

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

يم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

تليج

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique appliqué

Par :

Nia Meriem

THEME

Adsorption du phénobarbital sur un matériau poreux

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. GUIBADJ Djamel AbdeNacer

M.C.A

Président

Mr. KORIBA Bakhti

M.A.A

Examineur

Mlle. BATANA Fatima Zohra

M.A.A

Promotrice

Année Universitaire 2015/2016

SOMMAIRE

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
I. Introduction générale	1
Chapitre I : Partie bibliographique	
1. Médicaments	3
1.1. Définition	3
1.2. Différentes familles de médicaments	3
1.3. Toxicité des médicaments	4
1.3.1. Différents types de toxicité	4
1.4. Rejets médicamenteux	4
2. Phénobarbital	5
2.1. Propriétés physicochimiques	5
2.2. Indication- Toxicité	6
2.2.1. Médecine humaine	6
2.2.2. Médecine vétérinaire	6
3. Généralités sur l'adsorption	6
3.1. Introduction	7
3.2. Définition	7
3.3. Différents types d'adsorption	7
3.4. Spécificité de l'adsorption	8
3.5. Facteurs influençant sur l'adsorption	9
3.6. Cinétique d'adsorption	9

4. Généralités sur les charbons actifs	10
4.1. Charbons actifs	10
4.2. Origine du charbon actif	11
4.3. Charbon actif en poudre (CAP)	11
4.4. Charbon actif en grain (CAG)	11
4.5. Elaboration des charbons actifs	11
4.6. Carbonisation	11
4.7. Activation	12
4.8. Propriétés physico-chimiques et texturales	13
4.9. Utilisation des charbons actifs	14
4.10. Régénération du charbon actif	14
Chapitre II : Partie expérimentale	
1. Produits et matériel	15
1.1. Produits	15
1.2. Matériel	15
2. Protocole expérimental	15
2.1. Préparation des solutions étalons	15
2.2. Préparation du charbon actif	16
2.3. Processus d'adsorption	16
2.4. Cinétique d'adsorption	16
3. Analyse par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)	17
4. Résultats et discussions	19
4.1. Courbes d'étalonnage (limite de linéarité)	19
4.2. Cinétiques d'adsorption	20
4.3. Modèles de cinétiques d'adsorption	23

4.3.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	23
4.3.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	25
4.3.3. Modèle d'Elovich	27
4.3.4. Modèle de la diffusion intra-particulaire	28
4.3.5. Modèle de la fonction puissance	30
Conclusion générale	34
Références bibliographiques	

Remerciements

*Avant toute chose, Je remercie **ALLAH** le tout puissant, de m'avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.*

*Je remercie sincèrement les membres de jury : Mr. **GUIBADJ DJAMEL ABDELNACER** d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mr. **KORIBA Bakhti** pour avoir eu l'amabilité de lire et de juger ce travail.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Mademoiselle **BATANA Fatima Zohra** pour l'aide qu'elle m'a apportée et pour l'intérêt constant qu'elle m'a cessé d'accorder pour l'orientation de ce travail.*

*Sans oublier Mr. **SAIDAT Boubaker** et Mr. **ZERGUINI Hocine** et le personnel de la Faculté de Médecine et du département de **Génie des Procédés** qui m'ont aidé dans mon travail.*

Aux enseignants et personnels de Département de Sciences de la Matière.

Je remercie mes collègues et mes amies pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À ma mère, mon père, mes sœurs et mes frères

À mon mari et à mon cher fils,

À tous ceux qui m'ont encouragé et qui me sont

chers

À mes amis et ma famille pour leurs conseils et

leurs soutiens précieux.

LISTE DES ABREVIATIONS

- : Taux d'adsorption initiale ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),
- : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption,
- a** et **b** : Constantes de l'équation de cinétique d'Elovich,
- a** et **b** : Constantes de l'équation de cinétique de la fonction puissance
- C** : Intersection de la droite avec l'axe des ordonnées (épaisseur de la couche limite),
- C₀** : Concentration initiale de l'adsorbat en ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),
- CAG** : Charbon Actif en Grain,
- CAP** : Charbon Actif en Poudre,
- C_e** : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),
- h** : Vitesse initiale d'adsorption,
- HPLC** : Chromatographie Liquide à Haute Performance,
- IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry,
- K₁** : Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre (min^{-1}),
- K₂** : Constante de vitesse d'adsorption de deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),
- K_{id}** : Constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$),
- m** : Masse de l'adsorbant (g),
- PHE** : Phénobarbital,
- PPO** : Pseudo-premier ordre,
- PSO** : Pseudo-second ordre,
- q_e** : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_{ecalc}** : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_{exp}** : Capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_m** : Capacité maximale de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- q_t** : Quantité d'adsorbât à l'instant t, par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
- R²** : Coefficient de corrélation des régressions linéaires,
- T** : Température (°C),
- T_{eb}** : Température d'ébullition,
- V** : Volume de la solution (L).

