

Mémoire de Master

Présenté par :

ZEMMOURA LYNDA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Préparation et caractérisation de matériaux adsorbants à base de déchets agricoles solides : application à l'adsorption de polluants organiques.

Soutenu le : 30/06/2025

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} BOUKEHIL	Chimie	Président
M ^{me} ISSADI	Chimie	Examineur
M ^{me} HAYOUN Bahdja	Chimie	Encadreur

2024-2025

Remerciements

Je tiens à remercier Dieu pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadrante : Mme Hayoun Bahdja pour ses conseils, son soutien et sa disponibilité tout au long de ce travail.

J'adresse tout mon respect et mes sincères remerciements aux membres du jury et le président qui ont accepté d'évaluer ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin durant mon parcours universitaire.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents,

A toute la famille et ceux qui me sont c'est chères,

A ma sœur AKILA,

A mes chers amis,

Avec qui j'ai partagé des moments uniques, des fous rires, des efforts, des révisions de dernière minute et des souvenirs inoubliables. Merci pour votre amitié sincère et votre présence constante, vous êtes une partie de cette réussite.

A toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Les figures	
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : APERCUS THEORIQUES

Introductions.....	3
Partie I : Pollution	
I.1. Pollution de l'environnement.....	4
I.2. Pollution de l'eau	4
I.3. Polluants.....	4
I.4. Types de polluants	5
I.4.1. Polluants inorganiques	5
I.4.2. Polluants organiques	5
I.4.2.1. Les composé pharmaceutique ou médicaments	5
I.4.2.1.a. Définition	5
I.4.2.1.b. Risques liés à l'utilisation des médicaments	6
I.4.2.2. Le Diclofénac sodique : Un Polluant Médicamenteux d'Intérêt Majeur	7
I.4.2.2.a. Définition et structure	7
I.4.2.2. b. Propriétés physico-chimiques	8
I.4.2.2. c. Utilisation, toxicité et impact environnemental	8
I.5. Technologies de traitement des eaux contaminé par des produit pharmaceutiques	9
I.5.1. Méthodes physiques.....	9
I.5.2. Méthodes chimiques	9
I.5.3. Méthodes biologiques	9
Partie II : Adsorption	
II.1. Définition.....	10
II.2. Types d'adsorption	10
II.2.1. Adsorption physique.....	10
II.2.2. Adsorption chimique	10
II.3. Facteurs influençant l'adsorption	11
II.3.1. Concentration de l'adsorbat.....	11
II.3.2. pH du milieu	11
II.3.3. Température du milieu.....	11

II.3.4. Temps du contact adsorbant-adsorbat.....	11
II.3.5.Masse de l'adsorbant	12
II.3.6. Nature et caractéristiques de l'adsorbant	12
II.4. Isothermes d'adsorption	12
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	13
II.5.1. Modèle isotherme de Langmuir.....	13
II.5.2. Modèle isothermes de Freundlich.....	14
II.5.3. Modèle isotherme de Temkin	15
II.6. Modèle cinétique d'adsorption.....	15
II.6.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	16
II.6.2.Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.....	16
II.6.3.Modèle de diffusion intraparticulaire	16
Partie III : Matériaux adsorbants	
III.1. Définition et caractéristiques.....	18
III.2. Différents types d'adsorbants.....	18
III.2.1. Principaux matériaux adsorbants	18
III.2.2. Adsorbants alternatifs.....	19
III.3. Valorisation des résidus et des matériaux adsorbants	19
III.4. Utilisation des déchets agricoles solides comme matériaux adsorbants	19
III.4.1. Naturel.....	19
III.4.2.Prétraité	19
III.4.3. Préparation du charbon actif.....	20
III.4.3.a. Pyrolyse	20
III.4.3.b. Activation.....	20
III.5. Adsorption sur des déchets agricole solides.....	21
III.5.1. Les coquilles des graines de tournesol	21
III.5.2. Les coques de glands.....	22

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II.1. Préparation des adsorbants	24
II.1.1. Préparation des adsorbants naturels à partir de coques de graines de tournesol et de glands	24
II.1.2. Prétraitement chimique des adsorbants par chauffage à reflux (préparation des adsorbants prétraités).....	25
II.2. Matériel et produits.....	27
II.2.1. Matériels utilisés.....	27

II.2.2. Les produits chimiques	27
II.3. Spectrophotométrie UV-VIS	28
II.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	28
II.5. Méthode de déplacements des liquides	29
II.6. pH du point de charge Zéro (pH pcz)	30
II.7. Courbes d'étalonnage	30
II.8. Protocole expérimental	31
II.9. Déterminer de la quantité de diclofénac adsorbées (qt) et le rendement d'adsorption R(%)	33
II.9.1. Quantité de diclofénac adsorbée q_t (mg/g)	33
II.9.2. Rendement d'adsorption du diclofénac (R %)... ..	34
II.10. Évaluation de la quantité d'ajustement des modèles par l'Erreur Relative Moyenne (ARE).....	34

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Etude de l'influence du traitement chimique des adsorbants sur les performances des d'adsorption du DC	35
III.2. Caractérisation des adsorbants CGT-H ₃ PO ₄ et CG-H ₃ PO ₄	37
III.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR).....	37
III.2.1. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-N.....	37
III.2.2. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-H ₃ PO ₄	39
III.2.3. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-H ₃ PO ₄	40
III.2.4. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-N	41
III.2.2. Autres caractéristiques physicochimiques.....	42
III.3. Études de L'effet des différents paramètres d'adsorption.....	43
III.3.1. Étude de l'influence de la masse des adsorbants sur l'adsorption du DC	43
III.3.2. Etude de l'influence de la concentration initiale et du temps de contact du DC	46
III.3.3. Etude de L'influence de pH de la solution	49
III.4. Études des isothermes d'adsorption	52
III.5. Étude de la cinétique d'adsorption	54
Conclusion.....	

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Définition
A	Absorbance ou densité optique
C	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g)
C₀	La concentration initiale (g/L)
C_t	La concentration au temps t (g/L)
C_e	Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/g)
q_{max}	Représente la capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g)
q_{ethéo}	Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)
q_{exp}	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg/g)
q_t	Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g)
t	Temps de contact (min)
K₁	Constante de vitesse du modèle pseudo-premier ordre (min)
K₂	Constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre (min)
K_d	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min)
K_L	Constante Langmuir caractéristique (L/g)
K_F	Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption
K_T	La constante de Temkin (L/mg)
B_T	Constante Temkin liée à la chaleur d'adsorption
R_L	Facteur de séparation Langmuir
I₀	Intensité du faisceau incident
I	Intensité du faisceau transmis
I/I₀	Transmittance de la solution
ε	Coefficient d'adsorption molaire
l	Epaisseur de la cuve
R²	Coefficient de corrélations
R%	Rendement
pH_i	pH initial
m	masse de l'adsorbant (g)
v	Volume de la solution (L)
n	Paramètre énergétique de Freundlich (affinité soluté / adsorbant)
R	Constante des gaz parfait (8,32 J/mol.K)
UV-Vis	Ultraviolet-visible

LISTE DES ABREVIATIONS

ΔpH	Variation de pH (pH final – pH initial)
λ_{\max}	La longueur d'onde maximum (nm)
ARE	Erreur Relative Moyenne
FTIR	Fourier transformée Infra rouge
CGT	Coquilles de Graines de Tournesol
CGT-N	Coquilles de Graines de Tournesol naturel
CG	Coques de Glands
CG-N	Coques de Glands Naturel
CGT-H₃PO₄	Coquilles de Graines de Tournesol traité par H ₃ PO ₄
CG-H₃PO₄	Coques de Glands traité par H ₃ PO ₄
DCS	Diclofénac Sodique

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Critères de distinction entre les adsorptions physique et chimique	11
Tableau II.1	Les résultats de λ_{\max} et l'équation des courbes d'étannolage	31
Tableau III.1	L'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR de l'adsorbant CGT-N	38
Tableau III.2	L'analyse de différentes bandes observées dans le spectre IR de l'adsorbant CGT-H ₃ PO ₄	39
Tableau III.3	L'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR de l'adsorbant CG-N	40
Tableau III.4	L'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR de l'adsorbant CG-H ₃ PO ₄	41
Tableau III.5	Les résultats de la méthode du déplacement des liquides et du PH au point de charge zéro (pH _{pcz})	42
Tableau III.6	Les valeurs des constantes des modèles des isothermes	52
Tableau III.7	Les valeurs des paramètres des différents modèles cinétiques et adsorbants (CGT-H ₃ PO ₄ et CG-H ₃ PO ₄)	55

LES LISTES DES FIGURES

Figure	Titre	page
FigureI.1	Schéma du devenir des médicaments, de leur administration à leur rejet dans l'environnement.	7
FigureI.2	Structure chimique du diclofénac	8
FigureI.3	Phénomènes de l'adsorption	10
FigureI.4	Classe d'isotherme d'après Giles	13
FigureI.5	Les coquilles des graines de tournesol	22
FigureI.6	Les coques de glands	23
Figure II.1	Schéma représentation les différentes étapes de préparation des adsorbants	26
Figure III.1	L'évolution de la quantité du DC adsorbée par les différents adsorbants traités et naturel	35
Figure III.2	L'évolution du rendement d'adsorption du DC par les différents adsorbants traités et naturel	36
Figure III.3	Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-N	37
Figure III.4	Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-H3PO4	39
Figure III.5	Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-N	40
Figure III.6	Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-H3PO4	41
Figure III.7	L'évolution de la quantité adsorbée du DC en fonction du temps pour les différentes masses de l'adsorbant CG-H3PO4	44
Figure III.8	L'évolution de la quantité adsorbée du DC en fonction du temps pour les différentes masses de l'adsorbant CGT-H3PO4	44
Figure III.9	L'évolution du rendement d'adsorption du DC en fonction du temps pour les différents adsorbants CG-H3PO4	45
Figure III.10	L'évolution du rendement d'adsorption du DC en fonction du temps pour les différentes masses de l'adsorbant CGT-H3PO4	45
Figure III.11	Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps à différentes concentrations de DC pour l'adsorbant CG-H3PO4	46
Figure III.12	Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps à différentes concentrations initiales de DC pour l'adsorbant CGT-H3PO4	47
Figure III.13	Evolution rendement d'adsorption en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales pour l'adsorbant CG-H3PO4	48
Figure III.14	Evolution rendement d'adsorption en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales pour l'adsorbant CGT-H3PO4	48
Figure III.15	Evolution de la quantité d'adsorption en fonction du pH de la solution adsorbant CG-H3PO4	49
Figure III.16	Evolution de la quantité d'adsorption en fonction du pH de la solution adsorbant CGT-H3PO4	50
Figure III.17	Evolution de rendement d'adsorption en fonction du pH de la solution adsorbant CG-H3PO4	50
Figure III.18	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de pH de la solution adsorbant CGT-H3PO4	51

LES LISTES DES FIGURES

Figure III.19	Comparaisons des trois modèles d'isotherme d'adsorption du diclofénac sur l'adsorbant CG-H3PO4 avec celui obtenu expérimentalement	53
Figure III.20	Comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du diclofénac sur l'adsorbant CGT-H3PO4 avec celui obtenue expérimentalement	53
Figure III.21	Représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire de l'adsorbant CGT-H3PO4	56
Figure III.22	Représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire de l'adsorbant CG-H3PO4	56

L'augmentation rapide de la population mondiale, combinée à l'expansion de l'industrie pharmaceutique, a conduit à une contamination croissante des ressources en eau par divers micropolluants organiques. Parmi eux, les résidus pharmaceutiques, tels que le diclofénac — un anti-inflammatoire non stéroïdien couramment utilisé — retiennent une attention particulière en raison de leur persistance dans l'environnement et de leurs effets toxiques sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine [1].

Le diclofénac est fréquemment détecté dans les effluents urbains et industriels, ainsi que dans les eaux de surface et souterraines, y compris après traitement. Sa faible biodégradabilité et sa structure chimique stable favorisent son accumulation dans les organismes aquatiques, entraînant notamment des atteintes rénales et hépatiques chez certaines espèces [2]. Ces constats soulignent la nécessité de développer des procédés de traitement efficaces pour éliminer ces polluants à faibles concentrations.

Face aux limites des méthodes conventionnelles (coagulation, oxydation, filtration), l'adsorption s'est imposée comme une technique efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour l'élimination des composés organiques [3]. Le charbon actif, bien que performant, reste coûteux, ce qui a motivé la recherche de matériaux adsorbants alternatifs issus de ressources renouvelables, notamment les déchets agricoles solides [4].

La valorisation des résidus lignocellulosiques d'origine agricole comme sources d'adsorbants présente un double intérêt : elle permet de réduire la pollution liée à l'accumulation de ces déchets tout en constituant une alternative économique au charbon actif. Riches en cellulose, hémicellulose et lignine, ces biomatériaux possèdent une forte réactivité chimique et, après activation thermique ou chimique, développent une porosité favorable à l'adsorption [5].

Dans notre travail, nous avons choisi les coques de glands et les coquilles de graines de tournesol comme des matières premières pour la préparation des adsorbants. En outre, les deux matériaux apparaissent comme des matières premières abondantes, biodégradables et peu exploitées, notamment dans les régions du bassin méditerranéen. Leur structure lignocellulosique et leur composition chimique en font des candidats prometteurs pour la production d'adsorbants à faible coût [6]. Un traitement à l'acide phosphorique permet, par exemple, d'augmenter leur surface spécifique, de modifier leurs groupes fonctionnels et d'améliorer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des composés organiques.

Ce travail a pour objectif de préparer, caractériser et évaluer l'efficacité de deux adsorbants élaborés à partir de coques de glands (CG) et de coquilles de graines de tournesol (CGT), traités chimiquement, pour l'élimination du diclofénac en solution aqueuse. Cela contribuera à réduire l'impact environnemental lié aux rejets importants d'eaux usées industrielles.

Au cours de cette étude, nous avons suivi une démarche structurée en plusieurs étapes.

- La première partie a été consacrée à une revue bibliographique portant sur les micropolluants pharmaceutiques, notamment le diclofénac, ainsi que sur les procédés d'élimination des polluants organiques, avec un accent particulier sur la technique d'adsorption et les matériaux adsorbants, qu'ils soient conventionnels (comme le charbon actif) ou alternatifs issus de biomasses lignocellulosiques tel que les coques de glands et les coquilles des graines de tournesol.
- Dans la seconde partie, nous avons présenté la méthode de préparation des adsorbants, les techniques de caractérisation et d'analyse, ainsi que la procédure expérimentale suivie pour l'étude de l'adsorption
- Dans la troisième partie, nous avons présenté l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Cela inclut la caractérisation physico-chimique des adsorbants élaborés à partir de coques de glands (CG) et de coquilles de graines de tournesol (CGT), l'étude des performances d'adsorption du diclofénac en solution aqueuse, ainsi que la modélisation des isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin), l'étude de la cinétique (modèle du pseudo-premier ordre, modèle du pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire)
- L'étude s'achève par une conclusion synthétisant les principaux résultats et perspectives de ce travail.

Introduction

Ce chapitre propose un cadre théorique général permettant de situer le présent travail dans son contexte scientifique et environnemental. Il est structuré en trois parties complémentaires.

- ✓ La première est consacrée à la problématique de la pollution, notamment celle de l'eau, avec une attention particulière portée aux différentes catégories de polluants, en soulignant l'impact croissant des composés pharmaceutiques, tels que le diclofénac, sur les écosystèmes aquatiques.
- ✓ La deuxième partie présente la définition et les principes généraux de l'adsorption, en tant que procédé de dépollution physico-chimique particulièrement efficace et largement étudié.
- ✓ Enfin, la troisième partie s'intéresse aux matériaux adsorbants, en mettant l'accent sur les matériaux d'origine lignocellulosique, issus de déchets agricoles, pour leur potentiel dans le traitement des eaux contaminées.

Partie I : pollution

I.1. Pollution de l'environnement

La pollution se définit comme la dégradation d'un milieu naturel résultant de l'introduction de substances extérieures, qu'elles soient émises de manière directe ou indirecte. Ces substances, appelées polluants, peuvent entraîner des effets durables et souvent irréversibles sur la santé humaine. Lorsqu'un écosystème n'est plus en capacité d'éliminer naturellement ces polluants, ses mécanismes d'autorégulation sont perturbés, compromettant l'équilibre écologique et affectant à la fois les environnements terrestres et aquatiques [7,8].

La pollution peut se manifester sous différentes formes, parmi lesquelles les plus courantes sont la pollution de l'eau, de l'air et du sol. Chacune de ces formes présente des impacts spécifiques sur les écosystèmes et sur la santé humaine. En outre, la pollution de l'eau occupe une place particulièrement préoccupante en raison de ses effets directs sur la santé humaine, les écosystèmes et les ressources naturelles.

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau correspond à toute modification des propriétés naturelles de l'eau qu'elles soient physiques ou chimiques ou biologique, par l'ajout de matières solides en suspension ou de substances dissoutes. Ce déséquilibre rend l'eau impropre à la consommation humaine, à l'usage industriel ou toute autres réutilisations.

En outre, la pollution de l'eau est étroitement liée à la présence de polluants, qui sont les principaux agents responsables. Ces polluants, qu'ils soient d'origine industrielle, agricole ou domestique, modifient la composition naturelle de l'eau et altèrent sa qualité. Ils peuvent se présenter sous forme de substances chimiques toxiques, de matières organiques, de métaux lourds ou de micro-organismes pathogènes, compromettant ainsi les écosystèmes aquatiques et la santé humaine [7,8].

I.3. Polluants

Il existe de nombreux polluants d'origine minérale et organique, ces polluants, souvent présentes en mélange, peuvent interagir entre eux, ce qui accentue leur toxicité. D'après l'Organisation mondiale la santé(OMS), la pollution de l'eau représente une des principales causes des maladies touchant la population mondiale. Le problème est encore plus sérieux

avec les rejets industriels qui libèrent dans l'environnement des quantités énorme de divers types de polluants, souvent difficiles à dégrader qui sont particulièrement toxiques [9].

I.4.Types de polluants

Ils existent deux types de polluants, à savoir, les polluants organiques et inorganiques.

I.4.1. Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques regroupent principalement des substances minérales telles que les métaux lourds : le plomb, le cuivre, l'arsenic, le nickel, le zinc, le cobalt et le manganèse, les nitrates, les phosphates, les sels dissous ainsi que divers oxydes et acides. Ces composés, généralement issus des activités industrielles, agricoles ou urbaines, sont responsables d'effets toxiques durables sur les écosystèmes. En outre, ces polluants présentent un danger significatif pour la santé humaine [9].

I.4.2.Polluants organiques

Les polluants organiques constituent une catégorie à la fois variée et potentiellement dangereuse. Parmi eux, certaines substances telles que les composés pharmaceutiques, les composés phénoliques, les hydrocarbures, les colorants et les pesticides sont bien connues pour leurs effets cancérogènes ou mutagènes, rendant leur élimination impérative. Par ailleurs, les matières organiques peuvent entraîner une augmentation de la turbidité de l'eau ainsi qu'une diminution de la concentration en oxygène dissous, altérant ainsi la qualité des milieux aquatiques. Ces perturbations environnementales exercent un impact significatif sur les écosystèmes, les effets des polluants variant considérablement selon leur nature [9]. Parmi les polluants organiques, les composés pharmaceutiques occupent une place prépondérante.

