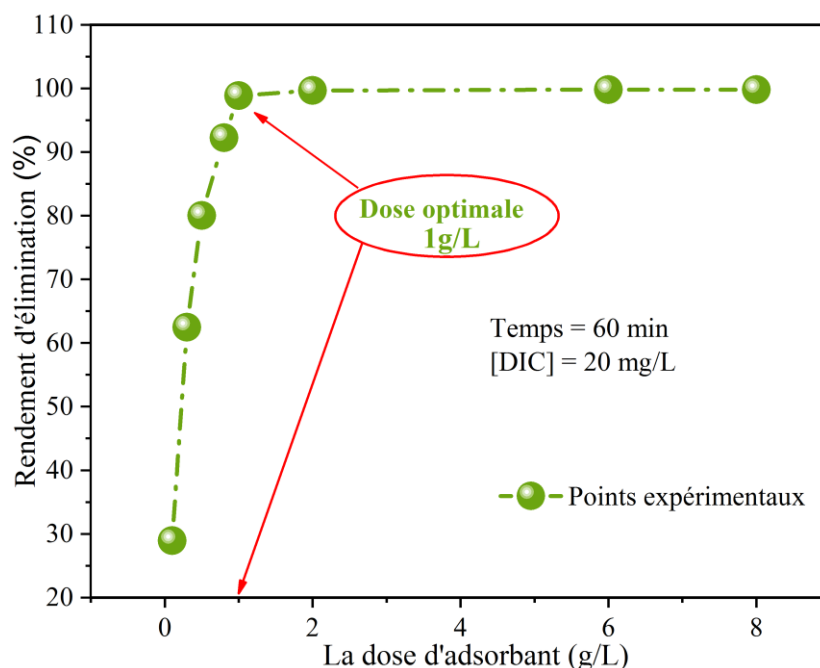


Figure IV. 4: La variation du rendement d'élimination de diclofénac en fonction de la dose de biochar.

IV.5. Etude de l'effet de pH du milieu

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption des polluants est essentielle pour déterminer l'importance des interactions électrostatiques résultant entre les particules d'adsorbant et les molécules d'adsorbat en raison des charges différentes. En effet, le pH initial du milieu peut affecter à la fois la charge de la surface de l'adsorbant et l'ionisation de l'adsorbat (Islam et al., 2024). En général, l'ionisation des produits pharmaceutiques dépend fortement du pH de la solution (Tünay et al., 2022); lorsque le pH est supérieur au pKa, les produits pharmaceutiques acides acquièrent une charge négative, tandis qu'ils acquièrent une charge positive lorsque le pH est inférieur au pKa (Islam et al., 2024; Nam et al., 2015). Concernant l'adsorbant, la charge de sa surface varie en fonction du pH initial et du pH au point zéro de charge (pH_{PZC}). En effet, lorsque le pH est supérieur au pH_{PZC} , la surface de l'adsorbant est chargée négativement, par contre lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} , la surface de l'adsorbant est chargée positivement.

D'après la **Figure 4.4**, qui présente l'effet du pH initial sur le rendement de l'adsorption du diclofénac sur le BCP, l'efficacité d'élimination du diclofénac est meilleure pour des pH allant de 3 à 7, avec des rendements supérieurs à 98 %. Pour des pH plus acides ou plus alcalins, le rendement d'élimination diminue, atteignant respectivement 93,98 % et 88,29 %. Lach and Szymonik (2020) ont trouvé les mêmes résultats que ce travail.

Le diclofénac est un acide faible ($pK_a = 4,15$) qui se présente majoritairement sous forme

ionisée, portant une charge négative, lorsque le pH du milieu est supérieur à son pKa. D'un autre côté, lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle (pHpzc) du biochar (pHpzc = 5,98), la surface de ce dernier devient globalement chargée positivement. Par conséquent, une interaction électrostatique attractive peut se former entre les anions de diclofénac et les sites chargés positivement du biochar, favorisant ainsi le processus d'adsorption. Selon [Treméa et al. \(2021\)](#), l'adsorption du diclofénac est optimale dans une plage de pH comprise entre le pKa du composé et le pHpzc de l'adsorbant. Cette conclusion est valide pour nos résultats.