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation de la structure des charbons actifs	12
Figure II.1 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu	17
Figure II.2 : Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)	18
Figure II.3 : Spectre UV relatif au pic du phénobarbital	19
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du phénobarbital sur CAP F400 ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$) 200 tr. min ⁻¹ , T = 25°C	19
Figure II.5 : (a) Cinétique d'adsorption (b) : Pourcentage d'élimination ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, T = 25°C, 200 tr. min ⁻¹)	21
Figure II.6 : (a) Cinétique d'adsorption (b) : Pourcentage d'élimination ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, T = 30°C, 200 tr. min ⁻¹)	21
Figure II.7 : (a) Cinétique d'adsorption (b) Pourcentage d'élimination ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, T = 40°C, 200 tr. min ⁻¹)	22
Figure II.8: Cinétique d'adsorption du phénobarbital sur CAP F400 ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min ⁻¹ , T = 25°C, 30°C et 40°C)	23
Figure II.9: Représentation graphique de pseudo-premier ordre de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min ⁻¹ , (T = 25°C, 30°C et 40°C)	24
Figure II.10 : Représentation graphique de pseudo-second ordre de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min ⁻¹ , (T = 25°C, 30°C et 40°C)	26
Figure II.11: Représentation graphique du modèle d'Elovich de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min ⁻¹ , (T = 25°C, 30°C et 40°C)	27
Figure II.12 : Représentation graphique du modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min ⁻¹ , (T = 25°C, 30°C et 40°C)	29
Figure II.13 : Représentation graphique du modèle de la fonction puissance de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min ⁻¹ , (T = 25°C, 30°C et 40°C)	30

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Quelques familles importantes de médicaments	3
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques et structurales du phénobarbital	6
Tableau I.3 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	8
Tableau I.4 : Classification des pores d'un charbon actif	13
Tableau II.1 : Facteurs de linéarité et coefficients de corrélation du phénobarbital	20
Tableau II.2 : Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-ordre 1, pseudo-second ordre, Elovich, diffusion intra-particulaire et fonction puissance	31

Introduction générale

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétiques, papiers et produits pharmaceutiques) et la forte consommation de produits chimiques posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement et aussi provoque la mort de certaines espèces animales.

En outre, certains médicaments se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérogènes qui conduisent à la destruction de toute la vie animale ou végétale en dessous de la surface.

Aujourd'hui, il existe plusieurs médicaments ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules [1].

Le phénobarbital est l'un des médicaments synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de médicament ou des médicaments similaires s'avère d'un grand intérêt. Diverses techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées pour le traitement des effluents chargés en médicaments. Ces procédés incluent la coagulation - floculation, l'oxydation et l'ozonation, la filtration sur membranes et l'adsorption.

L'adsorption est l'une des technologies faciles à mise en œuvre, elle est largement utilisée pour le traitement des eaux. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques et de son coût peu élevé [2].

Dans le présent travail de mémoire de master, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du phénobarbital sur le charbon actif en poudre CAP F400.

Cette étude est subdivisée en deux parties.

Une partie bibliographique qui englobe :

- Généralités sur les médicaments et notamment le phénobarbital,
- Rappels sur l'adsorption, la cinétique et sa modélisation,
- Rappels sur le charbon actif et ses caractéristiques,

Une partie expérimentale comporte :

- Produits et matériels utilisés ainsi que le protocole expérimental suivi, Résultats obtenus et leurs discussions

1. Médicaments

1.1. Définition

On entend par médicament toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme et l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique ainsi que toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales.

Notamment, les produits diététiques contenant des substances chimiques ou biologiques qui confèrent à ces produits des propriétés spéciales recherchées en thérapeutique diététique, sont aussi considérés comme des médicaments [3].

1.2. Différentes familles de médicaments

Il existe plus d'une dizaine de milliers de médicaments regroupés en différentes grandes familles ou catégories. Chaque médicament est utilisé dans un but précis et par des spécialités différentes [4].

Le tableau suivant récapitule quelques familles importantes de médicaments :

Tableau I.1 : Quelques familles importantes de médicaments [4].

Familles	Rôles
Antibiotiques	Antimicrobiens
Anti-inflammatoires	Contre l'inflammation
Sédatifs ou calmants	Diminuent l'activité d'un organe
Analgésiques	Agissent contre la douleur
Antihistaminiques	Contre l'allergie
Antihypertenseurs	Luttent contre l'hypertension
Psychotropes	Traitement des maladies psychiatriques

1.3. Toxicité des médicaments

La toxicité est l'ensemble des manifestations toxiques indésirables consécutives à l'administration d'un médicament.

Les médicaments sont faits pour guérir, ils ne sont pas dépourvus de toxicité. Toute molécule exogène, c'est-à-dire apportée de l'extérieur, est susceptible d'avoir une certaine toxicité qui doit être évaluée.

C'est pourquoi les médicaments subissent un véritable parcours avant de recevoir leur autorisation de mise sur le marché.

Il est impératif de respecter les posologies indiquées par le médecin et de ne jamais reprendre de médicament, même s'il vous avait déjà été prescrit antérieurement [5, 6].

1.3.1. Différents types de toxicité

- **Toxicité aigüe**

Elle se manifeste rapidement après une seule prise ou à court terme après des prises rapprochées.

- **Toxicité chronique**

Elle se manifeste à retardement après administrations répétées et prolongées d'un médicament [7].

1.4. Rejets médicamenteux

Les résidus médicamenteux font partis des polluants émergents, toutefois, il existe très peu de données concernant leur présence dans les effluents.