I.4.2.1. Les composé pharmaceutique ou médicaments

I.4.2.1.a. Définition

Les médicaments sont classés dans la catégorie des PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products), un terme qui désigne l'ensemble des substances utilisées à des fins thérapeutiques, cosmétiques ou vétérinaires. Cette classification englobe à la fois les produits destinés aux soins humains, les articles d'hygiène corporelle, ainsi que ceux employés en agro-industrie pour améliorer la santé ou favoriser la croissance des animaux d'élevage.

Un médicament se définit comme toute substance ou combinaison de substances ayant des propriétés curatives, préventives, ou diagnostiques chez l'être humain ou l'animal, agissant

par voie pharmacologique, immunologique ou métabolique. On distingue les médicaments selon leur usage, leur composition ou leur statut réglementaire. Ils sont constitués de principes actifs, aux effets thérapeutiques prouvés, et d'excipients, dépourvus d'activité pharmacologique [10].

I.4.2.1.b. Risques liés à l'utilisation des médicaments

Les médicaments, en tant que substances biologiquement actives, sont largement utilisés pour le traitement et la prévention des maladies humaines et animales. Bien que leurs mécanismes d'action soient bien maîtrisés chez l'homme, leur comportement dans l'environnement reste encore mal connu. Leur présence dans les milieux naturels soulève des préoccupations écotoxicologiques, notamment en raison de leur interaction avec des cibles biologiques non intentionnelles.

La diversité des médicaments en termes de structures chimiques, propriétés physicochimiques et pharmacologiques complique leur suivi environnemental. Une fois rejetés dans l'environnement, leur devenir dépend de plusieurs processus tels que la biodégradation, la transformation métabolique et la distribution entre les compartiments environnementaux (air, eau, sol).

En solution, ces substances peuvent modifier les caractéristiques physicochimiques de l'eau, altérer les écosystèmes aquatiques, affecter la faune et la flore, et perturber le fonctionnement des stations d'épuration (STEP) en détruisant les microorganismes épurateurs. Lors de la métabolisation, les médicaments produisent des métabolites souvent plus hydrophiles que les composés parentaux, mais tout aussi persistants. Ces composés peuvent échapper aux traitements conventionnels et atteindre les milieux récepteurs, posant un risque pour les organismes aquatiques.

Parmi les substances les plus préoccupantes figurent les perturbateurs endocriniens, tels que les hormones sexuelles (par exemple, l'œstradiol), capables d'altérer les caractéristiques sexuelles de la faune aquatique à de très faibles concentrations, ainsi que les anticancéreux et les antibiotiques, qui constituent des menaces majeures pour la santé publique et les écosystèmes. Les anti-inflammatoires, bien que moins médiatisés, suscitent également une inquiétude croissante en raison de leurs effets écotoxiques avérés sur les organismes aquatiques [10, 11].

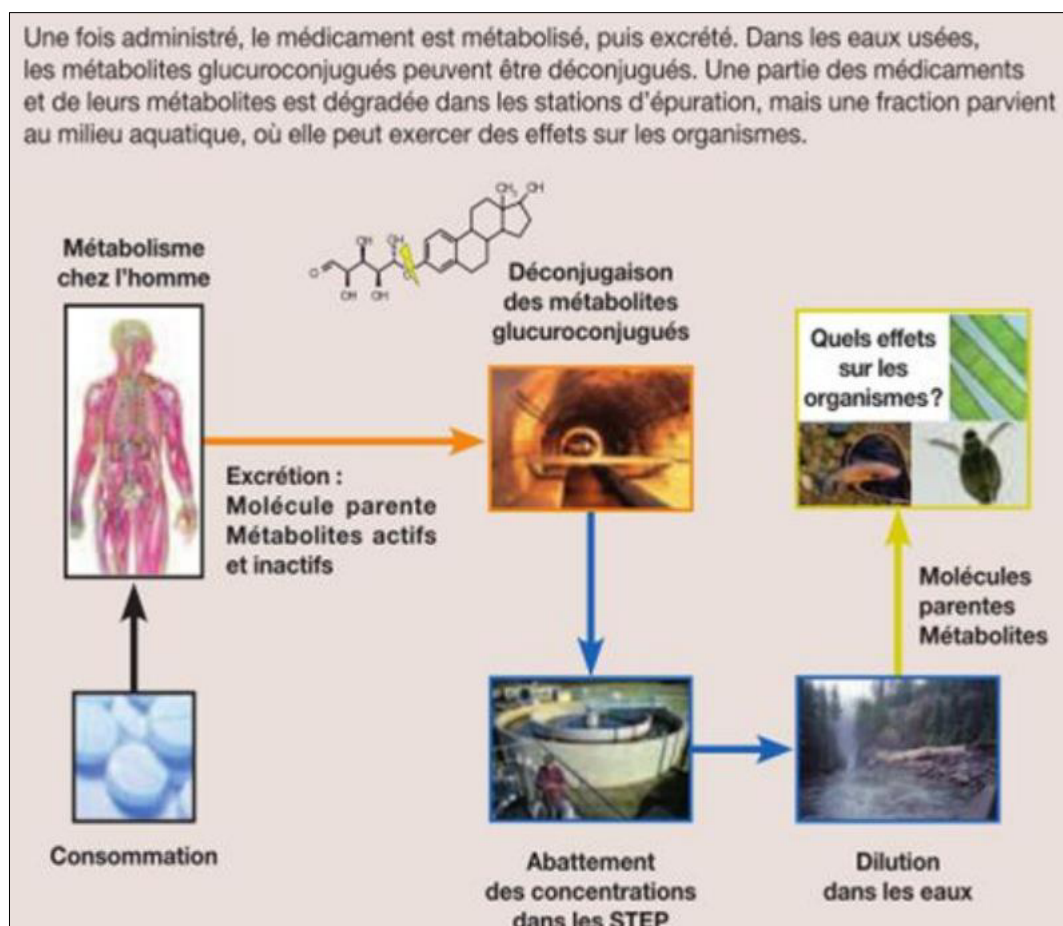


Figure I.1 : Schéma du devenir des médicaments, de leur administration à leur rejet dans l'environnement [10].

I.4.2.2. Le Diclofénac sodique : Un Polluant Médicamenteux d'Intérêt Majeur

I.4.2.2.a. Définition et structure

Le diclofénac (DC) est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) largement utilisé à l'échelle mondiale en médecine humaine pour le traitement de la douleur, de l'inflammation et de diverses affections rhumatismales. Il est généralement commercialisé sous forme de sels. Ce composé possède des propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires, et présente également un effet inhibiteur transitoire sur l'agrégation plaquettaire [12].

Structure chimique

Nomenclature : [2-[(2,6-dichlorophényl) amino] phényle] acétate de Sodium,

Formule brute : $C_{14}H_{11}Cl_2NaO_2$,

Poids moléculaire : $318,129 \text{ g mol}^{-1}$.

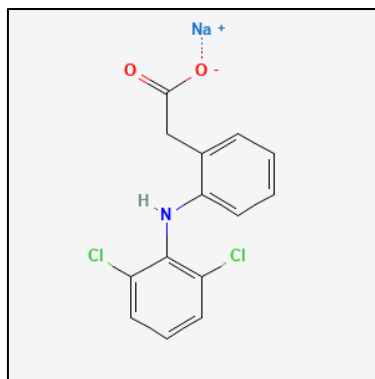


Figure I. 2 : Structure chimique du diclofénac sodique.

I.4.2.2.b. Propriétés physico-chimiques

- ✓ Solubilité : Faiblement soluble dans l'eau ; plus soluble dans les solvants organiques,
- ✓ pKa : $4,0 \pm 0,2$ à 25 °C dans l'eau (acide faible),
- ✓ Stabilité : Stable à température ambiante, mais susceptible de photodégradation,
- ✓ T° de fusion : 280-285 °C,
- ✓ L'absorption maximale dans UV/Vis 276 ± 3 nm.

I.4.2.2.c. Utilisation, toxicité et impact environnemental

Le diclofénac est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) largement utilisé en médecine humaine pour traiter les douleurs inflammatoires chroniques (arthrose, polyarthrite, dysménorrhée, affections ORL, douleurs postopératoires ou cancéreuses), administré par voie orale, cutanée, rectale ou injectable. Commercialisé sous divers noms dans le monde, il est aussi utilisé en médecine vétérinaire, bien que son usage sur le bétail ait été interdit dans plusieurs pays d'Asie du Sud après avoir causé la quasi-extinction des vautours, suite à une insuffisance rénale aiguë due à l'ingestion de carcasses contaminées.

Sur le plan sanitaire, le diclofénac est associé à des effets secondaires graves, notamment un risque cardiovasculaire accru (thromboses, AVC) et des hémorragies digestives, particulièrement en cas d'utilisation prolongée ou à fortes doses. Pour cette raison, son usage est strictement encadré chez les patients à risque.

En tant que polluant, le diclofénac est fréquemment détecté dans les effluents urbains, les eaux de surface et souterraines, en raison de sa faible biodégradabilité et de sa résistance aux procédés classiques de traitement des eaux usées. Il est considéré comme un polluant

émergent persistant, capable de se transformer en métabolites plus toxiques que la molécule initiale. Plusieurs études ont mis en évidence sa toxicité aiguë sur les poissons, les invertébrés aquatiques et les oiseaux, provoquant des altérations biochimiques, tissulaires, et des perturbations des écosystèmes aquatiques même à très faibles concentrations.

Face à ces enjeux, l'élimination du diclofénac dans les eaux usées devient une priorité. Des procédés de traitement classique et avancés sont indispensables pour limiter son impact sur l'environnement et la santé publique [12, 13].

I.5. Technologies de traitement des eaux contaminé par des produit pharmaceutiques

Les médicaments rejetés dans l'environnement, notamment dans les milieux aquatiques, sont difficilement éliminés par les stations d'épuration classiques, qui ne sont pas conçues pour traiter ces polluants. A cet effet, différentes méthodes physique, chimique et biologie ont été appliqué pour traités ces effluent, à savoir [14] :

I.5.1. Méthodes physiques

- ✓ Adsorption,
- ✓ Filtration membranaire,
- ✓ Echange d'ions,
- ✓ Coagulation-floculation.

I.5.2. Méthodes chimiques

- ✓ Réactif fenton,
- ✓ Oxydation-photocatalytique,
- ✓ Ozonation,
- ✓ Oxydation-électrochimique,
- ✓ Précipitation chimique.

I.5.3. Méthodes biologiques

- ✓ Dégradation aérobie,
- ✓ Dégradation anaérobie,
- ✓ Processus microbien.

Partie II: Adsorption

II.1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui se produit en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. La première phase fluide (liquide ou gaz) appelé l'adsorbat vient se fixe sur la surface d'une solide (deuxième phase) appelé l'adsorbant, Tous les constituants d'un mélange n'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions [7].

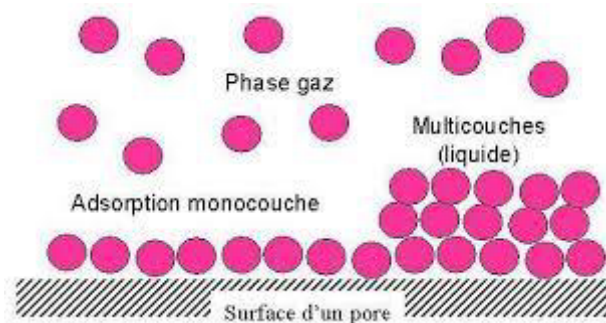


Figure I.3 : phénomènes de l'adsorption.

II.2.Types d'adsorption

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption:

II.2.1.Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un processus résultant des forces d'interactions de van der Waal avec une énergie faible ; ce qui permet de fixer l'adsorbat sur la surface elle est parfaitement réversible ; rapide et peu spécifique. Ce type d'adsorption permet se produire en monocouche ou en multicouche. Elle est limitée la diffusion et se produit généralement à des basses températures [15].

II.2.2.Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui résulte d'une interaction chimique par la formation d'une liaison chimique entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant ; avec une énergie plus élevée. Elle est irréversible et lente ; se produit généralement à haute température .et elle est soumise à un phénomène de saturation, étant de nature mono-moléculaire [15].

Tableau I.1: Critères de distinction entre les adsorptions physique et chimique.

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Entre 5 et 40 KJ/mol	Supérieure à 40 KJ/mol
Nature	Van der Waals	Ionique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

II.3. Facteurs influençant l'adsorption

Les principaux paramètres influençant le phénomène d'adsorption sont:

II.3.1. Concentration de l'adsorbât

La concentration initiale joue un rôle essentiel dans l'efficacité du traitement des eaux par l'adsorption, elle influence la quantité le nombre de sites actifs disponible sur l'adsorbant. En général plus la concentration varie, plus on observe une relation inverse entre la capacité d'adsorption à cause des forces motrices et de la résistance en transfert de masse [15, 16, 17].

II.3.2. pH du milieu

Il s'agit d'un facteur essentiel qui influence à la fois la structure de l'adsorbât, son état d'ionisation, ainsi que les propriétés de surface de l'adsorbant [15, 16, 17].

II.3.3. Température du milieu

C'est un facteur qui influence le processus d'adsorption en modifiant les propriétés des matériaux et en facilitant le transfert des polluants vers la surface de l'adsorbant [15, 16, 17].

II.3.4. Temps du contact adsorbant-adsorbât

L'étude de ce paramètre joue un rôle clé dans la détermination de la capacité d'adsorption maximale et permet de mieux comprendre les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbât [15, 16, 17].

II.3.5. Masse de l'adsorbant

Ce paramètre est important, car l'augmentation de la masse d'adsorbant fournit un plus grand nombre de sites actifs, ce qui améliore l'adsorption globale des polluants. En revanche, la capacité d'adsorption spécifique, exprimée par unité de masse d'adsorbant, tend à diminuer en raison de la possible saturation ou du recouvrement partiel des sites actifs [15, 16, 17].

II.3.6. Nature et caractéristiques de l'adsorbant

De manière générale, les solides de nature polaire, tels que l'alumine ou le silice-gel, présentent une affinité préférentielle pour l'adsorption de composés polaires. À l'inverse, les solides de nature non polaire, comme le charbon actif, adsorbent plus efficacement les substances non polaires. En outre, l'adsorption étant un phénomène de surface, elle dépend étroitement des propriétés de la surface externe de l'adsorbant telles que la surface spécifique, la taille des particules, la porosité, la nature des groupes fonctionnels présents et la charge superficielle [16].

II.4. Isothermes d'adsorption

L'allure d'une isotherme d'adsorption dépend fortement du couple adsorbât-adsorbant étudié. Selon la classification de Giles et al, quatre types principaux d'isothermes peuvent être distingués [18]. Les isothermes de type S, observées lorsque le soluté se fixe au solide via un seul groupement fonctionnel ;

- i. Les isothermes de type L, ou isothermes de Langmuir, caractéristiques d'une faible adsorption du solvant et d'une disposition en couches planes des molécules adsorbées ;
- ii. Les isothermes de type H, traduisant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbât, généralement liée à une chimisorption ;
- iii. Les isothermes de type C, linéaires, indiquant une compétition directe entre le solvant et le soluté pour les sites d'adsorption.

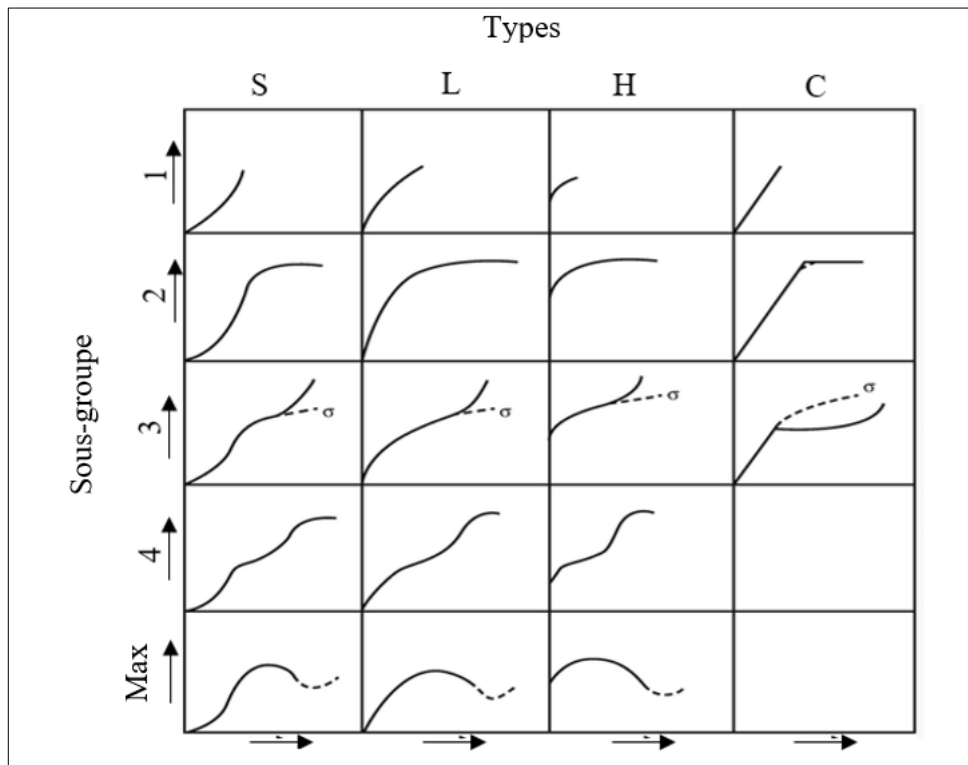


Figure I.4: Classe d'isothermes d'après Giles [19].

II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les performances d'un système adsorbât/adsorbant sont généralement évaluées à l'aide de modèles d'isothermes d'adsorption, théoriques ou empiriques, qui décrivent la relation entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et sa concentration en solution, à température constante. Une isotherme d'adsorption traduit ainsi la capacité de rétention de l'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre du soluté (C_e).

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption, les plus connus et utilisés sont :

II.5.1. Modèle isotherme de Langmuir

Ce modèle suppose que l'adsorbant a une surface homogène et chaque site d'adsorption fixe une seule molécule d'adsorbat, ce qui conduit à la formation monocouche la surface de l'adsorbant [20].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

La forme linéaire d'isotherme de Langmuir comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2)$$

Avec :

- q_e : est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q_m : est la quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g)
- C_e : est la concentration de la solution à l'équilibre (mg/l).
- K_L : est la constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Le facteur de séparation (ou paramètre d'équilibre), noté R_L , est une caractéristique de l'isotherme de Langmuir, s'agit d'un paramètre sans dimension qui permet d'évaluer la nature de l'adsorption selon la concentration initiale du soluté.

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

Selon ce dernier l'équilibre est dit :

- Favorable : $0 < R_L < 1$
- Défavorable : $R_L > 1$
- Linéaire : $R_L = 1$
- Irréversible : $R_L = 0$

II.5.2. Modèle isotherme de Freundlich

Développé en 1906 ; représenté une adsorption réversible sur une surface hétérogène, impliquant plusieurs couches et une variation des affinités entre le polluant et le matériau [7].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

La forme linéaire d'isotherme de Freundlich exprimé comme suit :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4)$$

Avec :

- K_F : est la constante d'adsorption de Freundlich reliée a la capacité d'adsorption ((mg/g) (L/g)ⁿ).
- $1/n$: est le facteur d'hétérogénéité, il représente l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption.

II.5.3. Modèle isotherme de Temkin

Décrit une chaleur d'adsorption diminue de façon linéaire avec la couverture de surface, en prenant en compte les interactions entre le matériau adsorbant et les molécules adsorbées ; tout en supposant une énergie de liaison uniforme sur la surface [22].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (5)$$

La forme linéaire d'isotherme de Temkin exprimée comme suit :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (6)$$

Avec :

- T : la température absolue (°K).
- K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g).
- B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

R : la constante des gaz parfaits (8.31 J/mol K).