En milieu alcalin ($\text{pH} > 7$), le diclofénac est presque entièrement dissocié sous forme anionique, tandis que la surface du biochar devient également négativement chargée ($\text{pH} > \text{pHpzc}$). Dans ces conditions, des interactions répulsives peuvent se produire entre les charges négatives du biochar et celles du diclofénac, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption ([Lach and Szymonik, 2020](#)). Ce comportement explique la baisse du rendement d'élimination à des pH élevés. À l'inverse, à pH très acide ($\text{pH} < 3$), bien que la surface du biochar soit fortement protonée, la faible dissociation du diclofénac réduit la disponibilité de ses formes ionisées (le diclofénac présente sur sa forme neutre), ce qui limite également l'adsorption. Ainsi, une plage de pH modérée, généralement proche de 5, semble être la plus favorable pour maximiser l'interaction entre le diclofénac et le biochar ([Bernardo et al., 2016](#)).

En conclusion, les interactions électrostatiques peuvent jouer un rôle significatif dans l'adsorption du diclofénac sur le biochar issu de cônes de pin. Toutefois, le rendement d'élimination reste élevé quel que soit le pH initial, ce qui suggère que l'adsorption du diclofénac est principalement gouvernée par d'autres mécanismes que les interactions électrostatiques.

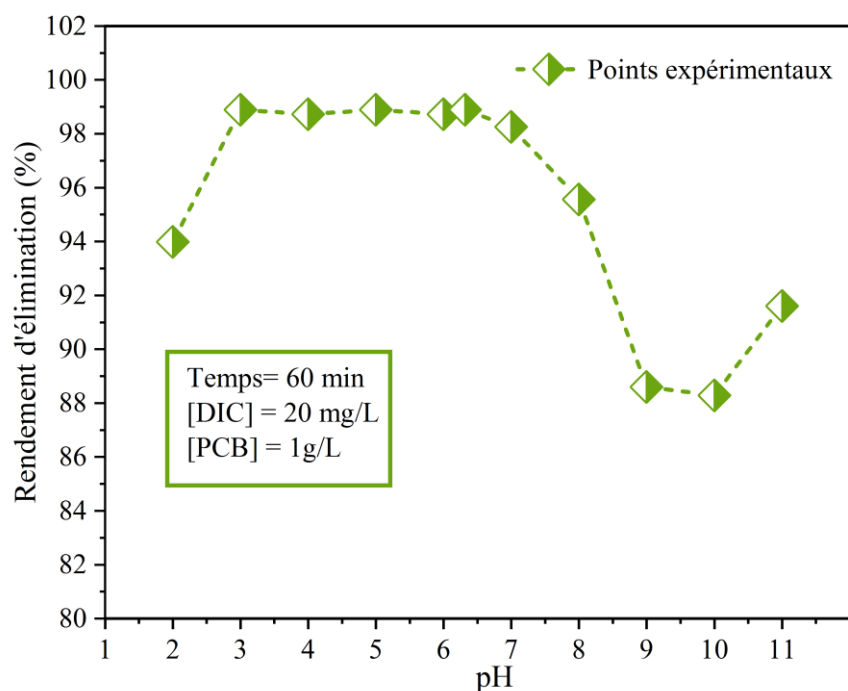


Figure IV. 5: La variation du rendement d'élimination e diclofénac en fonction de pH initial.

IV.6. Mécanismes proposés pour l'adsorption de diclofénac sur BCP

L'adsorption des composés organiques sur les biochars est un processus complexe impliquant plusieurs mécanismes physico-chimiques qui dépendent à la fois des propriétés du biochar (surface spécifique, porosité, nature des groupes fonctionnels) et des caractéristiques des molécules organiques (taille, solubilité, pKa, structure). Parmi les mécanismes dominants, les interactions électrostatiques jouent un rôle important lorsque le diclofenac est ionisé ($\text{pH} > \text{pKa}$) et la surface du biochar présente une charge positive. Ensuite, les liaisons hydrogène peuvent se former entre les groupes fonctionnels oxygénés présents sur la surface du biochar et les sites donneurs ou accepteurs d'hydrogène des composés organiques ([Ambaye et al., 2021](#)). Le diclofenac ayant un groupement NH peut acter comme un donneur de H, l'oxygène et le l'azote présent sur la surface de biochar actent comme un accepteur de l'hydrogène.