Les médicaments peuvent atteindre les eaux par diverses voies :

- **Entreprises pharmaceutiques** : elles constituent le premier maillon du circuit des médicaments ; il existe des rejets de substances médicamenteuses avec des quantités très faibles dans les eaux usées urbaines du fait du coût très élevé du principe actif.
- **Rejets des hôpitaux** : On pourrait a priori penser que les hôpitaux aient une utilisation massive des médicaments du fait de la concentration de malades.

- **Laboratoires d'analyses médicales** : Ils constituent une source de pollution faible comparée à celle générée par la population et les hôpitaux, ils sont concernés du fait de leur activité d'analyse d'urines et de selles.
- **Population** : la pollution de l'eau par les médicaments liée à leur utilisation en "ville" concerne la grande part des médicaments utilisés, mais cette part reste très difficile à évaluer [8, 9].

2. Phénobarbital

Le phénobarbital est un barbiturique utilisé par voie orale et injectable dans le traitement de l'épilepsie, c'est une substance facilement synthétisable, qui se présente sous la forme de petits cristaux blancs et luisants sans odeur ou une poudre blanche cristalline. Le phénobarbital peut induire une dépendance en cas de traitement prolongé, il peut ainsi rendre inefficace la contraception oestro-progestative ou progestative, comme il a un effet inducteur enzymatique [10, 11].

2.1. Propriétés physico-chimiques

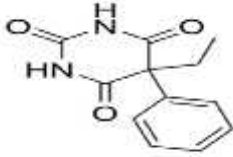
Le phénobarbital est une poudre microcristalline blanche, inodore, de saveur amère. Il est insoluble dans l'eau pure mais soluble dans les solvants organiques comme le chloroforme, l'acétone et le méthanol.

Le phénobarbital n'a pas de spectre d'absorption dans l'ultraviolet. Ce spectre n'apparaît qu'en milieu alcalin du fait de la présence de doubles liaisons conjuguées.

C'est un acide faible, de $pK_a = 7,2$, il se trouve en grande partie sous forme non dissociée. Le caractère acide faible appelle à des conséquences intéressantes :

- ✓ Préparation des sels de phénobarbital pour administration intraveineuse.
- ✓ Précipitation du phénobarbital par des acides et réalisation de son extraction par des solvants dans lesquels il est soluble [12].

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques et structurales du phénobarbital [13].

Nom chimique 5-éthyl, 5-phényl - 1, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - pyrimidine trione	
Formule brute $C_{12}H_{12}N_2O_3$	Formule développée 
Masse molaire $232,2 \text{ g. mol}^{-1}$	Solubilité dans l'eau à 25°C Insoluble
Température de fusion 174°C	pK_a 7,20

2.2. Indication- Toxicité

2.2.1. Médecine humaine

Le phénobarbital est utilisé par les os comme antiépileptique ; par voie intramusculaire dans les états convulsifs aigus. Le principal effet indésirable du phénobarbital est le phénomène de somnolence qu'il entraîne, qui peut avoir des conséquences graves dans l'exercice des activités professionnelles et en cas de conduite d'un véhicule.

2.2.2. Médecine vétérinaire

Le phénobarbital est utilisable pour les effets sédatifs anesthésiques et anticonvulsivants.

Chez le chien, il est utilisé pour son effet anticonvulsivant dans le traitement des maladies diverses et les intoxications à syndrome convulsivant.

Le phénobarbital est nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion, il est aussi nocif pour les organismes aquatiques, il peut même entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement [12].

3. Généralités sur l'adsorption

3.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption est un phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases concernées :

Gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [14].

3.2. Définition

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé, le processus inverse s'appelle la désorption.

Elle peut être définie aussi comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faibles de type Van der Waals, elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbât.

L'accès aux surfaces de l'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [14, 15].

3.3. Différents types d'adsorption

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

- **Adsorption physique ou physisorption**

Dans la physisorption, il n'y a pas de transfert d'électrons, elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise

en jeu est faible (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction de type Van der Waals.

- **Adsorption chimique ou chimisorption**

L'adsorption chimique ou chimisorption est due aux liaisons chimiques établies entre le solide et la substance adsorbée, elle se traduit par un transfert d'électrons. Le processus est généralement irréversible ; les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal. mole⁻¹

Le tableau ci-dessous résume les critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.3 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [16].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Energie d'adsorption (kcal. mole⁻¹)	5 à 10	20 à 100
Nature de liaison	Van der Waals	Covalente
Spécificité du processus	Non spécifique	Spécifique
Température par rapport à T_{eb} de l'adsorbât	Inférieure	Elevée
Réversibilité	Réversible (solides non poreux)	Irréversible
Etat de surface	Multicouche	Monocouche
Désorption	Plus ou au moins parfaite	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente

3.4. Spécificité de l'adsorption

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté ainsi que le solvant.

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps, d'autres au contraire, présentent des spécificités assez marquées [17].

3.5. Facteurs influençant sur l'adsorption

- **Surface spécifique**

Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [14, 18].

- **Température**

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

- **pH**

Le pH détermine le degré d'ionisation des molécules dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [18].

3.6. Cinétique d'adsorption

Globalement, l'adsorption correspond à un phénomène dynamique de partition d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide constituée par l'ensemble des particules solides.

La désorption correspond au phénomène inverse. Compte tenu de la complexité de la composition et de la structure de la phase solide, il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbant / solution soit atteint.