II.6. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption joue un rôle fondamental dans l'évaluation des performances d'un adsorbant. Elle permet de déterminer la vitesse à laquelle un polluant est adsorbé par le matériau, de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption, ainsi que de calculer des paramètres clés tels que la vitesse d'adsorption, les coefficients de diffusion et les constantes de transfert de masse [17]. À l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique peut être modélisée à l'aide de divers modèles, parmi lesquels les plus couramment utilisés sont :

II.6.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

L'équation différentielle de Lagergren (1898) qui régit la cinétique d'adsorption du premier ordre est la plus utilisée est la suivante [23]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

La forme intégrée de cette équation est donnée comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

Avec :

- q_e : les quantités de soluté adsorbées à l'instant (mg/g).
- q_t : les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre (mg/g).
- k_1 : la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (1/min).

II.6.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre est de la forme suivante [24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Sa forme linéarisée est comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

Avec :

K_2 est la constante de la vitesse de pseudo second ordre (g/mg.min).

II.6.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

L'adsorption d'un soluté sur la surface d'un adsorbant se déroule en trois étapes principales [28]. La première étape, la diffusion externe du soluté, consiste en la traversée par les molécules de soluté des couches limites entourant les grains d'adsorbant avant d'atteindre la surface de celui-ci.

- ✓ La deuxième étape, la diffusion interne dans la structure poreuse, implique le déplacement du soluté à travers les pores de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de

concentration ; cette étape est généralement la plus lente et constitue la phase limitante de la cinétique d'adsorption.

- ✓ La troisième étape, l'adsorption proprement dite, se déroule rapidement, en particulier dans le cas de l'adsorption physique, et n'est pas limitante dans le processus global.

Toutefois, les modèles classiques ne parviennent pas à décrire de manière adéquate le mécanisme de diffusion. Pour y remédier, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intraparticulaire, exprimé par la fonction suivante [26].

$$q_t = k_{WM}\sqrt{t} + c \quad (11)$$

Avec :

- K_{WM} : la constante de la diffusion intraparticulaire en $(\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2})$.
- C : la constante liée à l'épaisseur de la couche limite en (mg/g) .
- t : temps en (min) .

Partie III : Matériaux adsorbants

III.1. Définition et caractéristiques

Les matériaux adsorbants sont des solides poreux capables de retenir des molécules ou des ions à leur surface par un processus physique ou chimique. Ils sont caractérisés par leur surface spécifique, qui est un paramètre clé définissant le rapport entre la surface disponible pour l'adsorption et la masse ou le volume du matériau [16, 15].

La surface totale de l'adsorbant est composée :

- ✓ Surface externe (visible).
- ✓ La surface interne (à l'intérieur pore).

Et chaque adsorbant a ses propres caractéristiques [16, 15] :

- ✓ La taille,
- ✓ Leur forme,
- ✓ Leur répartition dans le matériau.

Selon l'IUFAC ; les pores sont classés en cinq groupes selon leur diamètre :

- ✓ Ultra-micropores : moins de 0.7 nm,
- ✓ Super-micropores : entre 0.7 et 2 nm,
- ✓ Micropores : moins de 2 nm,
- ✓ Mésopores : entre 2 et 50 nm,
- ✓ Macropores : plus de 50 nm

III.2. Différents types d'adsorbants

III.2.1. Principaux matériaux adsorbants

Pour qu'un adsorbant soit considéré comme efficace, il doit répondre à plusieurs critères de performance : une capacité d'adsorption élevée, une facilité de régénération et une bonne sélectivité. Parmi les matériaux les plus couramment utilisés comme adsorbants, on distingue cinq grandes catégories d'adsorbants industriels : les charbons actifs, les zéolithes, les argiles, les gels de silice et les alumines actives [17].

III.2.2. Adsorbants alternatifs

De nombreux matériaux peuvent être considérés comme des adsorbants alternatifs au charbon actif. Il s'agit de matériaux naturels (tels que la chitine, le chitosane...etc.), synthétiques (comme les MOFs, COFs, et polymères), ou encore de déchets et résidus. Ces matériaux suscitent un intérêt croissant en raison de leur faible coût et de leur origine, souvent liée à la valorisation des déchets [16].

III.3. Valorisation des résidus et des matériaux adsorbants

Certains déchets peuvent être transformés en matériaux adsorbants capables de retenir les polluants présents dans l'eau. Cette réutilisation présente double avantage : elle permet non seulement de traiter les eaux contaminées, mais aussi de protéger l'environnement en offrant une seconde vie à ces résidus. Ce processus est désigné sous le terme de valorisation des déchets, qui consiste à transformer des matériaux inutiles ou polluants en ressources utiles, contribuant ainsi à la réduction des déchets et à la préservation des ressources naturelles [15, 17, 27].

III.4. Utilisation des déchets agricoles solides comme matériaux adsorbants

Bien que les déchets agricoles solides en particulier les résidus lignocellulosique, soient généralement considérés comme ayant une faible valeur économique, leur élimination représente un enjeu majeur [31], et ils sont utilisés dans divers états :

III.4.1. Naturel

Les déchets agricoles, en particulier les matériaux lignocellulosique, sont souvent utilisés dans leur forme naturelle comme adsorbants efficaces pour éliminer différents types de polluants dans le traitement de l'eau [16].

III.4.2. Prétraité

Les déchets agricoles bruts présentent souvent une faible capacité d'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Afin d'améliorer cette propriété, ces matériaux subissent généralement des prétraitements, principalement d'ordre chimique. L'utilisation d'agents tels que des acides ou des bases est courante, en raison de leur simplicité d'application, de leur efficacité, de leur faible coût, ainsi que de leur capacité à modifier la structure et la surface des matériaux. Ces modifications améliorent considérablement leur performance en adsorption, rendant ces déchets plus efficaces pour la capture des polluants [16].

III.4.3. Préparation du charbon actif

La préparation du charbon actif peut s'effectuer selon plusieurs étapes et différentes méthodes, notamment :

III.4.3.a. Pyrolyse

Il s'agit d'un procédé thermique qui consiste à chauffer un matériau organique à une température élevée, généralement comprise entre 500 et 1000 °C, en l'absence d'oxygène ou dans une atmosphère inerte. Ce traitement permet la décomposition thermique du matériau, conduisant à la formation d'un résidu carboné tout en libérant des composés volatils sous forme liquide (huiles pyrolytiques) et gazeuse. La pyrolyse engendre une microporosité initiale relativement rudimentaire, qui pourra être davantage développée au cours de l'étape d'activation ultérieure [25].

III.4.3.b. Activation

Le processus d'activation vise à accroître la porosité du matériau en développant les pores formés lors de la carbonisation. Il permet d'augmenter le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption en éliminant les fractions carbonées amorphes et en exposant les feuillets aromatiques, facilitant ainsi leur interaction avec les agents d'activation. Ce traitement contribue également à l'élargissement des pores générés au cours de la pyrolyse. L'activation peut être classée en deux grandes catégories : l'activation physique et l'activation chimique [25].

Activation physique

L'activation physique consiste à traiter un matériau carboné à haute température (généralement entre 650 et 1000 °C), en présence d'un agent oxydant tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO₂), l'air ou l'oxygène, dans une atmosphère inerte. Ce traitement entraîne une combustion partielle des couches de carbone, favorisant ainsi le développement de la microporosité et l'augmentation de la surface spécifique du matériau. Bien que la réaction soit relativement rapide, elle peut limiter la diffusion du gaz activateur à l'intérieur de la matrice solide. Néanmoins, à des températures suffisamment élevées, ce procédé permet la formation d'une porosité plus homogène. Par exemple, l'utilisation du CO₂ comme agent activateur favorise principalement la génération de micropores [25].

Activation chimique

L'activation chimique est une méthode de production du charbon actif qui consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agents chimiques à caractère oxydant ou déshydratant. À la suite de cette imprégnation, le matériau subit une réorganisation structurale lors d'un traitement thermique réalisé entre 400 et 800 °C, sous atmosphère inerte. À l'issue du processus, le matériau est lavé puis séché, ce qui permet d'obtenir du charbon actif en une seule étape. Parmi les agents chimiques les plus couramment utilisés figurent les différents acides, les différentes bases, les sels d'acides (comme le chlorure de zinc) ainsi que les carbonates de métaux alcalins. L'augmentation du diamètre des pores dépend fortement du taux d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus la taille des pores formés est importante [25].

III.5. Adsorption sur des déchets agricole solides

Selon la définition de King (1981), les procédés de séparation visent à transformer un mélange en plusieurs flux distincts de composition différente, par l'action d'agents de séparation pouvant être de nature matérielle, énergétique, ou les deux à la fois. Dans le cas spécifique de l'adsorption, l'adsorbant constitue l'agent de séparation principal, jouant un rôle fondamental dans l'efficacité du procédé. Le choix de l'adsorbant repose sur plusieurs critères, notamment sa capacité d'adsorption, sa régénéralité, sa stabilité chimique, ainsi que sa compatibilité avec les conditions opératoires du système. Ces dernières années, un intérêt croissant a été porté à l'utilisation de matériaux adsorbants d'origine agricole, en particulier ceux issus de déchets lignocellulosiques, en raison de leur abondance, de leur faible coût, de leur biodégradabilité et de leur structure poreuse naturellement adaptée à l'adsorption. De nombreuses études ont démontré leur efficacité dans l'élimination de divers polluants présents dans les eaux usées, positionnant ces biomatériaux comme une alternative durable et économiquement viable aux adsorbants conventionnels [16, 27, 28]. Dans le cadre de notre étude, nous avons sélectionné deux déchets agricoles lignocellulosiques largement disponibles dans notre région, à savoir les coquilles de graines de tournesol et les coques de glands.

III.5.1. Les coquilles des graines de tournesol

Les graines de tournesol, classées botaniquement comme des akènes, sont composées de deux parties principales : l'amande (partie interne comestible) et la coque (enveloppe externe). Cette dernière représente environ 20 à 40 % du poids total de la graine, selon la variété et les conditions de culture. Les coques de tournesol constituent un déchet

lignocellulosique riche en cellulose, hémicellulose et lignine, tout en étant naturellement pauvres en protéines et quasiment dépourvues de matières grasses.

La coloration noire à grise des coques est principalement attribuée à la présence de phytomélanines, des pigments naturels à base phénolique. Du point de vue industriel, ces coques sont généralement séparées des amandes par des procédés de semi-décorticage avant la trituration, ce qui permet d'obtenir des tourteaux à plus forte teneur en protéines.

Outre leur rôle en tant que sous-produit dans l'industrie agroalimentaire, les coques de graines de tournesol présentent un fort potentiel de valorisation. Elles ont été étudiées pour la production de matériaux biodégradables destinés à l'horticulture, comme substrats de culture, ou encore pour la formulation de colles végétales à base d'eau. Plus récemment, leur richesse en carbone et leur structure poreuse naturelle ont suscité un intérêt croissant dans la fabrication de charbons activés et d'adsorbants pour le traitement des eaux usées, en tant qu'alternative durable aux matériaux conventionnels [16, 27, 30].



Figure I.5 : Les coques des graines de tournesol.

III.5.2. Les coques de glands

Les coques des glands, fruits secs abondamment présents dans les forêts, renferment une seule graine et sont particulièrement riches en tanins, des composés polyphénoliques naturels. D'un point de vue chimique, les tanins sont des polymères dérivés de molécules à fonction phénolique. On distingue principalement deux grandes catégories de tanins : les tanins hydrolysables et les tanins condensés.

En raison de leurs nombreux groupes fonctionnels réactifs, les tanins présents dans les coques de glands possèdent une capacité d'adsorption élevée, notamment vis-à-vis des polluants organiques présents dans les eaux. Cette propriété rend les coques de glands

particulièrement prometteuses pour la fabrication de matériaux adsorbants à base de biomasse, en particulier ceux dérivés des déchets de chêne. Ces matériaux peuvent être utilisés dans le traitement des eaux usées et la purification de divers contaminants organiques, offrant ainsi une alternative écologique et durable aux matériaux adsorbants conventionnels [32].



Figure I.6 : les coques de glands.

Ce chapitre décrit l'ensemble des matériaux, des réactifs et des équipements utilisés au cours de ce travail. Il présente en détail les étapes de préparation des adsorbants naturels, ainsi que leur prétraitement chimique. Les méthodes de caractérisation physico-chimique des matériaux sont également exposées, de même que le protocole expérimental mis en œuvre pour l'étude de l'adsorption du diclofénac en solution aqueuse et la méthode d'analyse.

II.1. Préparation des adsorbants

II.1.1. Préparation des adsorbants naturels à partir de coques de graines de tournesol et de glands

Les coquilles des graines de tournesol et les coques de glands, ont été collectées de résidus agricoles naturels. La préparation des adsorbants naturels comprend plusieurs étapes essentielles :

- **Lavage** : Après séparation des graines de tournesol de leurs coquilles, ainsi que des glands de leurs coques, seules les coques ont été conservées pour la suite du procédé. Ces résidus ont été soigneusement lavés à plusieurs reprises à l'eau tiède du robinet afin d'éliminer les impuretés, jusqu'à ce que l'eau de rinçage devienne claire. Les échantillons ont ensuite été disposés sur du papier absorbant pour éliminer l'excès d'humidité.
- **Séchage** : Après l'étape de lavage, les coquilles des graines de tournesol et les coques de glands ont été soigneusement étalées sur des plateaux propres, puis placées dans une étuve pour le séchage. Ce traitement a été réalisé à une température de 60 °C pendant un nuit (environ 12 à 16 heures), dans le but d'éliminer l'humidité résiduelle et d'obtenir un matériau parfaitement sec.
- **Broyage** : Une fois secs, les matériaux ont été broyés à l'aide d'un moulin électrique pour obtenir une poudre, facilitant les étapes suivantes, notamment l'activation et l'adsorption.
- **Tamisage** : Les poudres obtenues ont été pesées puis tamisées à l'aide d'un appareil muni de trois mailles (≥ 1 mm, 0,5–1 mm, $\leq 0,5$ mm). Chaque échantillon a été tamisé pendant 10 minutes. Les fractions obtenues ont été collectées séparément dans des flacons en verre afin de garantir l'homogénéité granulométrique des adsorbants. Les adsorbants naturels ou précurseurs ont été nommés, CGT-N et CG-N.

II.1.2. Prétraitement chimique des adsorbants par chauffage à reflux (préparation des adsorbants prétraités)

Pour le traitement chimique des matériaux précurseurs (coquilles de graines de tournesol et coques de glands), une masse de 10 g de chaque matériau a été introduite dans un ballon en verre de 500 mL contenant 250 mL d'une solution d'activation, soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de l'acide phosphorique (H_3PO_4) à une concentration de 1,5 mol/L, ainsi qu'une petite quantité de pierre ponce afin d'assurer une ébullition régulière.

Le mélange a ensuite été soumis à un chauffage à reflux à l'aide d'un chauffe-ballon, à une température constante de 85 °C pendant 3 heures. Un réfrigérant droit a été monté verticalement sur le ballon pour condenser les vapeurs et les réintroduire dans le milieu réactionnel, évitant ainsi toute perte de solvant.

À l'issue du chauffage, le système a été laissé à refroidir à température ambiante. Le contenu du ballon a ensuite été filtré puis lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée : d'abord chaude pour éliminer les résidus solubles, puis froide jusqu'à obtention d'un pH neutre. Ce traitement permet d'activer la surface des matériaux en modifiant leur structure chimique et en améliorant leurs propriétés adsorbantes.

Les solides obtenus ont été séchés dans une étuve à 80 °C pendant 12 heures afin d'éliminer l'humidité résiduelle, puis refroidis à température ambiante dans un dessiccateur. Chaque échantillon a été pesé avec précision à l'aide d'une balance analytique ensuite nommé selon l'adsorbant et l'agent chimique, respectivement, à savoir CGT- H_3PO_4 , CG- H_3PO_4 , CGT- NaOH, et CG-NaOH, et conditionné dans un flacon en verre hermétiquement fermé, étiqueté (nom de l'adsorbant), enfin conservé à l'abri de l'humidité et de la lumière en attendant son utilisation dans les essais d'adsorption et pour les caractérisations.

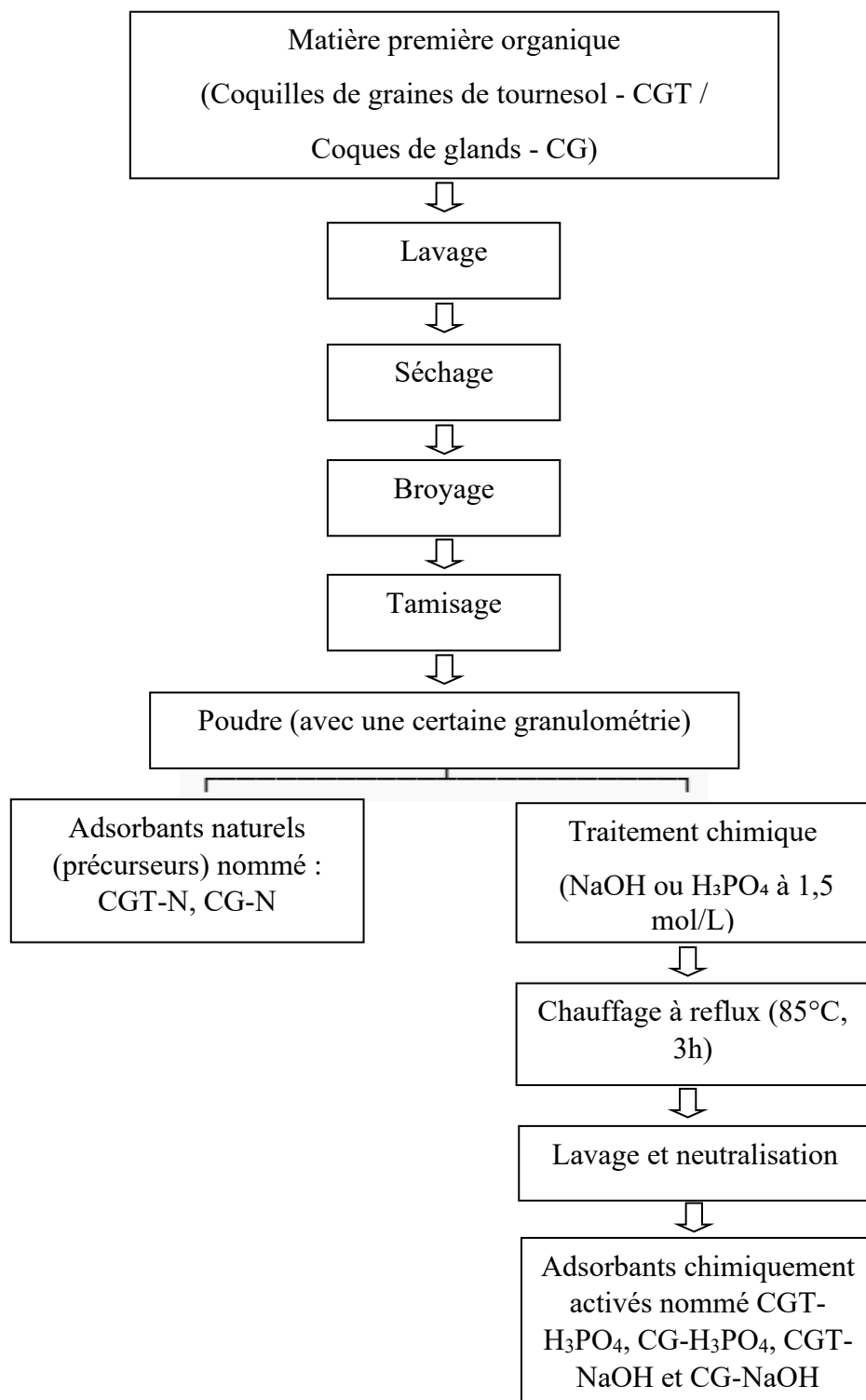


Figure II.1 : Schéma représentant les différentes étapes de préparations des adsorbants.