Les interactions π - π , également appelées interactions donneur-accepteur d'électrons (π - π EDA), interviennent particulièrement dans le cas des molécules aromatiques comme le diclofenac. Ces interactions se produisent entre les cycles aromatiques des polluants organiques (accepteurs π) et les structures graphitiques du biochar (donneurs π), résultant de la carbonisation partielle lors de la pyrolyse ([Qiu et al., 2022](#)).

Le **remplissage des pores** constitue l'un des mécanismes fondamentaux de l'adsorption, caractérisé par la diffusion des molécules de diclofénac à l'intérieur de la structure poreuse du biochar. Ce mécanisme dépend fortement de la **taille des pores** du matériau adsorbant ainsi

que de la **taille moléculaire de l'adsorbat**. Le diclofénac, dont les dimensions moléculaires sont de $0,97 \text{ nm} \times 0,71 \text{ nm} \times 0,47 \text{ nm}$ (Correa-Navarro et al., 2022), est capable de diffuser efficacement à l'intérieur du biochar utilisé dans cette étude. En effet, ce dernier présente un diamètre moyen des pores de $2,36 \text{ nm}$ ainsi qu'un volume poreux relativement élevé ($0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$), ce qui facilite l'accès et le piégeage des molécules de diclofénac au sein de sa matrice poreuse.

Ainsi, l'adsorption sur biochar résulte souvent d'une synergie entre plusieurs mécanismes (Figure.4.6), dont l'importance relative dépend des conditions expérimentales et des propriétés spécifiques du système biochar/adsorbat.