La cinétique donne un certain nombre de renseignements sur les mécanismes mis en jeu au cours de l'adsorption [19].

4. Généralités sur les charbons actifs

Les divers charbons actifs se caractérisent, d'une part, par leurs structures poreuses et d'autre part, par leurs propriétés chimiques de surface. Ces caractéristiques varient en fonction des matières premières et des procédés de fabrication. La majorité des charbons actifs utilisés dans le traitement des eaux ont une structure microporeuse dont la taille des plus petits pores est du même ordre de grandeur que celle de molécules organiques à éliminer. La surface spécifique des charbons actifs dans le traitement d'eaux est de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les charbons actifs étaient fabriqués par des procédés de pyrolyse et/ou oxydation contrôlées, leur surface présente en général des groupements oxygénés ayant un caractère acide ou basique. Par conséquent, l'affinité d'un charbon actif vis-à-vis de composés organiques est optimale lorsque le pH du milieu est au point de charge zéro.

D'une façon générale, les charbons actifs sont utilisés pour adsorber les molécules hydrophobes et dans des conditions de pH proches de la neutralité [20].

4.1. Charbons actifs

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon, il peut être aussi fabriqué à partir de tout matériau contenant un pourcentage élevé de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique.

L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute en l'an 1500 avant Jésus Christ, ainsi, il est largement utilisé dans le traitement d'eaux résiduaires industrielles et la production d'eau potable, il est un matériau peu coûteux.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit, commence au début du XX^{ème} siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre, il est alors utilisé comme décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau sur du charbon de bois. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz. Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes.

Le charbon actif a prouvé également son efficacité pour éliminer les pesticides et perturbateurs endocriniens dans l'eau, le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants [20, 21, 22].

4.2. Origine du charbon actif

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...). Les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire [16].

4.3. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (CAP) a une taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur en industrie pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.

4.4. Charbon actif en grain (CAG)

L'utilisation du charbon actif en grain (CAG) à l'échelle industrielle, est plus fréquente que celle du (CAP), malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [16].

4.5. Elaboration des charbons actifs

Les charbons actifs sont issus de la carbonisation et de l'activation de matériaux carbonés tels que : les matériaux fossiles, les matériaux d'origine végétale et les matériaux synthétiques [20].

4.6. Carbonisation

Elle est la décomposition thermique des matières carbonées, cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 °C et 800 °C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène).

La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils ; elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique

d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption, la structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

Le procédé de carbonisation conduit à l'élimination des composés organiques volatiles (COV) entrant dans la composition des matériaux carbonés, ces derniers ont une teneur en carbone proche des 80% [20, 22].



Figure I.1 : Représentation de la structure des charbons actifs [20].

4.7. Activation

Suite à l'étape de carbonisation, les charbons subissent une attaque oxydante (activation), qui consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. L'activation consiste aussi à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

L'agent oxydant attaque les carbones isolés et les parties les plus fragiles des plans graphitiques, généralement celles situées au niveau des périphéries, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de CO_2 ou CO .

L'étape d'activation élimine des atomes de carbone et libère la porosité interne créée lors de la carbonisation, elle élargit les pores et en crée de nouveaux, des micropores essentiellement.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois, elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant [22].

Les différents traitements d'activation ont pour objectif, le développement de la microporosité. Néanmoins, les défauts de la matière première peuvent être à l'origine des Macropores et des Mésopores.

Ainsi, la distribution de taille de pores des charbons actifs est généralement assez large, elle peut être réduite par la mise en œuvre de traitements complémentaires qui s'ajoutent aux étapes classiques de carbonisation et d'activation [20].

4.8. Propriétés physico-chimiques et texturales

Les charbons actifs sont des matériaux poreux dont la surface spécifique peut atteindre $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, leurs volumes poreux varient de $0,2$ à $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et leur masse volumique de $0,2$ à $0,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Leur volume poreux et leur surface spécifique apparaissent souvent comme les principales caractéristiques des charbons actifs. Pourtant, leur nom dérive de la présence de nombreux sites actifs sur leur surface, issus du traitement d'activation [23].

Les charbons actifs sont classés selon deux catégories : les charbons de type H peuvent adsorber des acides et les charbons de type L peuvent adsorber des hydroxydes.

Les CA sont des matériaux très poreux pouvant posséder 3 types de pores selon leurs dimensions. La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) par trois domaines distincts selon les diamètres des pores [20].

Tableau I.4 : Classification des pores d'un charbon actif [20].

Classification	Diamètre des pores (d)
Macropores	Supérieur à 50 nm
Mésopores	Entre 2 nm et 50 nm
Micropores	Inférieur à 2 nm

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption,
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations,
- Une sélectivité élevée,
- Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau,

- Une grande inertie chimique
- Un prix peu élevé [24]

4.9. Utilisation des charbons actifs

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés :

- Séparation de composés minéraux et organiques,
- Purification d'effluents liquides et gazeux par extraction de polluants,
- Traitement des odeurs,
- Décoloration (sucre),
- Récupération de métaux précieux et en particulier l'or.
- Soulager les douleurs d'estomac ou lutter contre les vers (médecine),
- Supports de catalyseurs pour la réduction catalytique de NO et SO₂,
- Stockage de gaz difficilement liquéfiables, tels que le méthane [20].

4.10. Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer des molécules à sa surface.

Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. Généralement, l'oxydation catalytique reste comme la technique de régénération la plus importante des charbons actifs saturés par des polluants organiques.

Cette oxydation peut se faire après désorption préalable des molécules ou directement sur le charbon. Elle utilise soit des oxydants puissants - réactif Fenton ozone - soit l'oxygène de l'air [22].

1. Produits et matériels

1.1. Produits

- Phénobarbital standard (Sigma -Aldrich) à 99,9 %,
- Charbon actif en poudre F400 (Chemviron),
- Méthanol, grade HPLC, à 99,9 % de pureté (Sigma –Aldrich),
- Eau distillée préparée au laboratoire.

1.2. Matériel

- Verrerie courante de laboratoire,
- Agitateurs magnétiques (OVAN),
- Barreaux magnétiques,
- Balance (OHAUS),
- Micro-seringue en verre (Hamilton),
- Micro filtres en acétate de cellulose (0,45 μm),
- HPLC (Shimadzu Model: LC20A System, détecteur: SPD-20A, Colonne Shim-pack VP-ODS, L=150 mm, di= 4.6 mm).

La méthode d'analyse utilisée est la Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC). Nous réalisons ainsi une courbe d'étalonnage représentant la surface du pic, en fonction de la concentration initiale du phénobarbital.

2.2. Préparation du charbon actif

Le charbon actif utilisé (CAP F400) se présente sous forme d'une poudre de granulométrie inférieure ou égale à 50 μm . Avant chaque utilisation, le charbon subit une déshydratation dans l'étuve à 110°C pendant 24 heures.

2.3. Processus d'adsorption

L'étude de l'adsorption du médicament sur le charbon actif en poudre a été réalisée en réacteur discontinu dans des flacons fermés avec du para film. Ces derniers contenant une quantité de CAP et 100 mL d'une solution du médicament à une concentration de 10 mg. L⁻¹ et à des températures variant de 25°C à 40°C, sont placés sous agitation à 200 tours par minute.

2.4. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps d'équilibre qui correspond à une adsorption maximale, des solutions filles de concentration initiales égale à 10 mg.L^{-1} ont été préparées à partir de la solution mère.

Les solutions préparées ont été transvasées dans des flacons fermés avec du parafilm et contenant 4 mg de CAP. Ces derniers sont soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 200 tr. min^{-1} .

Après une durée d'agitation variable, les solutions sont filtrés à l'aide des micro-filtres en acétate de cellulose ($0,45 \mu\text{m}$), les filtrats sont récupérés et analysés par HPLC.

Un flacon témoin sans adsorbant, servant de référence (blanc), a été traité dans les mêmes conditions pour chaque cas.

La figure ci-dessous représente un schéma récapitulatif des différentes étapes de la cinétique d'adsorption du phénobarbital sur CAP :