II.2. Matériel et produits

II.2.1. Matériels utilisés

- **PH-mètre** : Le contrôle du pH des solutions a été effectué à l'aide d'un pH-mètre numérique de marque JENWAY, avec une électrode combinée en verre.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH.
- **Balance** : Toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance de marque KERN.
- **Plaque chauffante** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été réalisés à l'aide de plaques chauffantes avec agitation magnétique de marque STUART.
- **Etuve** : Tout l'échantillon a été séché à l'aide d'une étuve de marque BINDER.
- **UV spectrophotomètre** : Toutes les absorbances ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMAZU.
- **Cuve** : Toutes les mesures des absorbances ont été réalisées à l'aide d'une cuve en quartz.
- **Tamiseuse** : le tamisage des deux adsorbants a été effectué à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH.
- **Chauffe ballon** : le chauffage à reflux a été effectué en utilisant un chauffe ballon de marque Mental série MV.

II.2.2. Les produits chimiques

- **Acide phosphorique (H_3PO_4)** : Pureté 85%, densité 1,70 g/mol, et masse molaire 97,99g/mol.
- **Hydroxyde de sodium (NaOH)** : Pureté 98-100 % (solide en perles), densité (solution 50%) 1.53 g/mol, masse molaire 39.997 mol/L.
- **Acide chlorhydrique (HCL)** : Pureté 37%, densité 1,18 g/mol, masse molaire 36,46 mol/L.
- **Acide nitrique (HNO_3)** : Pureté 65 %, densité 1,40 g/mol, masse molaire 63,01 g/mol.
- **Nitrate de sodium($NaNO_3$)** : Pureté 90%, densité 2,26 g/cm³ (solide), masse molaire 84,99g/mol.
- **Méthanol (CH_3OH)** : Pureté $\geq 99.8\%$, densité 0,791 g/mol, masse molaire 32,04 g/mol.

II.3. Spectrophotométrie UV-VIS

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative permettant de mesurer l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Elle repose sur l'interaction entre la lumière et les molécules présentes dans une solution, dans les domaines de l'ultraviolet (200–400 nm) et du visible (400–800 nm) [33]. Cette méthode est couramment utilisée pour déterminer la concentration d'un analyte en solution. Elle s'appuie sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance (A) et la concentration (C) selon l'équation :

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

ε : Coefficient d'absorption molaire (L/mol.cm) ;

C : concentration de l'analyte (mol/L) ;

l : épaisseur de la cuve (cm) ;

A : absorbance (sans unité) ;

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau transmis.

II.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge permet d'étudier la structure chimique des matériaux en analysant leur interaction avec un rayonnement électromagnétique dans la région de l'infrarouge, notamment l'infrarouge moyen (4000–400 cm^{-1}). Lorsqu'un échantillon est irradié, certaines liaisons chimiques absorbent sélectivement l'énergie, entraînant des vibrations caractéristiques (étirements, déformations). Ces absorptions apparaissent sous forme de bandes spécifiques dans le spectre IR, permettant d'identifier les groupes fonctionnels présents dans la structure du matériau.

Dans ce travail, les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre FTIR SHIMADZU IR Affinity-1, en utilisant la méthode des pastilles de bromure de potassium (KBr). Les spectres ont été enregistrés dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} [34].

II.5. Méthode de déplacements des liquides

La méthode de déplacement des liquides est une technique simple et couramment utilisée pour la détermination de la densité réelle, de la densité apparente, du volume poreux total ainsi que de la porosité d'un matériau adsorbant. Ces paramètres permettent de caractériser la structure interne du matériau, notamment en fournissant des informations sur la taille et la distribution des pores, la perméabilité et la présence éventuelle de défauts structuraux[16].

Densité réelle

La densité réelle (ou masse volumique réelle), notée $\rho_{réelle}$ (g/cm^3), est déterminée à l'aide de la méthode psychométrique. Un pycnomètre est rempli avec une masse connue d'adsorbant sec, puis complété avec du méthanol jusqu'à un volume fixe V_{pyc} . Après pesée de l'ensemble pycnomètre-adsorbant-méthanol, le volume réel occupé par l'adsorbant est déterminé par différence. La densité réelle est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_{real} = \frac{m_{ads}}{V_{réelle} d'adsorbant} \quad (II.3)$$

Densité apparente

La densité apparente ρ_{app} (g/cm^3) est obtenue en versant l'adsorbant dans une éprouvette graduée jusqu'à un certain volume V_{app} , tout en assurant un tassement homogène par tapotement. Après mesure de la masse correspondante de l'adsorbant m_{ads} , la densité apparente est calculée selon la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_{ads}}{V_{app}} \quad (II.4)$$

Volume poreux total

Le volume poreux total V_p (cm^3/g) est déduit des densités réelles et apparente à l'aide de l'équation :

$$V.P = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (II.5)$$

Porosité

La porosité totale (ε), exprimée sans unité (ou en pourcentage), représente la fraction du volume total occupée par les pores. Elle est calculée à partir des densités apparente et réelle selon la relation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \quad (II.6)$$

II.6. pH du point de charge Zéro (pH pcz)

La détermination du pH au point de charge zéro (pH_{PCZ}) a été réalisée selon une méthode basée sur l'équilibre acido-basique entre la surface de l'adsorbant et la solution aqueuse. Des solutions de nitrate de sodium (NaNO_3) à 0,1 mol/L ont été préparées (25 mL chacune), et leur pH initial (pH_i) ajusté dans une plage de 2 à 12 à l'aide de solutions de HNO_3 0,1 mol/L ou de NaOH 0,1 mol/L.

Dans chaque solution, 0,5 g d'adsorbant ont été introduits, puis les suspensions ont été agitées de manière continue pendant 24 heures à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre. Après décantation, le pH final (pH_f) du surnageant a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre correctement calibré.

Pour chaque solution, la variation de pH a été calculée selon la relation :

$$\Delta\text{pH}=\text{pH}_f-\text{pH}_i \quad (\text{II.7})$$

Le pH_{PCZ} a été déterminé graphiquement comme le point d'intersection de la courbe $\Delta\text{pH}=\text{f}(\text{pH}_i)$ avec l'axe des abscisses, c'est-à-dire lorsque $\Delta\text{pH}=0$. Cette valeur correspond au pH pour lequel la charge nette à la surface de l'adsorbant est nulle. En outre, il caractérise l'acidité ou l'alcalinité de la surface. À $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, la charge de surface du matériau est positive et à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, elle est négative. C'est une propriété clé dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, notamment dans les procédés de traitement des eaux.

II.7. Courbes d'étalonnage

Pour la réalisation des différentes expériences de sorption, une solution mère de diclofénac sodique a été préparée à une concentration initiale de $C_0=\text{mg/L}$. Pour ce faire, 0,1 g de diclofénac ont été soigneusement dissous dans 1 L d'eau distillée, puis le mélange a été homogénéisé par agitation magnétique afin d'assurer une dissolution complète.

À partir de cette solution mère, une série de solutions filles a été préparée par dilution, avec des concentrations comprises entre 5 et 100 mg/L. Le pH de ces solutions a été ajusté dans une plage allant de 5 à 10 à l'aide de solutions diluées de NaOH 0,1 M ou HCl 0,1 M, selon les besoins. Les valeurs de pH spécifiquement étudiées sont : $\text{pH} = 5, 8$ et 10 . Toutefois, les premières expériences ont été réalisées à pH naturel (de la solution), c'est-à-dire sans ajustement, correspondant à $\text{pH} \approx 6,5$.

Pour chaque solution, l'absorbance a été mesurée à la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) du diclofénac, en maintenant un pH constant. Ces mesures ont permis d'établir la

courbe d'étalonnage, nécessaire pour la détermination des concentrations résiduelles lors des expériences d'adsorption. Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : les résultats de λ_{\max} et l'équation des courbes d'étalonnage

pH	λ_{\max} (nm)	Equation	R ²
5	274	0,0296x -0,0184	0,9989
6,5	273	0,0274x +0,0181	0,9992
8	276	0,0249x +0,0482	0,9926
10	274	0,0292x +0,0232	0,9998

II.8. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu (batch) en milieu aqueux. Ces expériences ont été menées sous différentes conditions expérimentales, en faisant varier le pH de la solution, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en polluant, tandis que les autres paramètres ont été maintenus constants.

Pour chaque essai, une quantité précisément pesée d'adsorbant a été introduite dans un bécher contenant 200 mL d'une solution aqueuse de diclofénac sodique de concentration connue. Le mélange a été soumis à une agitation magnétique à une vitesse constante de 350 tr/min, pendant un temps de contact de 180 minutes. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps. Pour chaque intervalle, 4 mL de solution ont été prélevés, puis centrifugés à 6000 tr/min pendant 3 minutes afin de séparer le surnageant. Un volume de 2,5 mL du surnageant a ensuite été récupéré et analysé par spectrophotométrie UV-Vis, à la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) correspondant au pH de la solution.

Pour chaque adsorbant, deux essais indépendants ont été réalisés, et la moyenne des résultats a été calculée afin d'assurer la reproductibilité et la fiabilité des données expérimentales.

Cette étude a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux, tels que :

1. Étude de l'effet du traitement chimique des adsorbants

Dans un premier temps, l'effet du traitement chimique sur les propriétés adsorbants des matériaux a été étudié. À cet effet, des essais d'adsorption ont été réalisés en utilisant différents adsorbants, qu'ils soient naturels ou chimiquement modifiés, à savoir : CGT-N, CGT-H₃PO₄, CGT-NaOH, CG-N, CG-H₃PO₄ et CG-NaOH. Afin d'assurer la comparabilité des résultats, les autres paramètres opératoires ont été maintenus constants : une concentration initiale en diclofénac de 50 mg/L, une masse d'adsorbant de 3 g/L, un pH initial de la solution $\approx 6,5$ (non ajusté), une température ambiante, et un temps de contact pendant 180 minutes.

2. Étude de l'effet de la masse d'adsorbants

Sur la base des résultats obtenus lors de l'évaluation de l'effet du traitement chimique, seuls les deux adsorbants ayant présenté les performances les plus élevées ont été sélectionnées pour la suite de l'étude, à savoir : CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄.

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour chacun de ces matériaux en faisant varier la masse d'adsorbant de 1 à 5 g/L (1 g/L, 2 g/L, 3 g/L, 4 g/L et 5 g/L). Les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants, notamment : une concentration initiale en diclofénac de 50 mg/L, un pH de la solution $\approx 6,5$ (non ajusté), une température ambiante, ainsi qu'un temps de contact de 180 minutes.

3. Étude de l'effet de la concentration initiale en diclofénac

L'étude de l'influence de la concentration initiale en diclofénac sur l'efficacité d'adsorption a été réalisée à l'aide de deux adsorbants : CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄, dans un intervalle de concentrations allant de 25 à 100 mg/L (25, 50, 75 et 100 mg/L). Les autres conditions expérimentales ont été maintenues constantes, à savoir : une masse d'adsorbant fixée à 4 g/L, un pH initial de la solution $\approx 6,5$ (non ajusté), une température ambiante et un temps de contact de 180 minutes. Ces données ont été utilisées pour établir les isothermes et la cinétique d'adsorption, en vue d'évaluer les mécanismes et la capacité d'adsorption des matériaux testés.

4. Étude de l'effet du pH de la solution

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du diclofénac a été étudiée pour les deux adsorbants préparés : CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄. Les expériences ont été menées à des valeurs de pH ajustées à 5, 8 et 10.

Les essais d'adsorption ont été réalisés à l'état d'équilibre, déterminé à 120 minutes. À cette fin, une masse de 0,5 g d'adsorbant a été mise en contact avec 50 mL d'une solution aqueuse de diclofénac sodique à une concentration initiale de 50 mg/L, le tout à température ambiante. Après agitation constante pendant 2 heures à 350tr/min, un aliquote de la solution a été prélevé, puis centrifugé à 6000 tr/min pendant 3 minutes afin de séparer les phases solide et liquide. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) propre à chaque pH.

II.9. Déterminer de la quantité de diclofénac adsorbées (q_t) et le rendement d'adsorption R(%)

II.9.1. Quantité de diclofénac adsorbée q_t (mg/g)

La quantité de diclofénac adsorbée à un temps donné t est calculée selon la formule :

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{II.8})$$

Où :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_0 : concentration initiale de diclofénac(mg/g)

C_t : concentrations à l'instant t (mg/g)

V : volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

II.9.2. Rendement d'adsorption du diclofénac (R %)

Le rendement d'adsorption (R%) correspond au pourcentage de la quantité de diclofénac adsorbée à un instant donné, rapportée à la quantité initiale présente dans la solution aqueuse. Il est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \text{(II.9)}$$

Où :

C_0 est la concentration initiale du diclofénac dans la solution (mg/L),

C_t est la concentration résiduelle à l'instant t (mg/L).

II.10. Évaluation de la quantité d'ajustement des modèles par l'Erreur Relative Moyenne (ARE)

L'Erreur Relative Moyenne (ARE), utilisée pour évaluer la quantité d'ajustement d'un modèle cinétique ou isotherme aux données expérimentales. La formule de l'ARE est la suivante :

$$\text{ARE (\%)} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,theo}}{q_{e,exp}} \right| \quad \text{(II.10)}$$

Avec :

$q_{e,exp}$: quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg/g).

$q_{e,theo}$: quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg/g).

N : nombre totale de points expérimentaux.

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption du diclofénac en milieu aqueux, en utilisant des matériaux adsorbants élaborés à partir de coques de glands et de coquilles de graines de tournesol. L'objectif est de déterminer les conditions opératoires optimales à travers l'analyse de plusieurs paramètres : l'effet du traitement chimique des adsorbants, le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, la concentration initiale en diclofénac, la masse d'adsorbant utilisée, ainsi que le pH des solutions.

III.1. Etude de l'influence du traitement chimique des adsorbants sur les performances des d'adsorption du DC

Dans cette étude, l'adsorption du diclofénac (DC) a été évaluée sur différents adsorbants, notamment les coquilles de graines de tournesol et les coques de glands, à l'état brut ou après traitement chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou à la soude ($NaOH$). Les adsorbants utilisés sont désignés comme suit : CGT-N, CGT- H_3PO_4 , CGT- $NaOH$, CG-N, CG- H_3PO_4 et CG- $NaOH$.

L'objectif était de déterminer l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination du Diclofénac.

Les conditions expérimentales appliquées sont les suivantes : une concentration initiale de DC de 50 mg/L, un pH de la solution non ajusté (environ 6,5), une masse d'adsorbant de 4 g/L, un temps de contact de 180 minutes (3 heures), une agitation à 350 tr/min, le tout à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures ci-dessous.

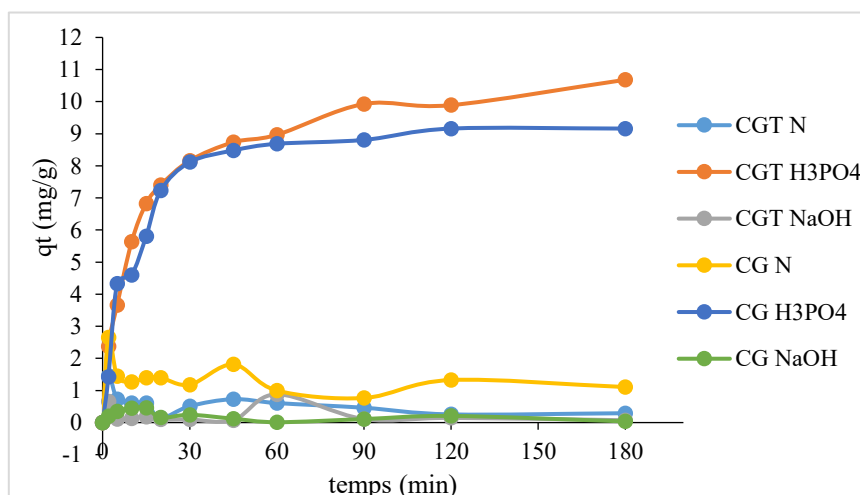


Figure III.1 : L'évolution de la quantité du DC adsorbée par les différents adsorbants traitée et naturel.

D'une part, l'analyse des résultats présentés dans la figure (III.1) montre l'évolution de la quantité de diclofénac (DC) adsorbée en fonction du temps pour différents adsorbants : coques de glands et coquilles de graines de tournesol, à l'état naturel et après traitement chimique (NaOH et H₃PO₄). Les résultats indiquent que les adsorbants traités à l'acide phosphorique (H₃PO₄) présentent les meilleures performances, avec des capacités d'adsorption atteignant environ 11 mg/g pour CGT-H₃PO₄ (coquilles de graines de tournesol traitées) et 9 mg/g pour CG-H₃PO₄ (coques de glands traitées). En comparaison, les adsorbants bruts ainsi que ceux traités à la soude (NaOH) présentent des capacités d'adsorption nettement plus faibles, n'excédant pas 3 mg/g. [7]

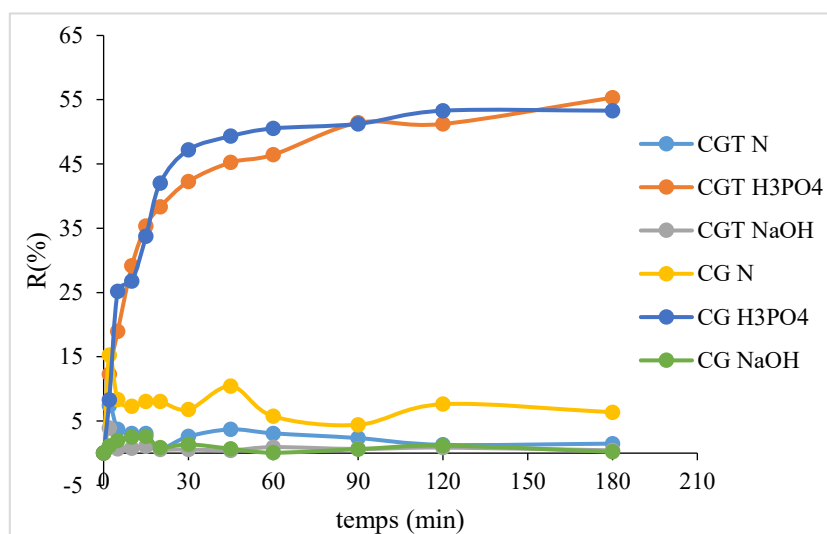


Figure III.2 : L'évolution du rendement d'adsorption du DC par les différents adsorbants traités et naturel.

D'autre part, l'évaluation des rendements d'adsorption du diclofénac (DC) par les différents adsorbants, naturels et traités, présentée dans la figure III.2, montre également que les deux adsorbants traités à l'acide phosphorique (H₃PO₄) présentent des rendements nettement supérieurs à ceux des adsorbants bruts ou traités à la soude (NaOH). En effet, les adsorbants CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄ atteignent des rendements d'adsorption d'environ 55 %, contre moins de 15 % pour les adsorbants naturels ou traités au NaOH.