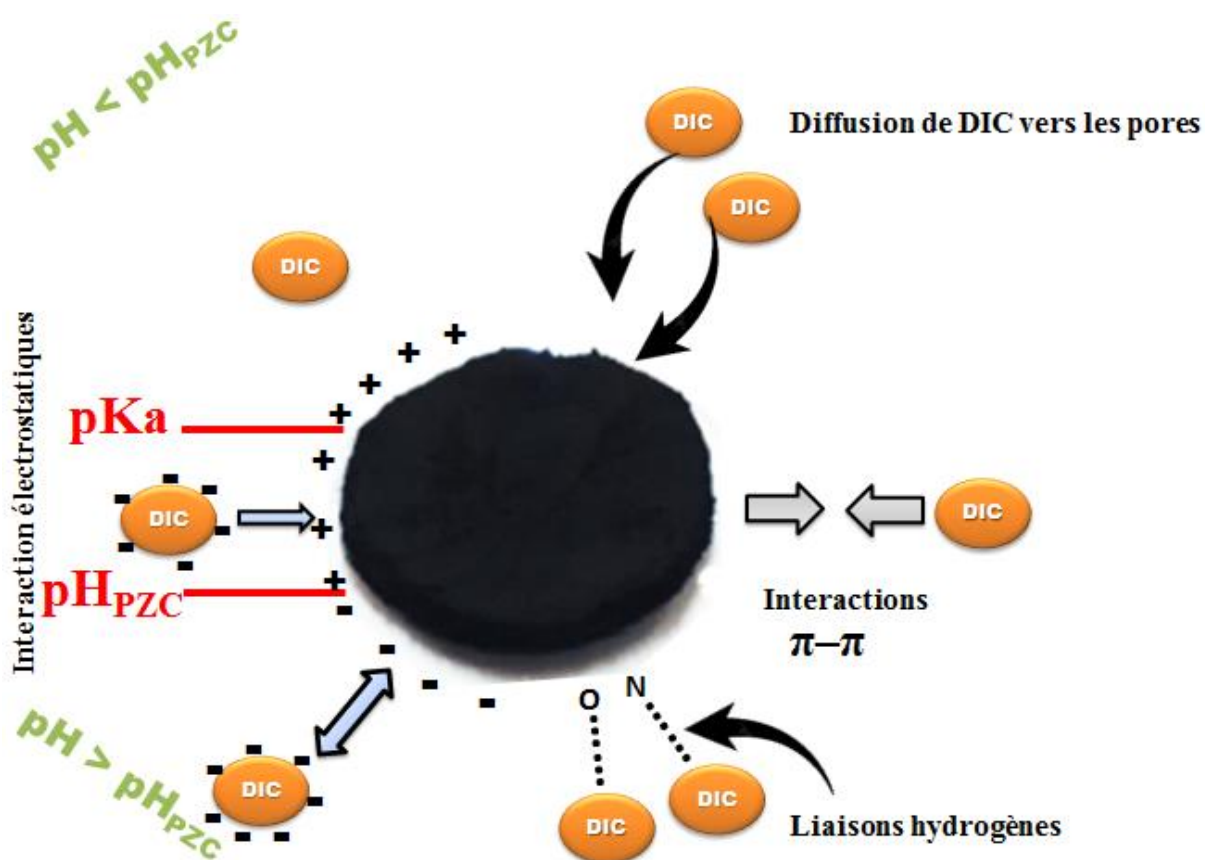


Figure IV. 6 : Mécanisme proposé pour l'élimination de DIC par le biochar des cone de pin.

IV.7. Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer la performance du biochar issu de cônes de pin (BCP) pour l'élimination du diclofénac dans les milieux aqueux, en se basant sur des études de cinétique, d'équilibre et sur les effets des paramètres expérimentaux clés. L'étude de la cinétique a révélé une adsorption rapide, atteignant 98,90 % de rendement à l'équilibre après 60 minutes, et un ajustement optimal au modèle du pseudo-second ordre, suggérant une prédominance des interactions chimiques entre le diclofénac et les sites actifs du biochar. Concernant l'adsorption à l'équilibre, les données s'accordent parfaitement avec le modèle de Freundlich, indiquant une adsorption hétérogène, multicouche et favorable ($1/n = 0,28$). Le biochar a démontré une capacité d'adsorption maximale de 98,1 mg/g, surpassant largement celles rapportées pour d'autres matériaux. De plus, l'étude de l'effet du pH a révélé une adsorption optimale dans la plage de pH 3–7, cohérente avec les propriétés acido-basiques du diclofénac et le comportement de surface du biochar. L'ensemble de ces résultats confirme que le biochar issu de cônes de pin constitue un matériau adsorbant performant, économique et respectueux de l'environnement pour le traitement des eaux contaminées par des résidus pharmaceutiques en particulier le diclofénac.

Conclusion générale

Conclusion générale

Depuis les deux dernières décennies, la problématique de l'occurrence des résidus médicamenteux dans la matrice hydrique attire une attention préoccupante en raison des nuisances engendrées par ces composés pour la santé publique et l'environnement d'ordre général. L'objectif de ce travail a consisté d'explorer la possibilité de l'élimination de diclofénac par adsorption sur un biochar à base des cônes de pin. Le mémoire a débuté par deux chapitres bibliographiques contenant des données de base sur la problématique des résidus pharmaceutiques dans les compartiments hydriques ainsi que sur la technique d'adsorption. La partie empirique est composée du protocole expérimental suivi et l'ensemble des résultats obtenus avec analyses et interprétation.

Les résultats acquis ont mis en évidence que :

- L'étude de la cinétique a présenté une adsorption rapide, aboutissant 98,90 % d'élimination du diclofénac à l'équilibre après 60 minutes ;
- Il s'avère que le modèle du pseudo-second ordre s'accorde parfaitement avec les données de la cinétique indiquant une prédominance des interactions chimiques entre le diclofénac et les sites actifs du biochar.
- Le modèle de Freundlich semble bien décrire l'adsorption à l'équilibre désignant une adsorption hétérogène, multicouche et favorable ($1/n = 0,28$) ;
- Le biochar a démontré que la capacité d'adsorption maximale du biochar est estimée à 98,1 mg/g montrant les bonnes performances de cet adsorbant surpassant largement celles rapportées pour d'autres matériaux.
- L'étude de l'effet du pH a démontré que l'adsorption est optimale pour des valeurs de pH variant entre 3 et 7, cohérente avec les propriétés acido-basiques du diclofénac et le comportement de surface du biochar.