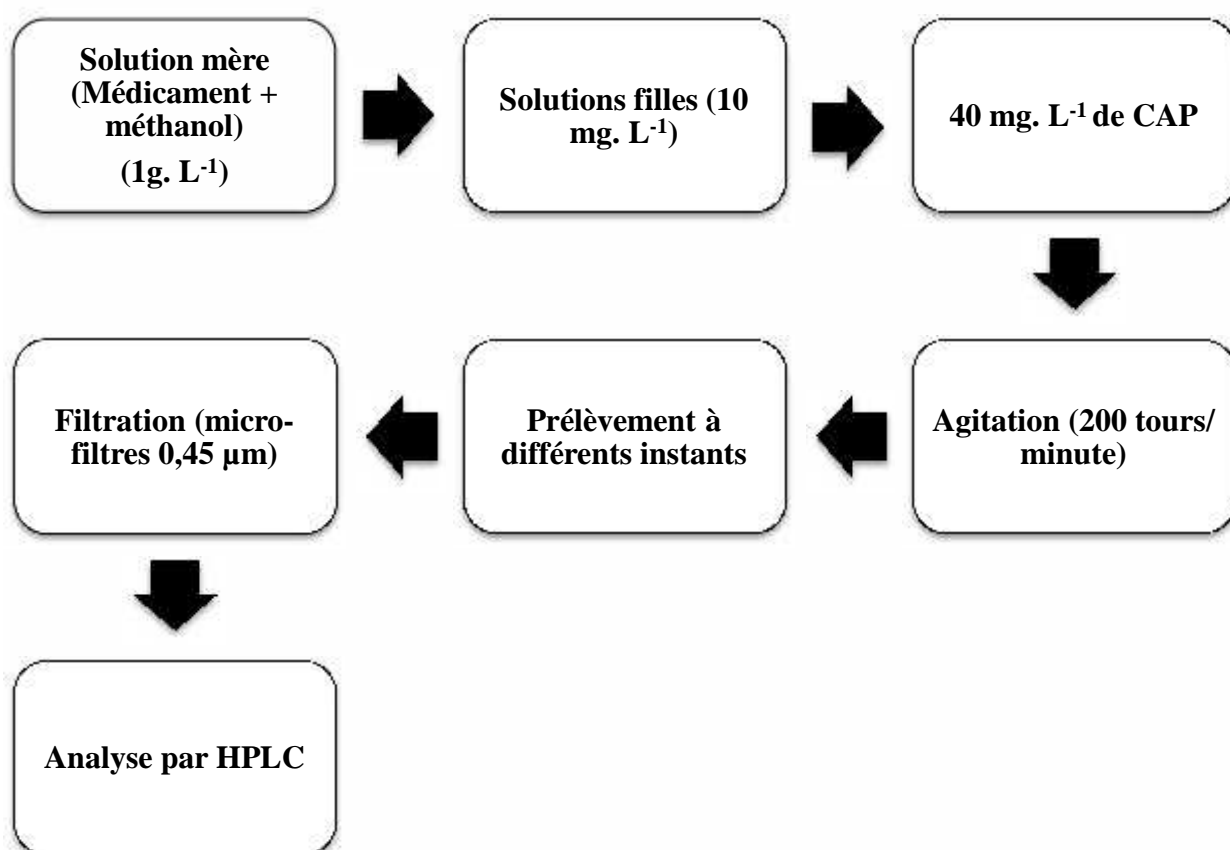


Figure II.1 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.

3 Analyse par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène, employée dans divers domaines (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.). La seule condition est la solubilité de l'échantillon dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser quantitativement, qualitativement et de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide.

Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne conduit à leur séparation. Selon la polarité du composé et son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. En faisant varier la composition des phases on peut jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention (donc la durée d'analyse) [25].



Figure II.2 : Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

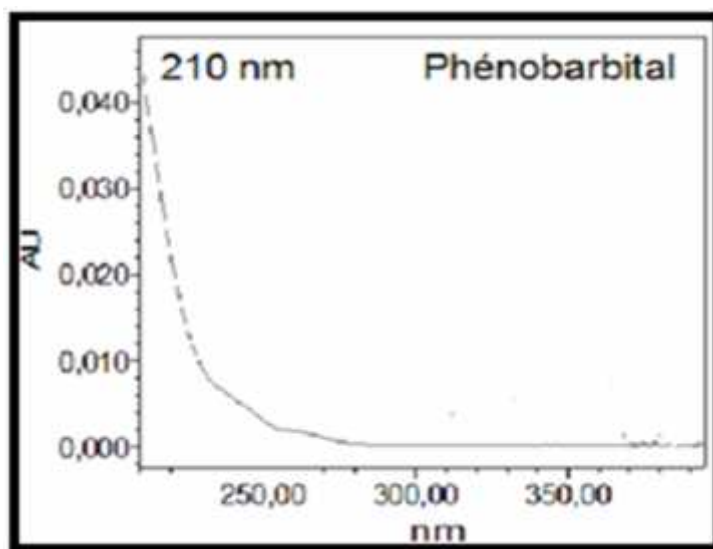
Pour évaluer les concentrations résiduelles du phénobarbital (Ce), nous avons mis au point les conditions opératoires pour le dosage de la molécule par chromatographie liquide de haute performance (HPLC).

Un volume de 20 μL du filtrat injecté par boucle d'injection est entraîné par la phase mobile composée d'un mélange méthanol - eau (75:25, V : V).

Le débit de la phase mobile est fixé à 1mL. min^{-1} .

La détection s'opère dans le domaine de l'UV, la quantification et la qualification de la molécule ont été réalisées à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption dans ce domaine à 210 nm.

Le spectre UV relatif à la molécule du phénobarbital est représenté sur la figure suivante :



FigureII.3 : Spectre UV relatif au pic du phénobarbital

4 Résultats et discussions

4.1. Courbes d'étalonnage (limite de linéarité)

Pour déterminer le domaine de linéarité et obtenir des courbes d'étalonnage qui obéissent à la loi de Beer-Lambert, nous avons préparé des solutions étalons de concentrations variant de $0,5\text{ mg. L}^{-1}$ à 50 mg. L^{-1} .

La courbe d'étalonnage représente la surface du pic en fonction de la concentration initiale du médicament (phénobarbital), les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

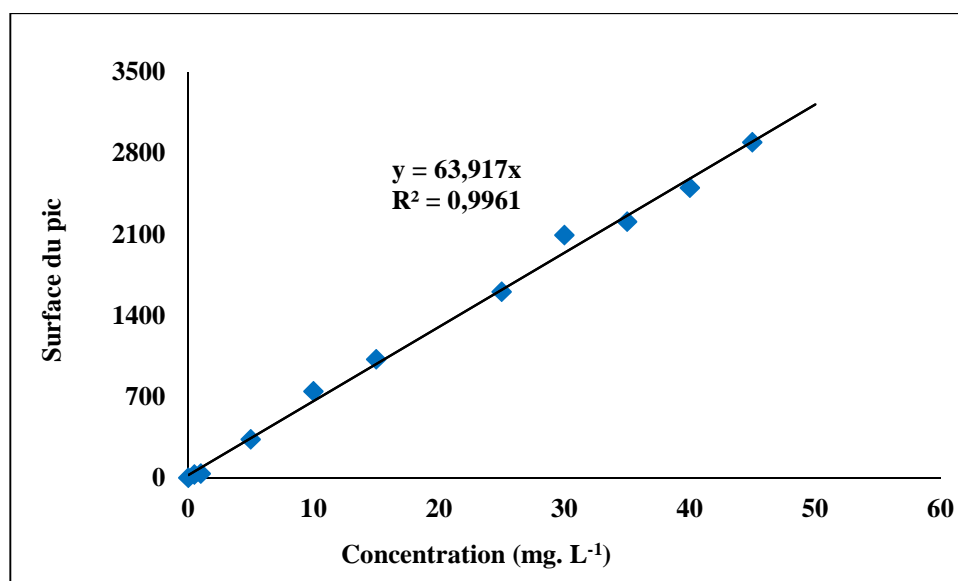


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage de phénobarbital sur CAP F400 ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$)
200 tr. min⁻¹, T = 25°C.