Cette amélioration significative des performances d'adsorption peut être attribuée au traitement à l'acide phosphorique, qui a permis de développer la surface des adsorbants, soit par une augmentation de leur porosité et de leur surface spécifique, soit par l'enrichissement en groupes fonctionnels à leur surface. Ces modifications favorisent les interactions électrostatiques entre les sites actifs des adsorbants et les molécules de diclofénac.

En conclusion, les deux adsorbants CGT et CG traités à l'acide H_3PO_4 ont montrés des meilleures capacités d'adsorption du DC, ainsi, ces deux derniers ont été sélectionnés pour suivre le reste de travail.

III.2. Caractérisation des adsorbants CGT- H_3PO_4 et CG- H_3PO_4

III.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

III.2.1.1. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-N

L'analyse des échantillons a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à l'aide d'un spectromètre de marque SHIMADZU, opérant dans la plage spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} . Les spectres des adsorbants CGT-N, CG-N, CGT- H_3PO_4 et CG- H_3PO_4 obtenu sont présenté sur les figures ci-dessous.

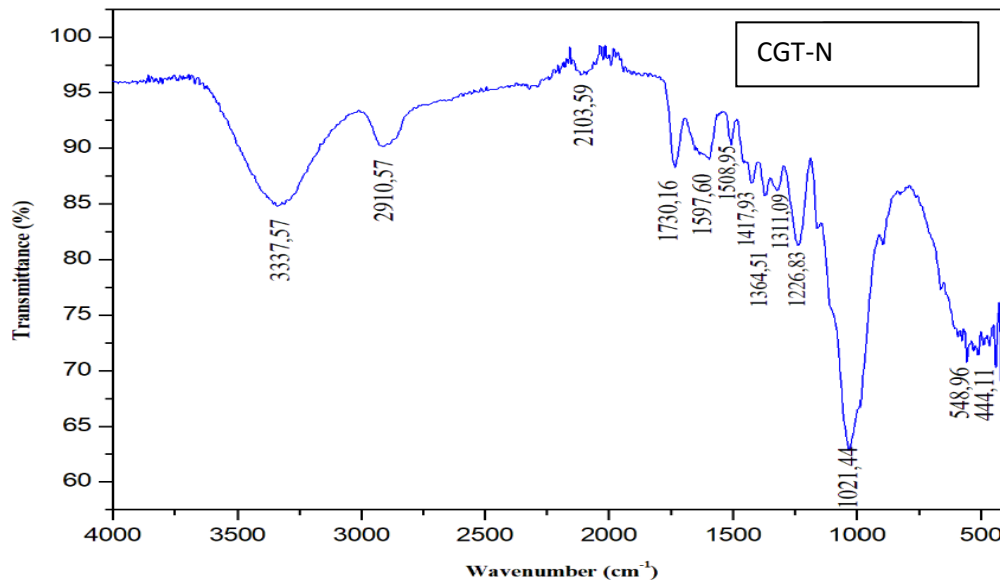


Figure III.3 : Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-N

Les principales bandes du spectre CGT- H_3PO_4 sont attribuées comme mentionner dans le tableau ci-dessous [7].

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : l'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR de l'adsorbant CGT-N.

Bandes	Largeur-Intensité	Attribution
3337,51	Large –m(moyenne)	ν (OH)
2910,37	Etoirate – f(intensité)	ν (C-H) pour (CH)
2103,59	F (intensité)	ν (C=C)
1730,16	F (Intensité)	ν (C=O)
1508,95 γ 1597,6	f (intensité)	ν (C=O) dans un cycle aromatique
1417,93 γ	m (intensité)	δ (-CH ₃)
1364,51	Etroite – f(intensité)	V(C-O)
1226,83 1021,44	F (intensité) f (intensité)	ν (C-N), aliphatique ν (C-N) aromatique (amine tertiaire)
548,96	m à f (intensités)	ν (Cl-C)
444,11	m (moyennes)	ν (Br-C)

III.2.1.2. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-H₃PO₄

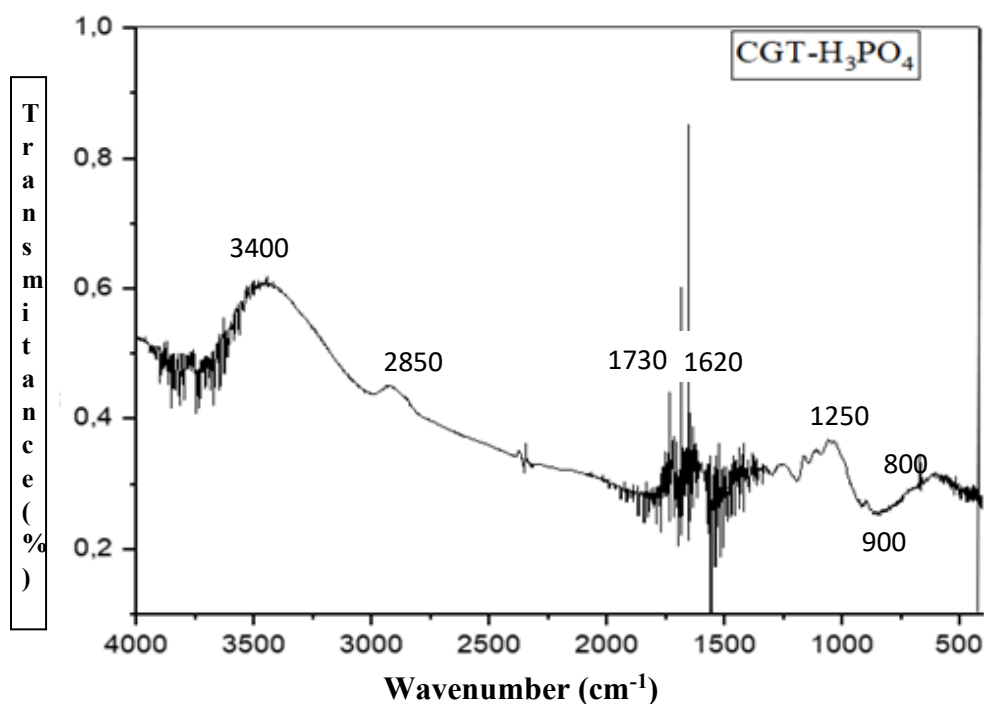


Figure III.4 : Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CGT-H₃PO₄.

Les principales bandes du spectre de l'adsorbant CGT-H₃PO₄ sont attribuée comme mentionner dans le tableau ci-dessus.

Tableau III.2 : l'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR de l'adsorbant CGT-H₃PO₄ [7].

Bandes (cm ⁻¹)	Largeur - Intensité	attribution
3400	Large - f (intensité)	ν (OH)
2850~ 2950	Etroite - m (moyenne)	ν (-CH ₂), aliphatique
1730	F (Intensité)	ν (C=O)
1620	Etroite - f (intensité)	ν (C=C) dans un cycle aromatique
1250-1275	Etroite - m (intensité)	ν as (P=O)
900 - 970	m à f (intensité)	ν (P-OH)
~ 880 - 700	Variable - f à m (intensité)	ν (=C-H) dans un cycle aromatique

III.2.1.3. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-H₃PO₄

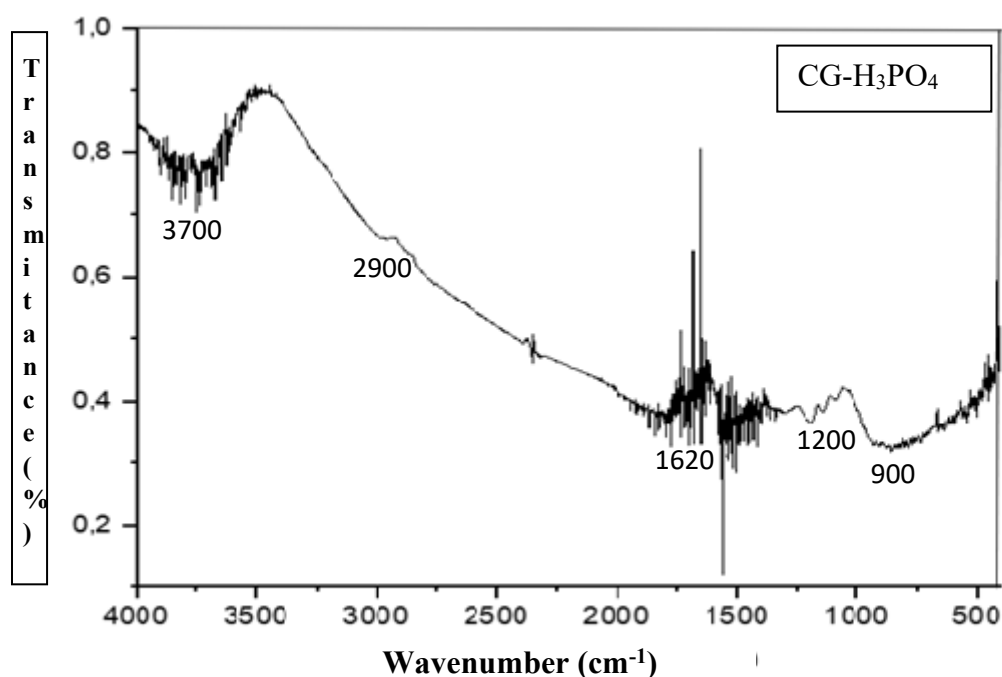


Figure III.5 : Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-H₃PO₄.

Les principales bandes du spectre de l'adsorbant CG-H₃PO₄ sont attribuée comme mentionner dans le tableau ci-dessus.

Tableau III.3 : l'analyse des différentes bandes observe dans le spectre IR de l'adsorbant CG-H₃PO₄ [7].

Bandes (cm ⁻¹)	Largeur –Intensité	Attribution
3700	Large – m (intensité)	ν (OH)
2900-3000	f (intensité)	ν (C-H), aliphatique
1620	f (intensité)	ν (C=C) dans un cycle aromatique
1200	m (moyenne)	ν (C-O)
900 – 970	m à f (intensité)	ν (P-OH)

III.2.1.4. Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-N

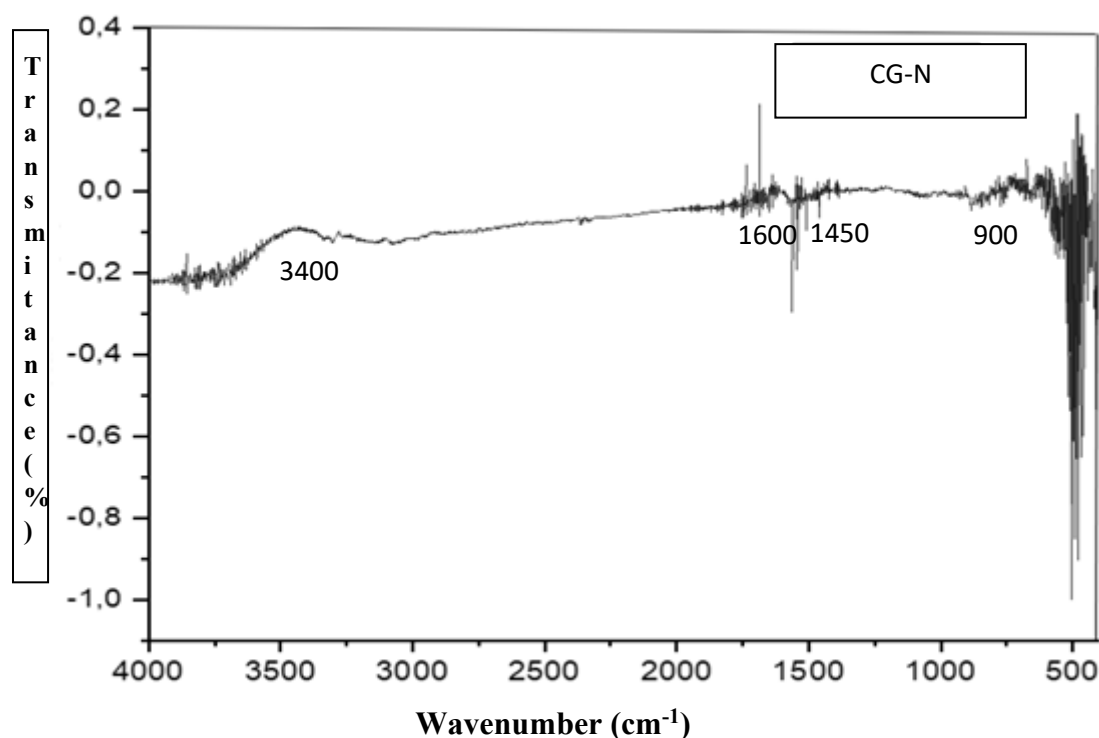


Figure III.6 : Le spectre Infra rouge de l'adsorbant CG-N.

Les principales bandes du spectre de l'adsorbant CG-N sont attribuée comme motionner dans le tableau ci-dessus.

Tableau III.4 : l'analyse des différentes bandes observées dans le spectre IR de l'adsorbant CG-N [7].

Bandes (cm ⁻¹)	Largeur- Intensité	attribution
3400	Large	ν (OH)
1600-1700	m à f (intensité)	ν (C=O)
1450-1510	m (intensité)	ν (C=C) aromatique
<900	m à f (intensité)	ν (C-H) aromatique

La comparaison des spectres FTIR des différents adsorbants (CGT-H₃PO₄, CGT-N, CG-H₃PO₄, CG-N) met en évidence l'influence du traitement chimique à l'acide phosphorique (H₃PO₄) sur les groupes fonctionnels présents à la surface des adsorbants. En particulier, les échantillons CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄ présentent une bande caractéristique entre **900 et 970**

cm^{-1} , attribuée aux vibrations du groupe **P-OH**, ce qui confirme l'introduction de groupes phosphorés suite au traitement à l'acide H_3PO_4 .

Par ailleurs, la comparaison entre les adsorbants non traités (CGT-N et CG-N) et les échantillons traités (CGT- H_3PO_4 et CG- H_3PO_4) révèle une diminution, voire la disparition, de certaines bandes d'absorption, indiquant une modification ou une élimination de certains groupes fonctionnels due au traitement chimique.

III.2.2. Autres caractéristiques physicochimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des adsorbants à base de coques de glands (CG) et de coquilles de graines de tournesol (CGT) ont été déterminées, aussi bien pour les matériaux à l'état naturel (CG-N et CGT-N) que pour ceux ayant subi un traitement chimique à l'acide phosphorique (CG- H_3PO_4 et CGT- H_3PO_4), dans le but d'évaluer l'impact de ce traitement sur leurs propriétés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après.

Tableau III.5 : Les résultats de la méthode du déplacement des liquides et du pH au point de charge zéro (pH_{PCZ}).

	CGT-N	CG-N	CG- H_3PO_4	CGT- H_3PO_4
Densité Réelle (g/cm^3)	2,189	2,10349	1,27616	1,41723
Densité Apparente (g/cm^3)	0,374	0,4545	0,4545	0,2380
Volume poreux Total (g/cm^3)	9,689	1,7248	1,4166	3,4960
Porosité (%)	82,92	78,39	64,38	83,206
PH_{PCZ}	7,14	5,2	2,15	2,2

L'analyse des propriétés physico-chimiques montre que le traitement chimique à l'acide phosphorique (H_3PO_4) modifie significativement les caractéristiques de surface de l'adsorbant CGT, notamment par une augmentation de la porosité et une diminution du pH au point de charge zéro (pH_{PCZ}). Ces modifications contribuent à améliorer l'adsorption du diclofénac. En revanche, l'adsorbant issu des coques de glands (CG) présente une diminution de la plupart des caractéristiques étudiées après traitement. Cependant, cela n'indique pas

nécessairement une baisse de l'efficacité d'adsorption, puisque les adsorbants traités (CG-H₃PO₄ et CGT-H₃PO₄) montrent une capacité d'adsorption supérieure à celle de ceux non traités.

Ces résultats peuvent s'expliquer par les modifications des fonctions de surface. En effet, après traitement, le pH_{PCZ} des deux adsorbants est proche de 2, ce qui signifie que leur surface devient négativement chargée à des pH supérieurs. Ainsi :

- À **pH acide (pH < 4)**, la forte concentration en ions H⁺ peut entrer en compétition avec le diclofénac pour les sites actifs, limitant partiellement l'adsorption [36].
- À **pH basique**, la surface de l'adsorbant et les ions diclofénac étant tous deux négativement chargés, une répulsion électrostatique se produit, ce qui diminue l'efficacité de l'adsorption [36].

III.3. Études de L'effet des différents paramètres d'adsorption

III.3.1. Étude de l'influence de la masse des adsorbants sur l'adsorption du DC

Cette section examine l'effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité de DC adsorbée, en utilisant deux adsorbants : les coquilles de graines de tournesol et les coques de glands qui traité par H₃PO₄ (CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄). Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale en diclofénac (DC) de 50 mg/L, des masses variables d'adsorbants (1, 2, 3, 4, 5 g/l), le pH ≈ 6,5 pendant 180 min, les autres conditions expérimentales ont été maintenues constantes.

Les résultats obtenus ont permis de représenter l'évolution de la quantité adsorbée (q_t) et de rendement (%) D'adsorption pour les différentes masses d'adsorbants.

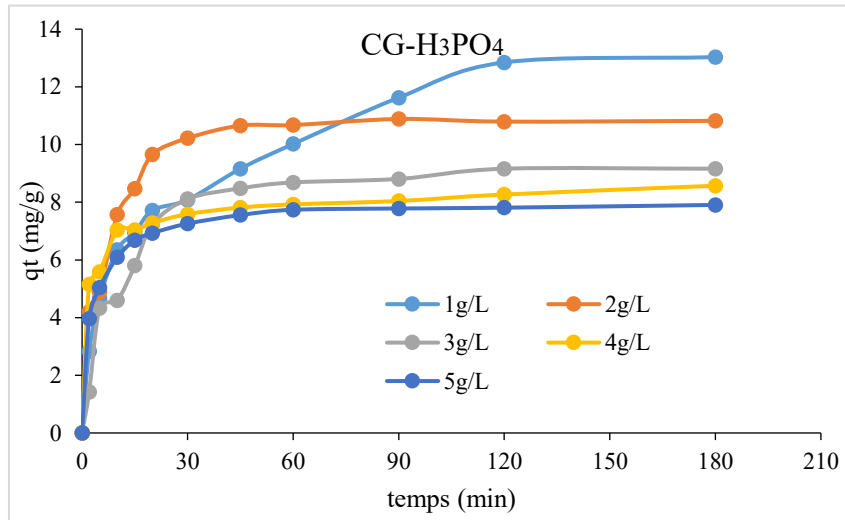


Figure III.7 : L'évolution de la quantité adsorbée du DC en fonction du temps pour les différentes masses de l'adsorbant CG-H₃PO₄.