L'ensemble des résultats acquis affirme que le biochar dérivé de cônes de pin constitue un matériau adsorbant performant, économique et écologique pour le traitement des eaux contaminées par des résidus pharmaceutiques en particulier le diclofénac.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Ajibola, A. S., Adebisi, A. O., Nwaeke, D. O., Ajibola, F. O., & Adewuyi, G. O. (2021).** Analysis, Occurrence and Ecological Risk Assessment of Diclofenac and Ibuprofen Residues in Wastewater from Three Wastewater Treatment Plants in South-Western Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 25(3), 330–340. <https://doi.org/10.4314/jasem.v25i3.5>
- Akbari, M. Z., Xu, Y., Lu, Z., & Peng, L. (2021).** Review of antibiotics treatment by advance oxidation processes. In *Environmental Advances* (Vol. 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100111>
- Alaqarbeh, M. (2021).** Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES Green Appl Chem* 13: 43–51.
- 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-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>
- 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. *International Journal of Environmental Science and Technology* 1-22. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>
- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018).** Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 49–87. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- Antri-Bouzar, C. (2017).** La gestion des risques liés à la pollution médicamenteuse. Université Côte d'Azur.
- Aouchiche, S. (2020).** Elaboration d'un réacteur pour le traitement d'un effluent industriel par électrocoagulation : cas d'un effluent d'industrie de peinture (EFP). [Mémoire de Master]. Université de Bouira.
- Azim, E. A., Samy, M., Hanafy, M., and Mahanna, H., (2024).** Novel mint-stalks derived biochar for the adsorption of methylene blue dye: Effect of operating parameters, adsorption mechanism, kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of Environmental Management*, 357, 120738. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120738>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>
- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., and Blánquez, P., (2012).** Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product.

Références bibliographiques

Chemical engineering journal, 211, 310-317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>

Barkahoum, B., Saadia, G., and Asma, N., (2025). Removal of active pharmaceutical compounds in Primalan and Diane using pumpkin biochar: synthesis, characterization, and adsorption study. RSC advances, 15, 3066-3079. <https://doi.org/10.1039/d4ra07917e>

Behera, A. K., Shadangi, K. P., and Sarangi, P. K., (2024). Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability. Chemosphere, 354, 141702. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141702>

Bernardo, M., Rodrigues, S., Lapa, N., Matos, I., Lemos, F., Batista, M., Carvalho, A., and Fonseca, I., (2016). High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. International Journal of Environmental Science and Technology, 13, 1989-2000. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1030-3>

Bocaly, M. (2010). Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques – Synthèse documentaire. AgroParisTech-ENGREF, en partenariat avec l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (Onema) et l'Office International de l'Eau (OIEau). <https://fr.scribd.com/document/213977270/Bocaly>

Boussaid, M. (2020). Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. [Mémoire de Master]. Université Mohamed khider –Biskra.

Celiz, M.D., Tso, J., Aga, D.S. (2009). «Pharmaceutical metabolites in the environment: analytical challenges and ecological risks»; Environ. Toxicol. Chem. 28, 2473.

Chebbi, M., Ounoki, S., Youcef, L., & Amrane, A. (2023). Synthesis and characterization of pine cones biochar for the removal of an antibiotic (Metronidazole) from aqueous solutions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 126, 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.023>

Chebbi, meriem. (2024). Valorisation des matériaux locaux pour l'élimination des produits pharmaceutiques par procédés physico-chimiques de traitement, Thèse de doctorat en hydraulique, université Mohamed khider –Biskra

Chergui, F. N. (2020). Caractérisation et valorisation des boues de la station d'épuration de la ville de Boussaâda, Mémoire de Master, Université Mohamed khider –Biskra.