La courbe d'étalonnage du phénobarbital présente une bonne corrélation à la longueur d'onde caractéristique.

D'après la figure II.4, le coefficient de corrélation (R^2) est d'une valeur très importante et il est égal à 0,9961 et très proche de l'unité ce qui implique que le résultat satisfait les limites relatives de la linéarité qui obéissent à la loi de Beer-Lambert

Le tableau II.1 récapitule les résultats obtenus.

Tableau II.1 : Facteurs de linéarité et coefficients de corrélation du phénobarbital.

Composés	Equation de la droite	Coefficient de corrélation (R^2)
Phénobarbital	Y = 63, 91X	0,9961

4.2. Cinétiques d'adsorption

Avant de procéder à l'étude de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, nous avons déterminé le temps d'équilibre c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre un palier. Ainsi, l'influence de la température sur les équilibres d'adsorption a été étudiée, en faisant varier la température de 25°C jusqu'à 40°C.

Nous avons suivi la cinétique d'adsorption du phénobarbital dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Concentration initiale $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$,
- ✓ Masse de CAP F400 = 4 mg,
- ✓ Volume de l'adsorbat = 100 ml,
- ✓ Vitesse d'agitation 200 tr. min^{-1} ,
- ✓ Température variant de 25°C à 40°C .

➤ **Pour une température de 25°C**

Les résultats obtenus de la cinétique d'adsorption sur le charbon actif du phénobarbital à une température égale à 25°C sont représentés sur la figure II.5 (a) : Cinétique d'adsorption du phénobarbital ; (b) : Pourcentage d'élimination du phénobarbital.

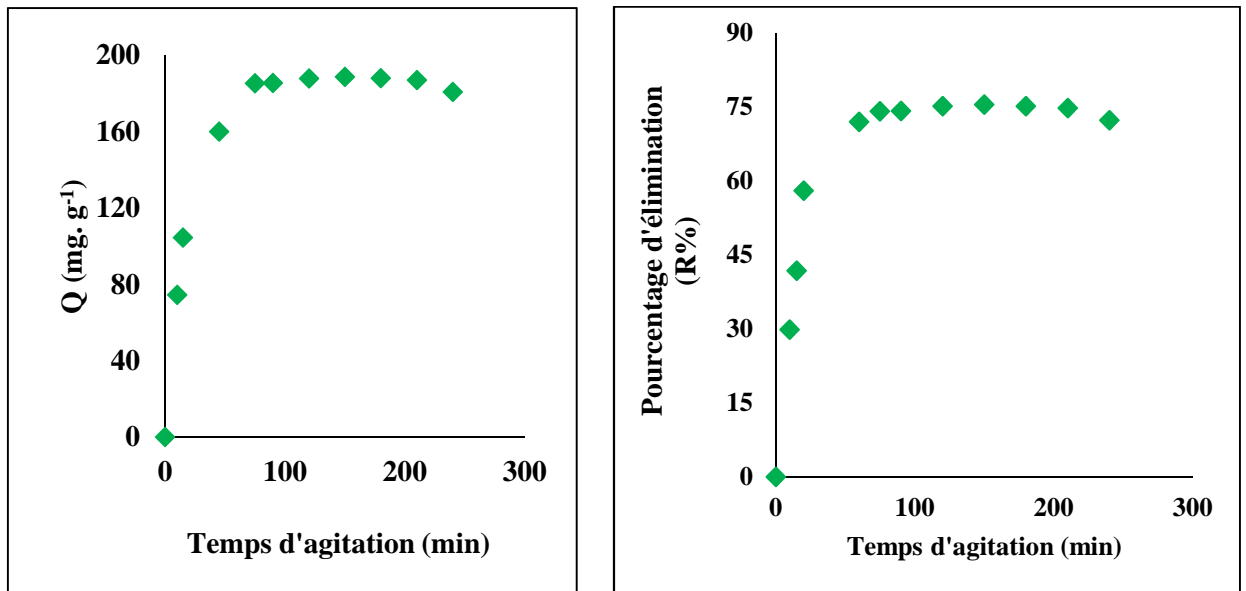


Figure II.5 : (a) Cinétique d'adsorption (b) : Pourcentage d'élimination
 ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1}).

Cette cinétique montre que la quantité adsorbée augmente de 74 mg. g^{-1} qui correspond à un taux d'adsorption égale à 29% au début de l'expérience à 187 mg. g^{-1} (75%) au temps d'équilibre 120 minutes.