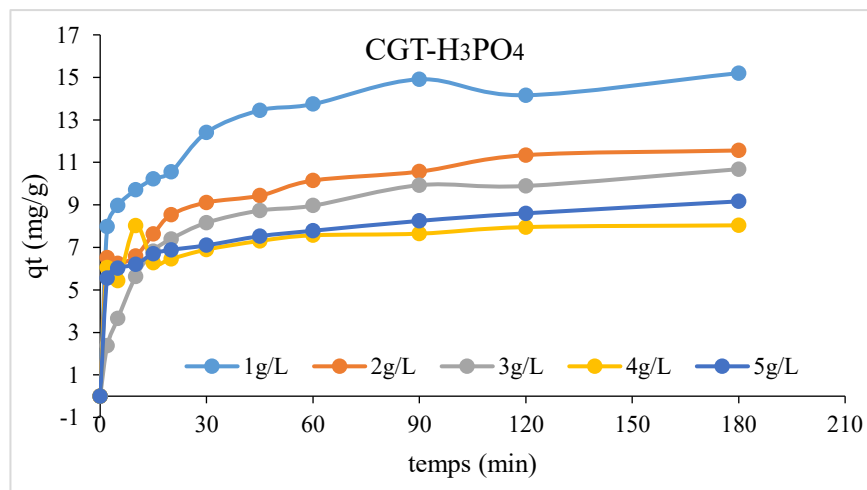


Figure III.8 : L'évolution de la quantité adsorbée du DC en fonction du temps pour les différentes masses de l'adsorbant CGT-H₃PO₄.

Les Figure (III.7) et (III.8) montrent que la quantité adsorbée diminue progressivement lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Cette diminution pourrait s'expliquer par le non saturation des sites actifs d'adsorption [7].

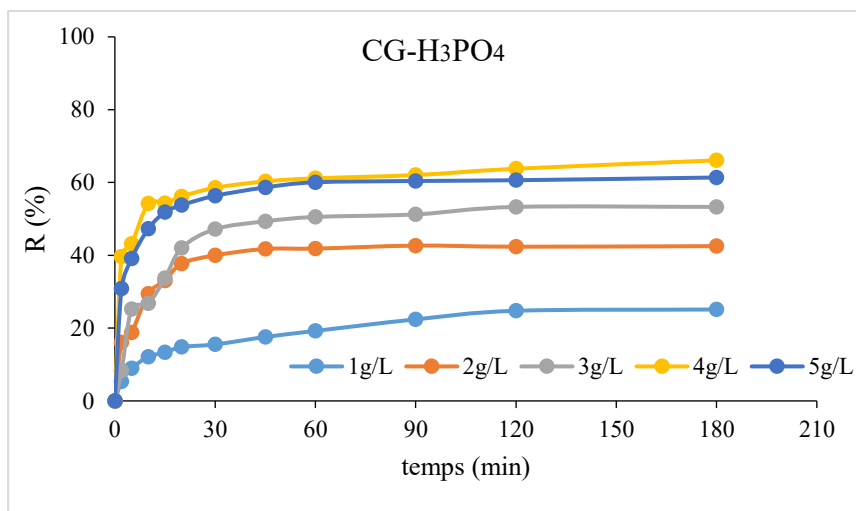


Figure III.9 : L'évolution du rendement d'adsorption du DC en fonction du temps pour les différentes masses de l'adsorbant CG-H₃PO₄.

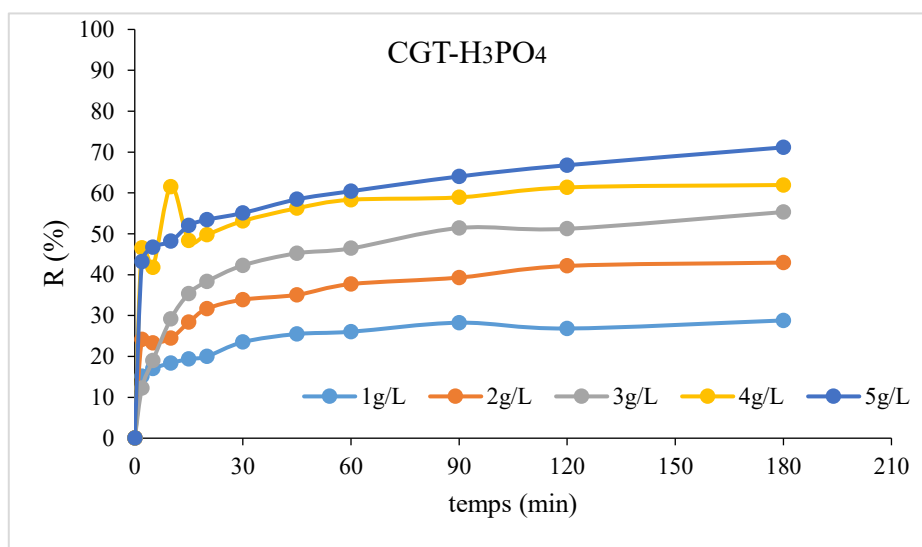


Figure III.10 : L'évolution du rendement d'adsorption du DC en fonction du temps pour les différentes masses de l'adsorbant CGT-H₃PO₄.

On observe sur les figures (III.9) et (III.10) que le rendement d'adsorption R(%) du DC augmente rapidement au début du processus, ensuite ralenti vers la fin de l'expérience, selon la masse d'adsorbant. Cette augmentation rapide initiale est due à la disponibilité abondante de sites actifs à la surface des adsorbants. En plus, on observe également que le rendement d'adsorption augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse d'adsorbants [7].

Ce comportement peut être dû à la disponibilité suffisante de site actif à des masses des adsorbants plus élevée ce qui facilite la fixation des molécules de diclofénac.

Par conséquent, la masse optimale déterminée à partir de cette étude est de 4 g/L pour les deux adsorbants CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄

III.3.2. Etude de l'influence de la concentration initiale et du temps de contact du DC

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en diclofénac sodique (DC) ainsi que celle du temps de contact sur les performances des adsorbants CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄. Les essais ont été réalisés en faisant varier la concentration initiale de DC à 25, 50, 75 et 100 mg/L, tandis que les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes. Les résultats obtenus en fonction du temps sont présentés dans les figures ci-dessous.

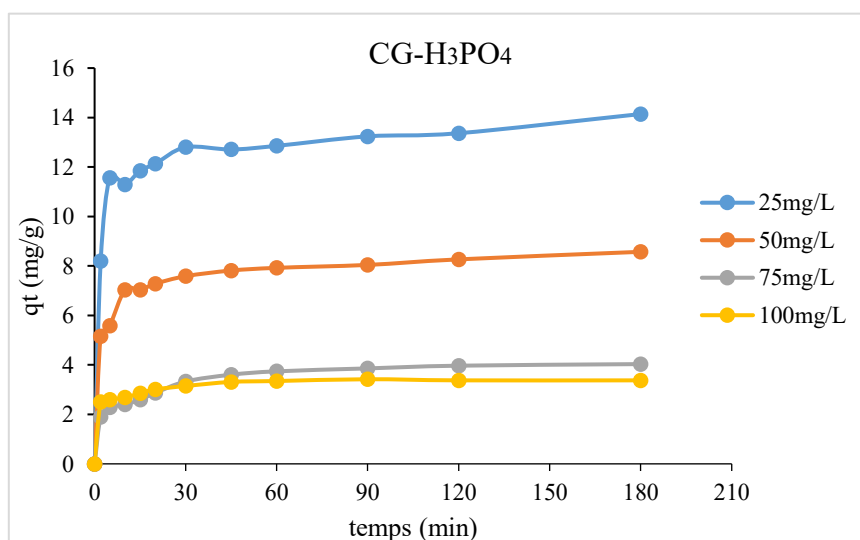


Figure III.11 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps à différentes concentrations initiales de DC pour l'adsorbant CG-H₃PO₄.

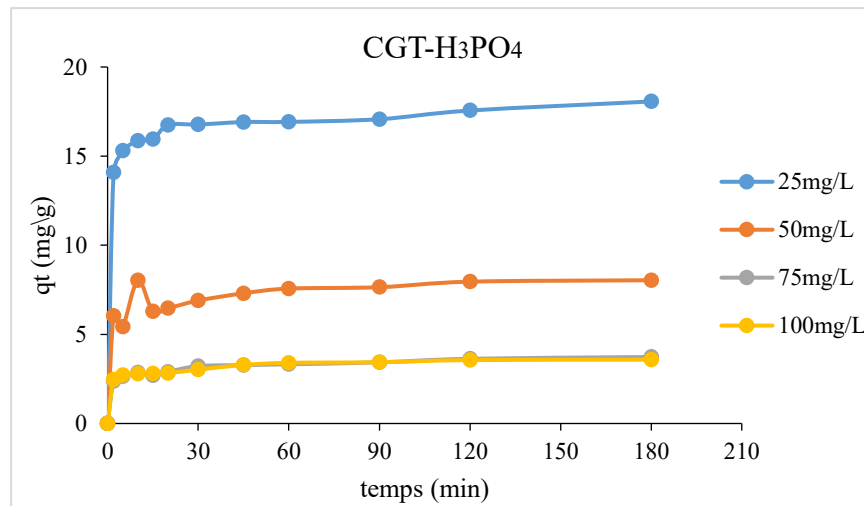


Figure III.12 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps à différentes concentrations initiales de DC pour l'adsorbant-H₃PO₄.

Les résultats présentés dans les figures (III.11) et (III.12) révèlent un comportement similaire pour les deux adsorbants. Pour chaque concentration initiale, la quantité adsorbée augmente rapidement au début de l'expérience, ce qui peut s'expliquer par la disponibilité élevée des sites actifs à la surface des adsorbants. Par la suite, un plateau est atteint vers 120 minutes, quelle que soit la concentration initiale de DC, indiquant l'équilibre. De plus, les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale de DC entraîne une diminution de la quantité adsorbée, ce qui pourrait être attribué à la saturation progressive des sites actifs ou à des interactions compétitives entre les molécules de DC. Globalement, l'adsorbant CGT-H₃PO₄ présente des capacités d'adsorption légèrement supérieures à celles de CG-H₃PO₄, ce qui pourrait être lié à une surface spécifique plus développée ainsi qu'à une porosité mieux adaptée au processus d'adsorption [17].

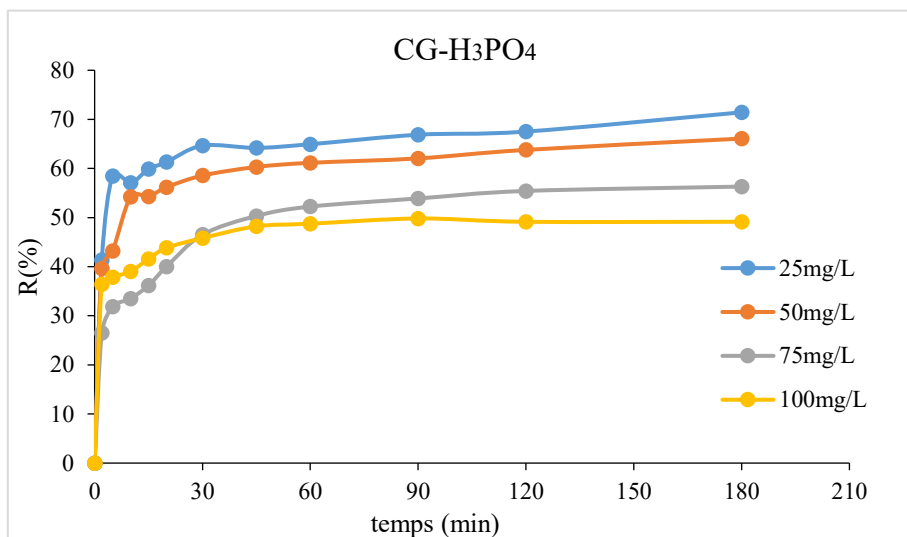


Figure III.13 : Evolution rendement d’adsorption en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales pour l’adsorbant-H₃PO₄.

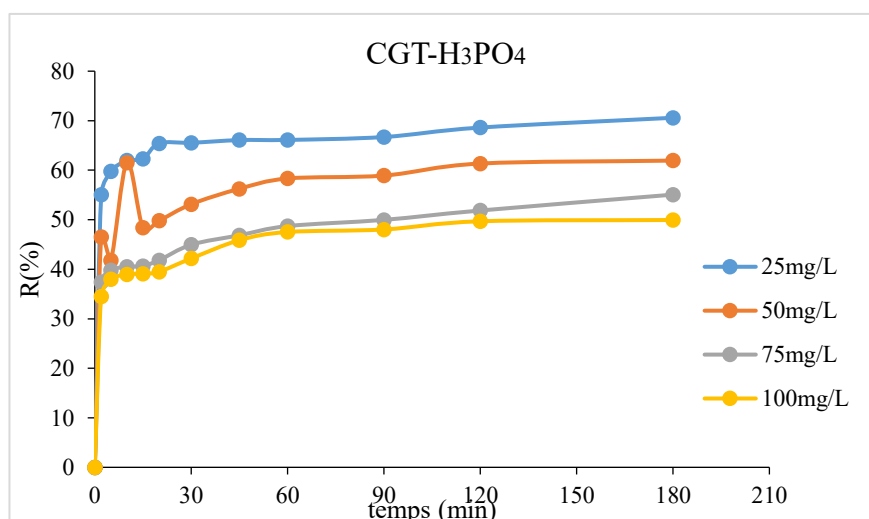


Figure III.14 : Evolution rendement d’adsorption en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales pour l’adsorbant CGT-H₃PO₄.

Par ailleurs, les résultats des figures (III.13) et (III.14) montrent qu’à faible concentration en DC, les deux adsorbants présentent des rendements d’adsorption élevés, atteignant environ 70 %, ce qui témoigne d’une grande efficacité d’élimination. Cependant, à mesure que la concentration initiale en DC augmente, le rendement d’adsorption diminue. Cette baisse peut être attribuée à la saturation progressive des sites actifs disponibles à la surface des adsorbants, qui ne peuvent plus adsorber efficacement l’excès de molécules de DC présentes en solution. Ainsi, l’étude de ces deux paramètres a permis de déterminer des

conditions optimales d'adsorption : une concentration initiale en DC de 50 mg/L et un temps d'équilibre de 120 minutes pour les deux adsorbants [17].

III.3.3. Etude de L'influence de pH de la solution

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption, car il influence à la fois la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de la molécule adsorbée.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'équilibre (120 min), à température ambiante, avec 0,5 g d'adsorbant mis en contact avec 50 ml d'une solution de diclofénac à 50 mg/L. l'agitation a été maintenue à 350 tr/min pendant 2 heures. Après centrifugation à 6000 tr/min pendant 3 minutes, l'absorbance des solutions a été mesurée à la longueur d'onde maximale propre à chaque pH. Les résultats relatifs à la quantité adsorbée ainsi qu'au rendement d'adsorption pour les deux adsorbants sont présentés dans les figures ci-dessous.

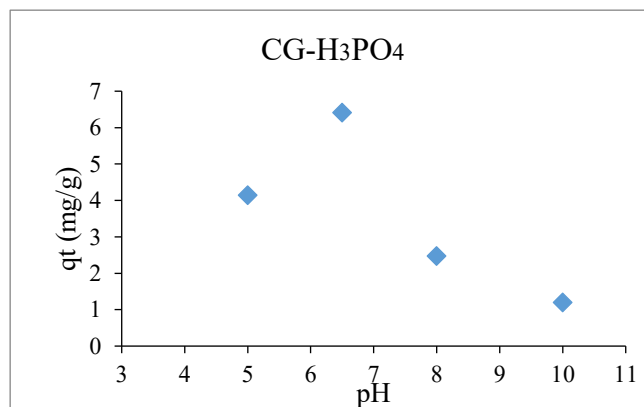


Figure III.15 : Evolution de la quantité d'adsorption en fonction du pH de la solution – adsorbant CGT-H₃PO₄.

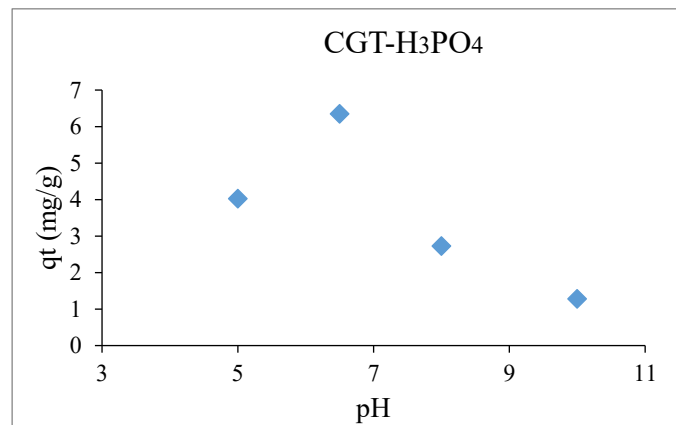


Figure III.16 : Evolution de la quantité d'adsorption en fonction du pH de la solution – adsorbant CG-H₃PO₄.

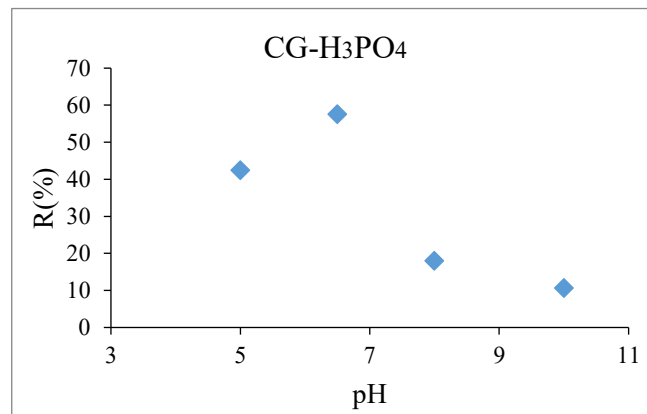


Figure III.17 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH de la solution – adsorbant CG-H₃PO₄.

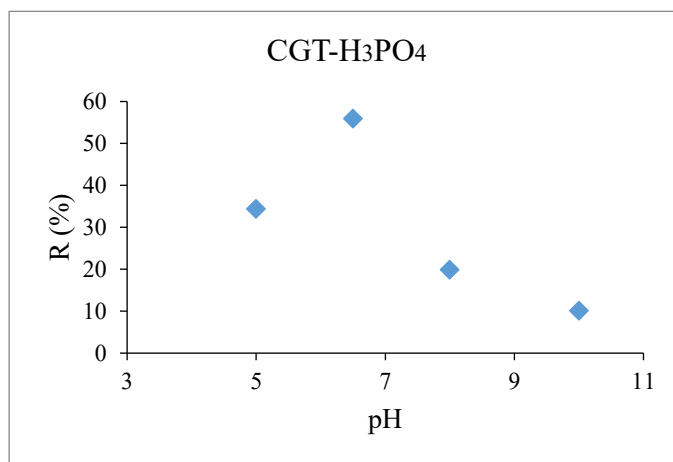


Figure III.18 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH de la solution – adsorbant CGT-H₃PO₄.

Les résultats expérimentaux montrent que le pH influence fortement l'efficacité d'adsorption des deux adsorbants, CG-H₃PO₄ et CGT-H₃PO₄. La capacité maximale d'adsorption est observée autour de pH 6,5, ce qui indique que cette valeur constitue un pH optimal pour le système étudié [36].

Ce comportement peut s'expliquer par la nature chimique du diclofénac sodique, qui est un acide faible ($pK_a \approx 4$) présent en solution sous forme anionique (COO^-) à pH supérieur à 4. Par ailleurs, les valeurs de pH_{PCZ} des deux adsorbants (2,15 pour CG-H₃PO₄ et 2,20 pour CGT-H₃PO₄) montrent que leurs surfaces deviennent chargées négativement au-dessus de ces pH.

Ainsi, à pH très acide ($pH < 4$), la forte présence d'ions H^+ peut concurrencer les molécules de diclofénac pour les sites actifs, ce qui réduit l'adsorption.

À pH basique, la surface des adsorbants est chargée négativement, tout comme les ions diclofénac. Il en résulte une répulsion électrostatique, entraînant une diminution de l'adsorption.