Chergui, F. N., Ounoki, S., Chebbi, M., Masmoudi, T., & Kadmi, Y. (2025). A comparative study of metronidazole removal from aqueous solution by Fenton oxidation process: optimization and statistical methodology. International Journal of Environmental Science and Technology. <https://doi.org/10.1007/s13762-025-06487-1>

Correa-Navarro, Y. M., Moreno-Piraján, J. C., and Giraldo, L. (2022). Competitive adsorption of caffeine and diclofenac sodium onto Biochars derived from fique bagasse: an immersion calorimetry study. ACS omega, 8, 1967-1978. <http://pubs.acs.org/journal/acsodf>

Curto, D., Franzitta, V., & Guercio, A. (2021). A Review of the Water Desalination Technologies. Applied Sciences, 11(2), 670. <https://doi.org/10.3390/app11020670>

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>

Références bibliographiques

- Degrémont, (2005)**, Mémento technique de l'eau, 10^{ème} édition, Ed. Lavoisier, Paris.
- Desjardins, R. (1997)**. Le traitement des eaux, 2^{ème} édition revue et enrichie, Presses Internationales Polytechnique.
- Doré, M., (1989)**. Chimie des oxydants- traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris
- Duarte, C., Di Lorenzo, T., & Reboleira, A. S. P. S. (2024)**. Environmental risk of diclofenac in European groundwaters and implications for environmental quality standards. Scientific Reports, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-71747-y>
- 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>
- 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>
- Fent, Karl et al. (2006)**. "Ecotoxicology of human pharmaceuticals." Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands), 76 (2), 122-59. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010)**. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical engineering journal, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- 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. Zeitschrift für physikalische Chemie, 57, 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>
- 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 *Desmodesmus spinosus*: Assessment of combined toxicity by Box–Behnken experimental design. Environmental Technology & Innovation, 23, 101586. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101586>
- Grandclément, C., Piram, A., Petit, M. E., Seyssiecq, I., Laffont-Schwob, I., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., & Doumenq, P. (2020)**. Biological Removal and Fate Assessment of Diclofenac Using *Bacillus subtilis* and *Brevibacillus laterosporus* Strains and Ecotoxicological Effects of Diclofenac and 4'-Hydroxy-diclofenac. Journal of Chemistry, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/9789420>
- 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.
- Hadj-Otmane, C. (2024)**. Synthèse des charbons à base d'un biomatériau local : Caractérisation et propriétés d'adsorption des colorants synthétiques en milieux aqueux. Thèse

Références bibliographiques

de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.

Hameed, B. H., & Rahman, A. A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of hazardous materials*, 160(2-3), 576-581. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>

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)

HSDB. (2012). «Hazardous Substances Data Bank» ;dernière modification le 10 décembre2012. En ligne : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> Base de données consulté le 4 juillet 2012.

Hughes SR, Kay P, Brown LE (2012). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environ. Sci. Technol.* 47, 661- 677.

Islam, M. A., Nazal, M. K., Sajid, M., and Suliman, M. A. (2024). Adsorptive removal of paracetamol from aqueous media: A review of adsorbent materials, adsorption mechanisms, advancements, and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 396, 123976. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.123976>

IWW (2014). Pharmaceuticals in the environment: Occurrence, effects, and options for action. Research project funded by the German Federal Environment Agency (UBA) within the Environmental Research Plan No. 371265408. <http://www.pharmaceuticals-in-the-environment.org>.

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>

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>

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>

Kermia, A.E.B., Fouial-Djebbar, D., Trari, M. (2016). Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) dis- charging in the coastal environment of Algiers. *Comp. Rendus Chim.* 19, 963-970.

Kimbi Yaah, V. B., Zbair, M., Botelho de Oliveira, S., and Ojala, S. (2021). Hydrochar-derived adsorbent for the removal of diclofenac from aqueous solution. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s41204-020-00099-5>

Kleywegt S., et al. (2011), Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada: Occurrence and treatment efficiency”. *Science of the Total Environment* 409.8 : 1481-1488.

Kümmerer, K. (2009). "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges." *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2354–2366.

Références bibliographiques

- Lach, J., and Szymonik, A., (2020).** Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions on commercial activated carbons. *Desalination and Water Treatment*, 186, 418-429. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25567>
- 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, 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Le service des données et études statistiques (SDES). (2023).** La pollution chimique des cours d'eau et des plans d'eau en France de 2000 à 2020.
- 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.
- 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, 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>
- Lounici, L., & Laredj, Othmane. (2017).** Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur des coquilles de noix et de cacahuètes activées par voie chimique. *Ecole Nationale Polytechnique d'Alger*.
- Madhav, S., Singh, P., Mishra, V., Ahmed, S., & Mishra, P. K. (2022).** Recent Trends in Wastewater Treatment. In *Recent Trends in Wastewater Treatment*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-99858-5>
- 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>
- 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*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158302>
- Miège C, Choubert JM, Ribeiro L, Eusèbe M, Coquery M (2009).** Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ Pollut*;157, 1721-6.
- Nam, S.-W., Jung, C., Li, H., Yu, M., Flora, J. R., Boateng, L. K., Her, N., Zoh, K.-D., and Yoon, Y. (2015).** Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. *Chemosphere*, 136, 20-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.061>
- 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>