Le pH 6,5 représente un bon compromis : la surface de l'adsorbant est négative, mais d'autres interactions comme les forces de Van der Waals, les interactions $\pi-\pi$ ou les effets de porosité favorisent l'adsorption, malgré la répulsion modérée. Ce comportement traduit donc un équilibre optimal entre la forme ionique du diclofénac et la surface de l'adsorbant.

III.4. Études des isothermes d'adsorption

Dans le but de représenter le comportement d'adsorption du diclofénac sur les coques de glands (CG) et les coquilles de graines de tournesol (CGT) traitées à l'acide phosphorique (H_3PO_4), nous avons appliqué trois modèles d'isothermes couramment utilisée : Langmuir, Freundlich et Temkin.

Les différents paramètres obtenus à partir de ces modèles sont présentes dans tableau ci-dessous :

Tableau III.6 : les valeurs des constantes des modèles des isothermes.

Isothermes	Paramètres	Les résultats	
		CG- H_3PO_4	CGT- H_3PO_4
Langmuir	R^2	0,417	0,642
	q_{max}	17,33	19,608
	K_L	0,0152	0,0145
	R_L	[0,397 – 0,725]	[0,135-0,384]
	ARE	0,488	0,476
Freundlich	R^2	0,918	0,975
	K_F	0,094	0,104
	$1/n_F$	1,492	1,469
	n_F	0,67	0,68
	ARE	0,1829	0,096
Temkin	R^2	0,995	0,988
	B_T	11,862	12,724
	K_T	0,116	9,018
	ARE	0,0519	7,665

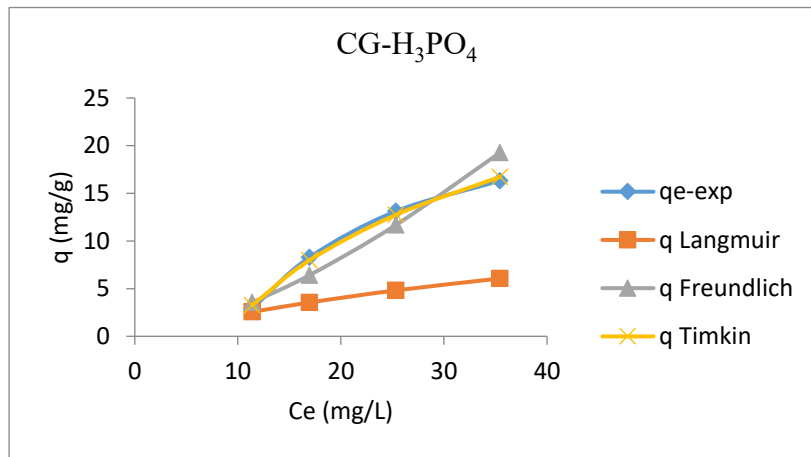


Figure III.19 : Comparaison des trois modèles d’isotherme d’adsorption du diclofénac sur l’adsorbant CG-H₃PO₄ avec celui obtenue expérimentalement.

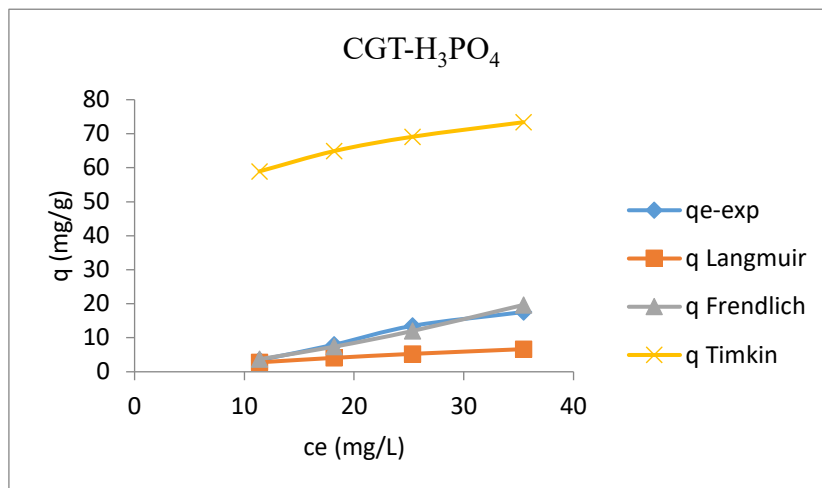


Figure III.20 : Comparaison des trois modèles d’isotherme d’adsorption du diclofénac sur l’adsorbant CGT-H₃PO₄ avec celui obtenue expérimentalement.

Les résultats obtenus montrent ce qui suit :

Premièrement, l’analyse des coefficients de corrélation R^2 et des erreurs relatives moyennes (ARE) indique que les données expérimentales d’adsorption du diclofénac sur l’adsorbant CG-H₃PO₄ sont mieux décrites par le modèle isotherme de Temkin, tandis que celles correspondant à l’adsorption sur CGT-H₃PO₄ suivent le modèle de Freundlich. En effet, pour ces deux modèles, les coefficients de corrélation R^2 sont les plus élevés et les valeurs d’ARE sont les plus faibles parmi les modèles testés. Cette conclusion est également

confirmée par la superposition graphique entre les courbes expérimentales et les isothermes modélisés : le modèle de Temkin s'ajuste parfaitement aux données expérimentales pour CG-H₃PO₄, tandis que pour CGT-H₃PO₄, c'est le modèle de Freundlich qui montre la meilleure concordance [16, 17].

Par ailleurs, l'étude des paramètres des trois isothermes appliqués aux deux adsorbants permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le facteur de séparation R_L , compris entre [0,397 – 0,725] pour CG-H₃PO₄ et [0,135 – 0,384] pour CGT-H₃PO₄, est dans l'intervalle $0 < R_L < 10$, ce qui indique que l'adsorption est favorable et de nature physique.
- Le paramètre n_F du modèle de Freundlich est inférieur à 1 pour les deux adsorbants, ce qui suggère une adsorption favorable du diclofénac sur toute la gamme de concentrations étudiée, avec une affinité modérée entre le soluté et l'adsorbant.
- Enfin, la constante B_T du modèle de Temkin, liée à la chaleur d'adsorption, permet d'évaluer le caractère thermodynamique du processus. Dans cette étude, les valeurs de B_T sont supérieures à 1 J/mol pour les deux adsorbants, indiquant que l'adsorption du diclofénac est exothermique.

III.5. Étude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption du diclofénac sur les adsorbants à base de coques de glands (CG-H₃PO₄) et de coquilles de graines de tournesol (CGT-H₃PO₄) a été réalisée en appliquant les modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire. Les résultats, présentés dans le tableau (III.7), montrent que :

Le modèle du pseudo-premier ordre, proposé initialement par Lagergren, suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la quantité de soluté restant à adsorber. Lorsqu'il est appliqué aux données expérimentales de l'adsorption du diclofénac, ce modèle présente des coefficients de corrélation R^2 faibles pour les deux adsorbants (CG-H₃PO₄ et CGT-H₃PO₄). En outre, les quantités adsorbées calculées ($q_{e,thq}$) sont significativement différentes des valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$), et les erreurs relatives (ARE) sont élevées. Ces écarts indiquent que ce modèle ne permet pas de représenter adéquatement le mécanisme d'adsorption du diclofénac sur les matériaux étudiés [17].

En revanche, l'application du modèle du pseudo-second ordre a donné des résultats très satisfaisants. Les coefficients de corrélation R^2 sont proches de 1, les valeurs théoriques de

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

q_e sont en bon accord avec les données expérimentales, et les valeurs d'ARE sont faibles, ce qui confirme que ce modèle décrit avec précision le comportement cinétique du processus. Il en découle que l'adsorption du diclofénac sur les adsorbants CG-H₃PO₄ et CGT-H₃PO₄ suit une cinétique de pseudo-second ordre, suggérant que le mécanisme d'adsorption est probablement contrôlé par une interaction chimique entre l'adsorbant et le soluté.

Tableau III.7 : Les valeurs des paramètres des différents modèles cinétique et adsorbants (CGT-H₃PO₄ et CG-H₃PO₄).

Modèles	C (mg/L)	25		50		75		100	
Pseudo- premier Ordre	Adsorbant	CGT	CG	CGT	CG	CGT	CG	CGT	CG
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	3,424	2,910	7,162	8,266	13,494	13,106	17,559	16,318
	$q_{e,theo}$ (mg/g)	0,967	1,449	1,175	2,108	3,625	5,446	11,381	12,807
	K_1	0,023	0,027	0,014	0,028	0,027	0,045	0,002	0,003
	ARE	7,481	7,213	7,162	7,231	7,934	7,902	6,382	6,183
	R^2	0,987	0,941	0,144	0,887	0,962	0,979	0,573	0,591
Pseudo- second Ordre	$q_{e,exp}$ (mg/g)	3,424	2,910	7,956	8,266	13,494	13,106	17,559	16,318
	$q_{e,theo}$ (mg/g)	3,649	3,649	8,130	8,620	13,888	13,888	18,181	16,949
	K_2	0,052	0,052	0,036	0,033	0,0238	0,023	0,027	0,050
	ARE	3,080	5,470	1,805	2,150	1,256	1,331	4,126	4,972
	R^2	0,996	0,996	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999
Diffusion Intra- particulaire	Kd_1	0,103	0,158	0,223	0,627	0,157	0,949	0,641	1,118
	C_1	2,343	1,299	5,754	4,454	11,14	7,678	13,57	10,74
	R^2_1	0,904	0,970	0,142	0,882	0,790	0,871	0,900	0,970
	Kd_2	0,077	0,054	0,107	0,112	0,203	0,167	0,181	0,030
	C_2	2,581	2,256	6,663	7,035	11,20	11,43	15,54	16,27
	R^2_2	0,989	0,867	0,913	0,985	0,981	0,945	0,930	0,113

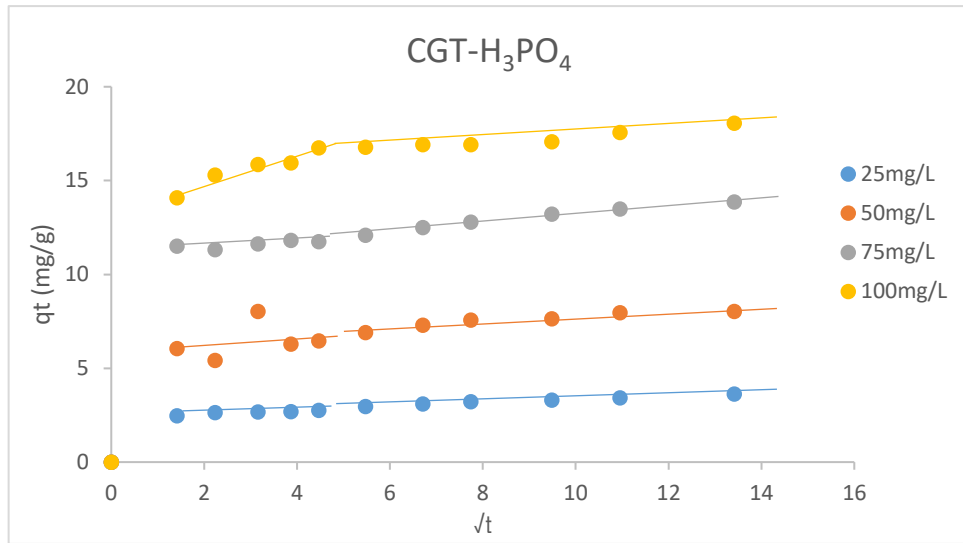


Figure III.20 : Représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire de l'adsorbant CGT-H₃PO₄.

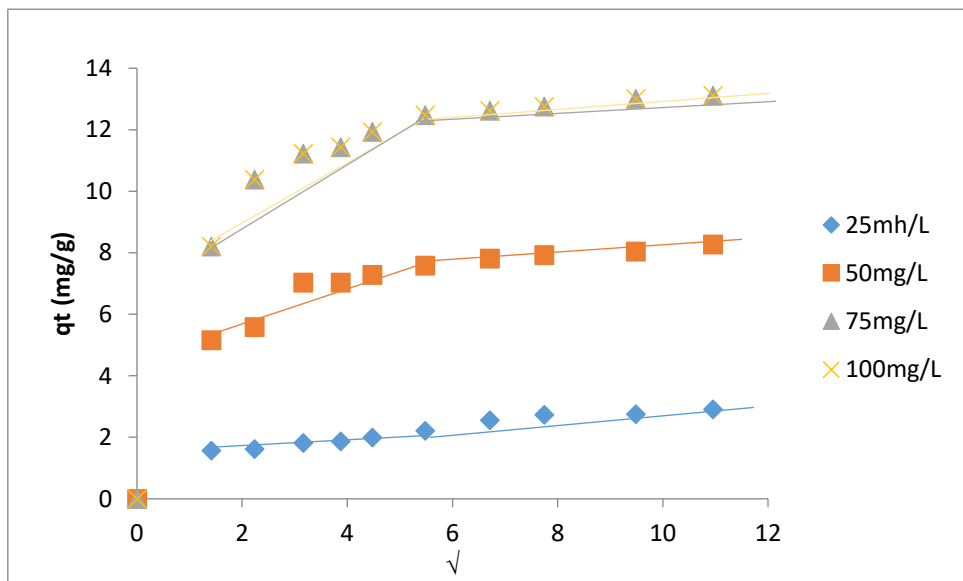


Figure III.21 : Représentation graphique de modèle diffusion intra-particulaire de l'adsorbant CG-H₃PO₄.

Les figures (III.20) et (III.21) présentent l'application du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris pour l'adsorption du diclofénac sur les deux adsorbants (CGT-H₃PO₄, CG-H₃PO₄). L'analyse des courbes montre que :

Les courbes ne passent pas par l'origine, ce qui suggère que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique étape du processus d'adsorption. Une première phase rapide est associée à la diffusion à travers la couche limite, suivie d'une seconde phase plus lente,

correspondant à la diffusion intra-particulaire à l'intérieur des pores des adsorbants. Plus les concentrations initiales sont élevées, plus la valeur des q_t augmente, ce qui indique des plus grandes quantités adsorbées. Ces observations confirment que le processus d'adsorption suit un mécanisme complexe à plusieurs étapes, où la diffusion intra-particulaire joue un rôle important, mais non exclusif pour les deux adsorbants.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption du diclofénac, un médicament anti-inflammatoire, sur des déchets agricoles, à savoir les coques de glands (CG) et les coques de glands avec tournesol (CGT), traités ou non à l'acide phosphorique (H_3PO_4).

Les adsorbants, naturels et traités, ont tout d'abord été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'identifier les groupes fonctionnels de surface. Le point de charge nulle (pH_{PCZ}) a été déterminé, ainsi que la porosité via la méthode de déplacement de liquides.

L'équilibre d'adsorption du diclofénac sur les adsorbants traités à l' H_3PO_4 a ensuite été étudié en faisant varier plusieurs paramètres opératoires : la concentration initiale du diclofénac, la masse d'adsorbant, et le pH de la solution.

Les résultats ont montré que le rendement d'adsorption du diclofénac atteint environ 70 % pour une dose d'adsorbant de 4 g/L et une concentration initiale de 25 mg/L, l'adsorption étant plus favorable en milieu légèrement acide ($pH \approx 6,5$).

L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que le processus suit un modèle de pseudo-second ordre. Par ailleurs, l'analyse selon le modèle de diffusion intra-particulaire a montré que cette dernière ne constitue pas l'unique étape limitante du processus d'adsorption.

D'un point de vue isothermique, l'adsorption du diclofénac est mieux décrite par le modèle de Temkin pour l'adsorbant CG- H_3PO_4 , et par le modèle de Freundlich pour l'adsorbant CGT- H_3PO_4 , indiquant une adsorption favorable, physique et de nature exothermique.

L'ensemble de ces résultats met en évidence le potentiel des coques de glands et des coquilles de tournesol traitées à l'acide phosphorique comme matériaux adsorbants efficaces pour l'élimination du diclofénac dans les eaux contaminées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Tixier, C., signer, H. P., Oellers, S., & Muller, S. R. 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofénac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface water. *Environmental science & Technology*, 37(6), 1061-1068.
- [2] : Schwaiger, J., Ferling, H., & Negele, R. D. 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofénac : parti I . Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68(2), 141-150.
- [3] : Crini., G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : a review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085.
- [4] : Ioannidu, O., & Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966-2005.
- [5] : El-Hendawy, A.A., 2006. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(2), 159-166.
- [6] : Molina-Sabio, M., & Rodriguez-Reinso, F., 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 241 (1-3), 15-25.
- [7] : BECHKI., M., 2018. Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix. Thèse.Doc.Univ-KASDI MERBAH-OURGLA, 25 P.
- [8] : BENKARTOUSSA., M., 2020/2012. Utilisation de bio-sorbants dans l'adsorption de plus d'un polluant. These.Doc-Univ-constantine 3. 4 P.
- [9] : MESSAOUDA., S., 2017. Etude des procédés membranaires pour la dépollution des eaux industrielles.These.Doc.Univ-CONSTANTINE 3. 6-7 P.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [10] : BESSE, J., 2010. Impact environnemental des médicaments a usage humain sur le milieu receptr :évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les cosystèmes d'eau douce , These-Doc-Univ- de METZ.FRANCE.
- [11] : BACHELOT, M., Juliet. 2012. Contamination de moules (mytilus sp) en milieu marin par des substances pharmaceutiques et produits de sion .These-DocUniv-MONTPELLIER 1.
- [12] : N. VIENO et AL. FATE., 2014. of diclofinace in imunicipalwastewatertreatmentplant-areview. Environment international.
- [13] : MUHAMAD, S., SHAMASUDI, S., FARHAN, A., SUZYLAMALI, I., June 2022. A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier, Journal of Environmentalchemical Engineering volume 10, ISSUE 3, 107541.
- [14] : MONTIEL A-juillet-août 2006. Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux. Environnements, Risques & santé. Vol 5, n 4.
- [15] : SEKIRIFA., ML., 2012. Etude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. These.Doc.Univ-BADJI MOKHTAR6ANNABA.
- [16] : BAHJA., H., 2020/2021. Etude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels non modifiés. These.Doc.Univ.A.MIRA.BEJAIA. 15-21-22-45-50-51-52 P.
- [17] : BOUSBA., S., 2015. Préparation et caractérisation des adsorbants à base de résiduaires pour l'élimination des polluants organiques et l'eau. These-Doc.Univ-CONSTANTINE 3. 6-7 P.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [18] : Giles, C.H., Mceman, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. « Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface area of solids ». Journal of Chemical Society, 3972-3993).
- [19] : CHITOUR., C.E., 2004. physico-chimie des surfaces, les interfaces gar-solide et liquidesolide, vol 2, OPU, ALGER.
- [20] : Langmuir, I. 1918. The constitution and fundamentalprophéties of solides and liquides journal the american chemical society.38 (11),2221-2295.
- [21] : Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution Z Journal of pysical and chemistry. 57,385-471.
- [22] : M.I. TEMKIN., V. PYZHEV., 1940. kinetics of ammoniasynthesis on promotedironcatalyst. Acta physicochimi, U.R.S.S., 12. P P.327-356.
- [23] : Langargen, S., Srenska, B.K., 1898. Zur théorie der sogenamten adsorption geloesterstaffe. Kungliega Svenskaventenskapsakademiens handlinger.24,1-39.
- [24] HO, Y.S.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Biochemistry. 34,451-465.
- [25] : SAMAH ZAKI NAJI., CHING THAIN TYE., January 2022., A reiew of the synthesis of activatedcarbon for biodiesel production precursor, preparation, andmodification, Energy conversion and_Mangement., X, volume 13, 100 152.
- [26] : Weber., w. J., Morris, JC., 1963. Kinetics of adsorption on charbon from solution, Journal of the sanitarg Engineering Division. 89,31-60 P.
- [27] : B., HAYOUN, M., BOUROUINA, M., PAZOS, M.A., SANROMANA, S., BOUROUINA-BACHA. 2020. Equilibrium study, Modeling and optimization of Model Druy, Adsorption process by sunflower seed shells, appl.sci, 3271.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [28] : CARDOT., C., 1999. Les traitements de l'eau- procédés physico-chimiques et biologiques. Edition EllipsesTechnosup. PARIS.
- [29] : GILES., CH., MCEMAN., T.H., NAKHWA. SN., SMITH. D., 1960. studies in adsorption XI. A system of classification.
- [30] : ANDRIANASOLO., F., 2014. Modalisation statique et dynamique de la composition de la graine de tournesol (Hélianthes annuel) sous l'influence des facteurs agronomiques et environnementaux. Thèse. Doc. Univ-toulouse, 14-15-17 P.
- [31] : HUI, L., JUN, L., KEXIN, Z., MQILI, DANYANGZHA., DONGKAI, S., WEIYIN, Z., 10 October 2004. Agricultural biomass/waste-based materials could be a potential. Adsorption-type remediation contributor to environmental pollution induced by pesticides-A critical review, science of the total environment, volume 946, 174180.
- [32] : SEBTI., M., ASSAF., N., DEMDOUM., S., &MUIR., G., 2021. Utilisation des glands de chêne dans la préparation du couscous bill ballout a Jijel, Algérie. Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. P 5-6-8.
- [33] : ROUESSAC, F., & ROUESSAC, A., 2010. Chimie analytique : analyse chimique et instrumentation (8^e éd).Paris. Dynod.
- [34] : SATOUH, S., 2023/2024. Modélisation de l'adsorption des polluants organiques par un biochar issu de déchet organique.These-Doc-Univ-20 Aout 1955-Skikda. P 69.
- [35] : SASHI, S., UROOSA, N., GUPTA, E., 2025. valorisation of agricultural residue as rawmaterial for the development of value- addedproducts, Sustainable Mangement of Agro-foodwaste, fundamental Aspects and Practical Applications. P 19-21.
- [36] : John. J., Alvear-Daza, Julian. A., Rengifo-Herrera & Luis Rene Pizzio. 2014. Performance and optimization of diclofenac on to activated carbon synthesized from sunflower seed ground Water Samples. Volume 30, P 783-800, Journal springuer nature link.

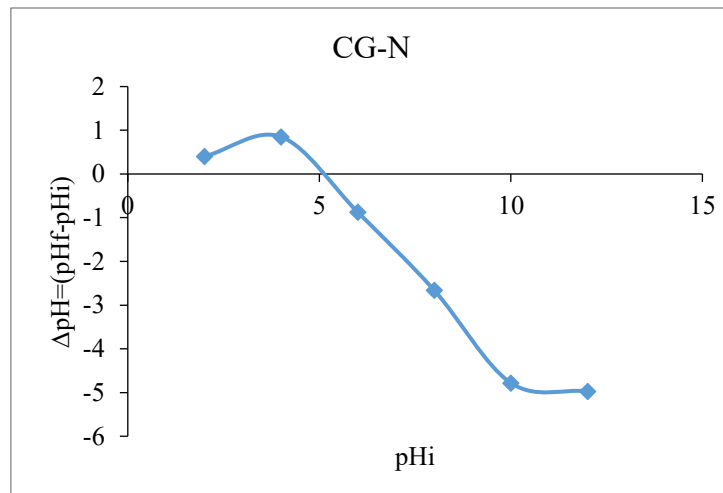


Figure 1 : Courbe de variation de pH en fonction du ΔpH initial pour l'adsorbant CG-N

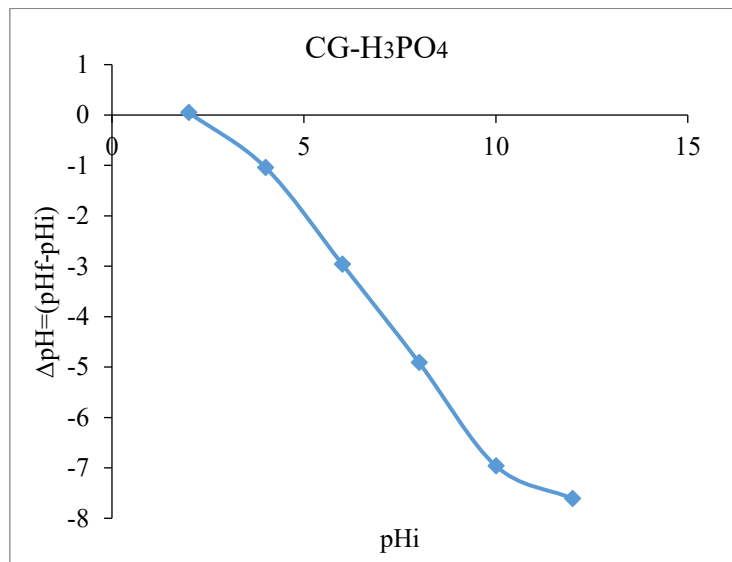


Figure 2 : Courbe de variation de ΔpH en fonction du Ph initial pour l'adsorbant CG-H₃PO₄

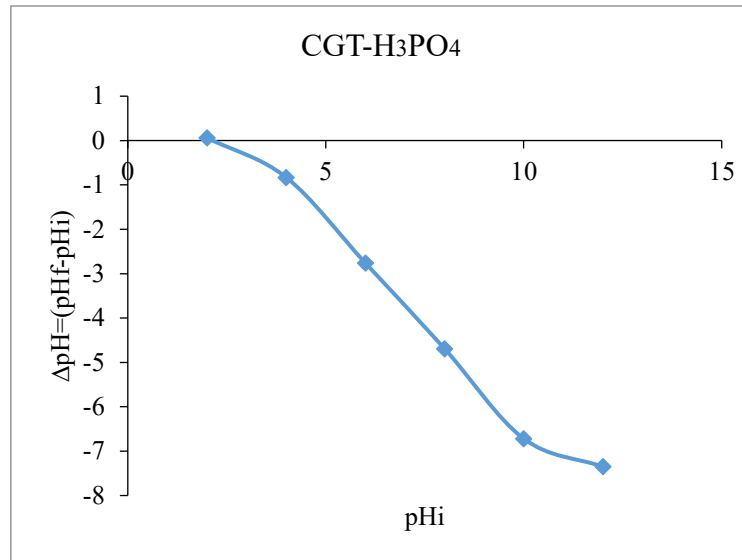


Figure 3 : Courbe de variation de ΔpH en fonction du pH initial pour l'adsorbant CGT-H₃PO₄

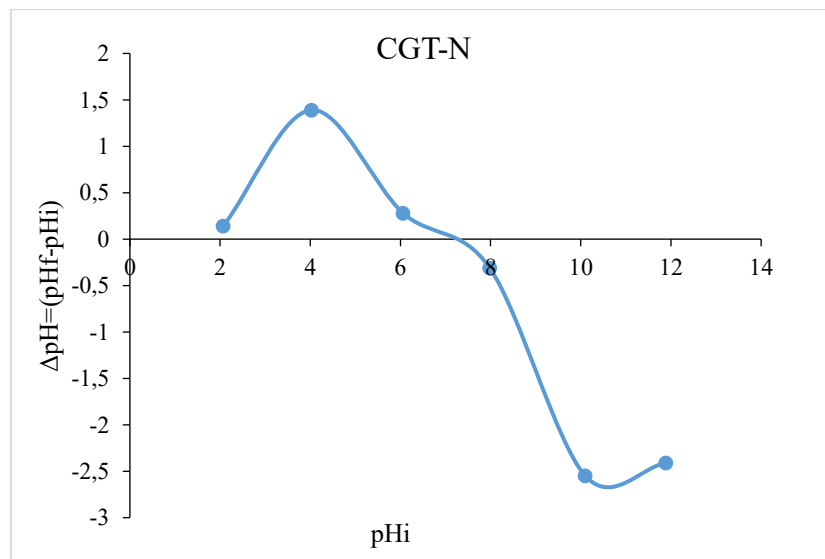


Figure 4 : Courbe de variation de ΔpH en fonction du pH initial pour l'adsorbant CGT-N

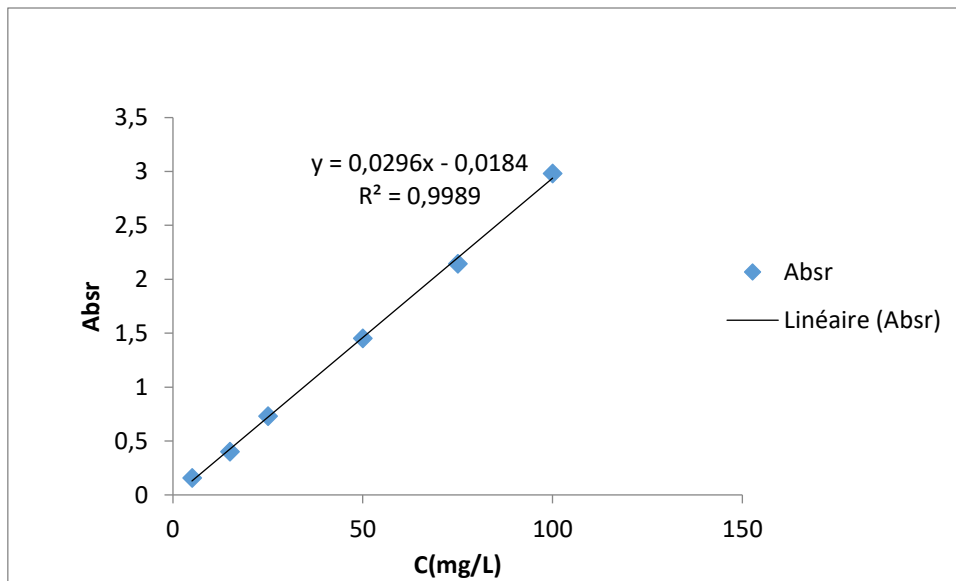


Figure 1 : courbe d'étalonnage du diclofénac à pH=5 ; $\lambda_{\max} = 274$ nm

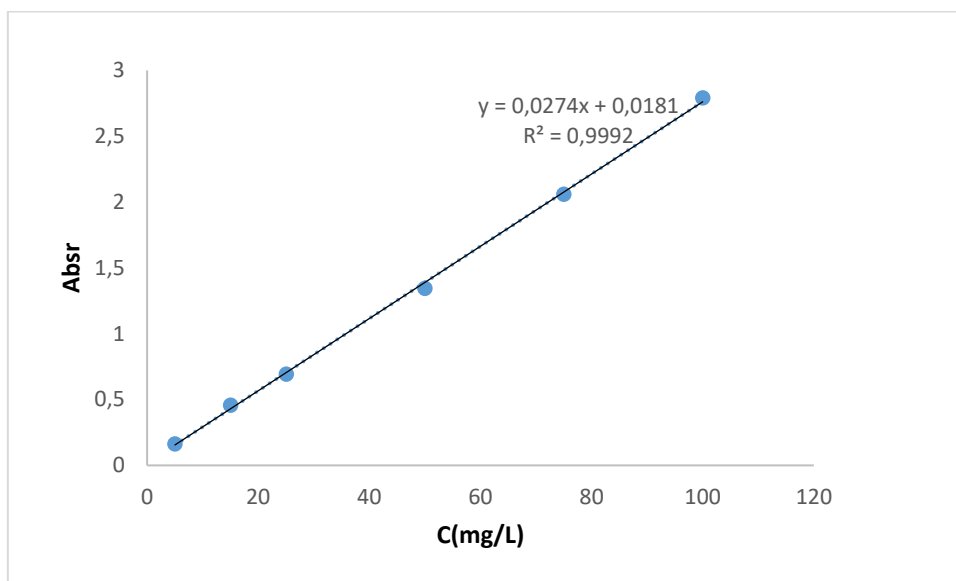


Figure 2 : courbe d'étalonnage du diclofénac à pH≈6,5 ; $\lambda_{\max} = 273$ nm

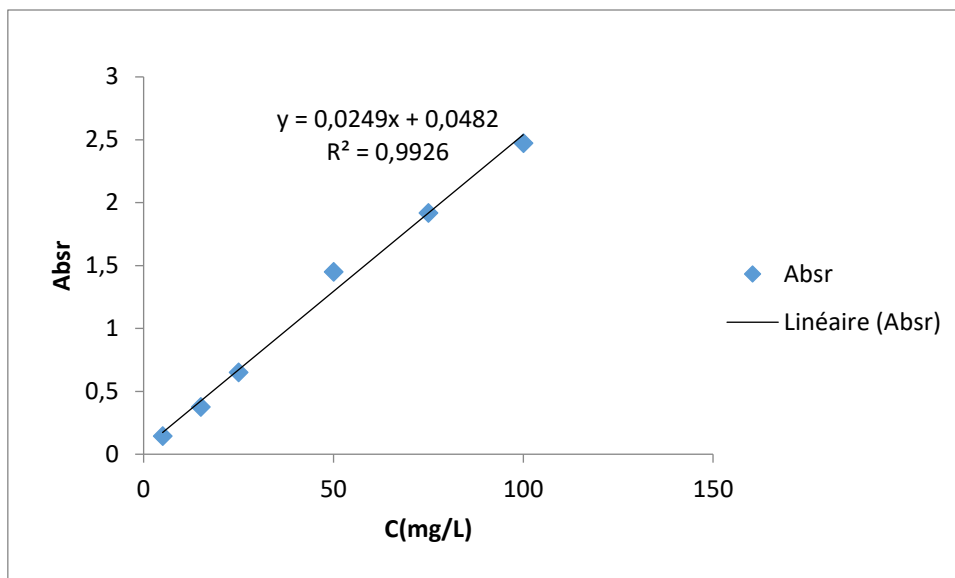


Figure 3 : courbe d'étalonnage du diclofénac à pH=8 ; $\lambda_{\max} = 276$ nm

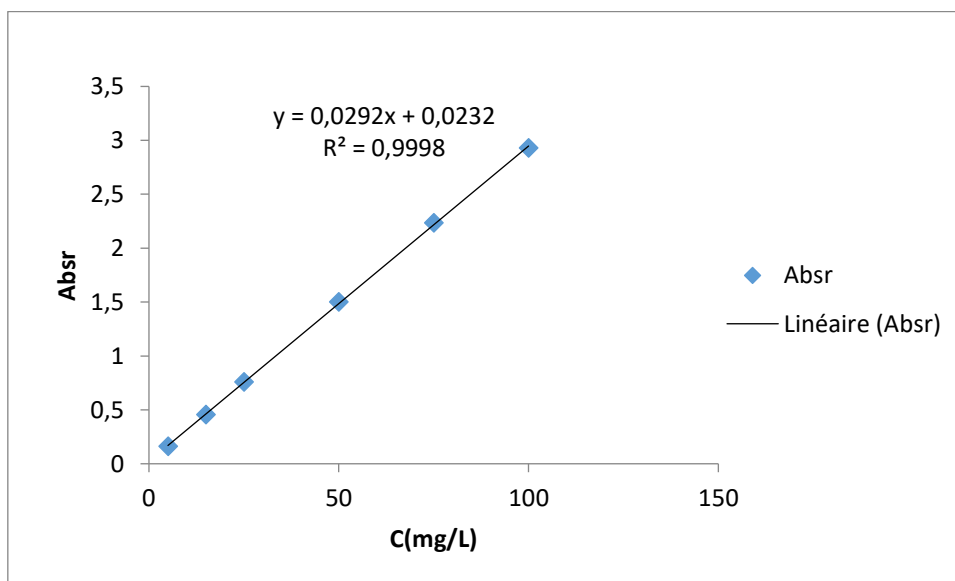


Figure 4 : courbe d'étalonnage du diclofénac à pH=10 ; $\lambda_{\max} = 274$ nm

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du diclofénac, un composé pharmaceutique, à l'aide de deux adsorbants : les coquilles de graines de tournesol (CGT) et les coques de glands (CG), préalablement traitées à l'acide phosphorique (H_3PO_4). Les matériaux adsorbants ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par la mesure du pH au point de charge nulle (pHpzc), ainsi que par la méthode de déplacement de liquides. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment le pH de la solution, la concentration initiale en diclofénac et la masse de l'adsorbant, a été étudiée. Les résultats montrent que l'adsorption est plus efficace dans un milieu légèrement acide, autour de $pH \approx 6,5$. Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Il a été observé que le modèle de Freundlich s'ajuste le mieux aux données obtenues pour l'adsorbant CGT- H_3PO_4 , tandis que le modèle de Temkin convient davantage à l'adsorbant CG- H_3PO_4 .

Par ailleurs, l'étude cinétique indique que l'adsorption du diclofénac sur les deux adsorbants suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre, ce qui suggère que le processus est principalement de nature physique.

Abstract

This study focuses on the adsorption of diclofenac, a pharmaceutical compound, using two adsorbents: sunflower seed shells (CGT) and a corn husks (CG), both chemically activated with phosphoric acid (H_3PO_4). The physicochemical properties of the adsorbents were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), determination of the point of zero charge (pHpzc), and the liquid displacement method for porosity assessment. The effect of various experimental parameters such as solution pH, initial diclofenac concentration, and adsorbent dose was investigated. The results indicate that adsorption is most efficient in a slightly acidic medium, with optimal performance observed around $pH \approx 6.5$. Equilibrium data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models. The Freundlich model provided the best fit for CGT- H_3PO_4 , while the Temkin model showed better correlation with the adsorption behavior of CG- H_3PO_4 .

Furthermore, kinetic studies revealed that diclofenac adsorption onto both adsorbents follow a pseudo-second-order kinetic model, suggesting that the adsorption process is predominantly physical in nature.

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة امتزاز الديكلوفيناك، وهو مركب صيدلاني، باستخدام مادتي امتزاز: قشور بذور عباد الشمس (CGT) وقشور البلوط (CG)، بعد معالجتهما كيميائياً بحمض الفوسفوريك (H_3PO_4). تم توصيف الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد المازة باستخدام تقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، وتحديد قيمة الرقم الهيدروجيني عند نقطة الشحنة الصفرية (pHpzc)، بالإضافة إلى استخدام طريقة إزاحة السوائل لتحديد المسامية.

تمت دراسة تأثير عدة عوامل تجريبية، مثل الرقم الهيدروجيني للمحلول، التركيز الابتدائي للديكلوفيناك، وكتلة المادة المازة. أظهرت النتائج أن الامتزاز يكون أكثر فعالية في وسط حمضي قليلاً، حيث تحقق أفضل أداء عند $pH \approx 6.5$.

تم تحليل بيانات التوازن باستخدام نماذج الامتزاز لكل من لانغموير، وفروندليش، وتمكن. وقد تبين أن نموذج فروندليش هو الأنسب لوصف سلوك امتزاز CGT- H_3PO_4 ، بينما أعطى نموذج تمكين توافقاً أفضل مع بيانات CG- H_3PO_4 . علاوة على ذلك، أظهرت الدراسات الحركية أن امتزاز الديكلوفيناك على كلا المازتين يتبع نموذج الحركية من الدرجة الثانية الكاذبة، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز ذات طبيعة فيزيائية بشكل رئيسي.