Références bibliographiques

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>

Organisation mondiale de la Santé (OMS). (2025)

Oumabady, S., Selvaraj, P. S., Periasamy, K., Veeraswamy, D., Ramesh, P. T., Palanisami, T., and Ramasamy, S. P. (2022). Kinetic and isotherm insights of Diclofenac removal by sludge derived hydrochar. *Scientific Reports*, 12, 2184. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05943-z>

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>

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>

Rahman, S. Z., & Fahem, A. Z. (2019). Diclofenac Sensitivity to Vultures' Death and Environmental Pharmacology. *International Journal of Human and Health Sciences (IJHHS)*, 4(1), 19. <https://doi.org/10.31344/ijhhs.v4i1.115>

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>

Reddy, Y. S., Jose, T. J., Dinesh, B., Kumar, R. N., Kumar, P. S., and Kaviyarasu, K. (2025). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study of Direct Yellow 12 dye adsorption by biomass-derived porous graphitic activated carbon. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15, 6817-6833. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05464-x>

Redlich O, Peterson DL. (1959) A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem*, 63:1024–1026
Rivera A , (2012).« Evaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofène et diclofénac dans le milieu aquatique » ; master en sciences ; Gestion de l'environnement, université libre de Bruxelles.

Salomon, J.-N. (2003). Chapitre II. La pollution des sols et des eaux. In *Danger pollutions !*. Presses Universitaires de Bordeaux. <https://doi.org/10.4000/books.pub.1335>

Saouli, C., & Assabaa, R. (2017). physicochemical evaluation of industrial wastewater of (saidal) group located in the industrial zone palma of constantine (algeria). *preservation*, 10(4), 1439-1445. doi:10.7324/rjc.2017.1041821

Soudani, A. (2024). Etude de la rétention des métaux lourds par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des résidus agricoles, thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra.

Soulier C, Gabet V, LeMenach K, Pardon P, Esperanza M, Miège C et al. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques* .

Stackelberg EP., et al. (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes

Références bibliographiques

in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Science of the Total Environment* 377.2-3 : 255-272.

Stumm, W. and Morgan, J.J. (1966). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. A Wiley-interscience publication. (3rd ed). 0194-0287.

Sumpter, J. P. (2007). Environmental Effects of Human Pharmaceuticals. *Drug Information Journal*, 41, 143–147

Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, 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>

Treméa, R., Quesada, H. B., Bergamasco, R., and de Jesus Bassetti, F. (2021). Influence of important parameters on the adsorption of diclofenac sodium by an environmentally friendly eucalyptus wood biochar and optimization using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 230, 384-399. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27411>

Tünay, S., Köklü, R., and İmamoğlu, M. (2022). Removal of diclofenac, ciprofloxacin and sulfamethoxazole from wastewater using granular activated carbon from hazelnut shell: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 277, 155-168. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28971>

Velichkova, F.A. (2014) Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse de doctorat, université de Toulouse.

Viotti, P. V., Moreira, W. M., dos Santos, O. A. A., Bergamasco, R., Vieira, A. M. S., and Vieira, M. F. (2019). Diclofenac removal from water by adsorption on *Moringa oleifera* pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. *Journal of cleaner production*, 219, 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>

Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Res.* 41(18), 4017-4029

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>

Weber, W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.*89 (2), 31-60

Zeghioud, H., and Mouhamadou, S., (2023). Easy recovered magnetic bark biochar for methylene blue removal: preparation characterization and adsorption parameters study. *ChemistrySelect*, 8, e202302788. <https://doi.org/10.1002/slct.202302788>

<https://uae.fr/jetraitemoneau/zoom-sur-l-osmose-inverse/>