➤ Pour une température de 30°C

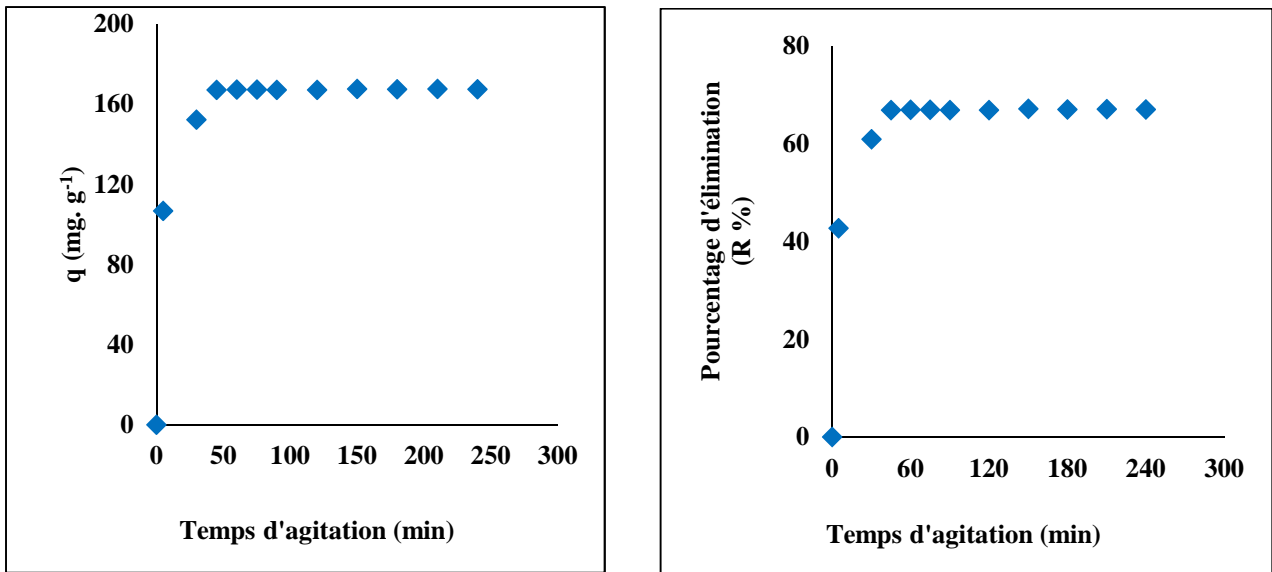


Figure II.6 : (a) Cinétique d'adsorption (b) : Pourcentage d'élimination

($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1}).

D'après la figure II.5, on remarque que l'adsorption est de l'ordre de 106 mg. g^{-1} après 5 minutes de contact correspondant à un taux ou un pourcentage d'élimination égal à 42% ; un état d'équilibre est remarqué après 45 minutes d'agitation avec une quantité adsorbée égale à 167 mg. g^{-1} représentant un taux égal à 66% et qui va rester presque constante jusqu'à la fin de l'expérience.

➤ Pour une température de 40°C

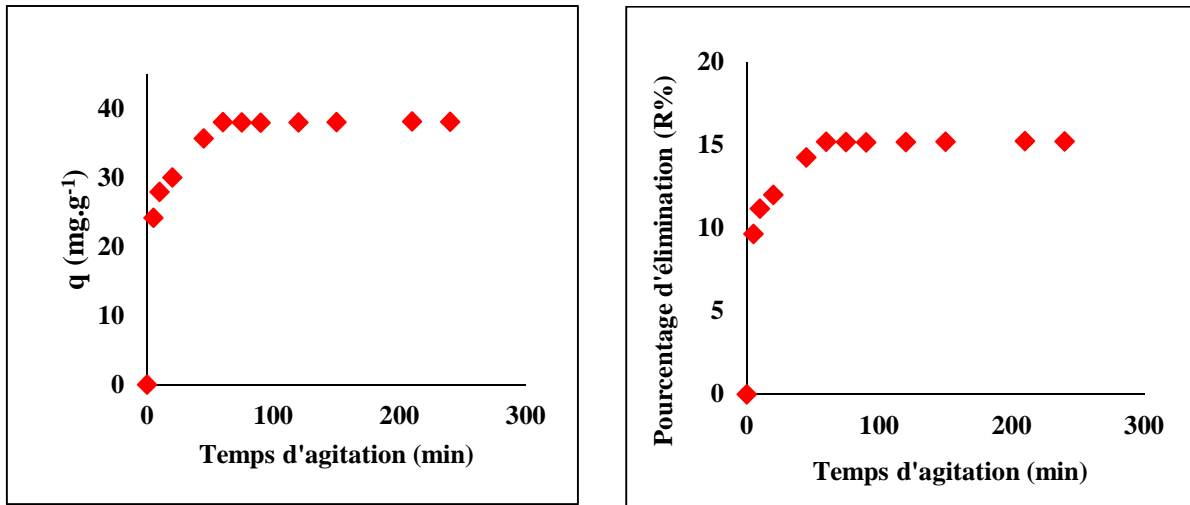


Figure II.7 : (a) Cinétique d'adsorption (b) Pourcentage d'élimination
($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1}).

Dans le cas de la température de 40°C, on remarque que l'adsorption est très faible par rapport à celles trouvées à 25°C et 30°C, avec 30 mg. g⁻¹ de phénobarbital adsorbé sur le CAP au bout de 20 minutes de contact qui est en équivalence à un taux d'adsorption égal à 12% et environ 15% adsorbé, c'est-à-dire 37 mg. g⁻¹ après 75 minutes d'agitation qui représente le temps d'équilibre.

Les résultats obtenus précédemment pour la cinétique d'adsorption et le rendement d'élimination du phénobarbital sur CAP à différentes températures sont récapitulés sur la figure suivante :

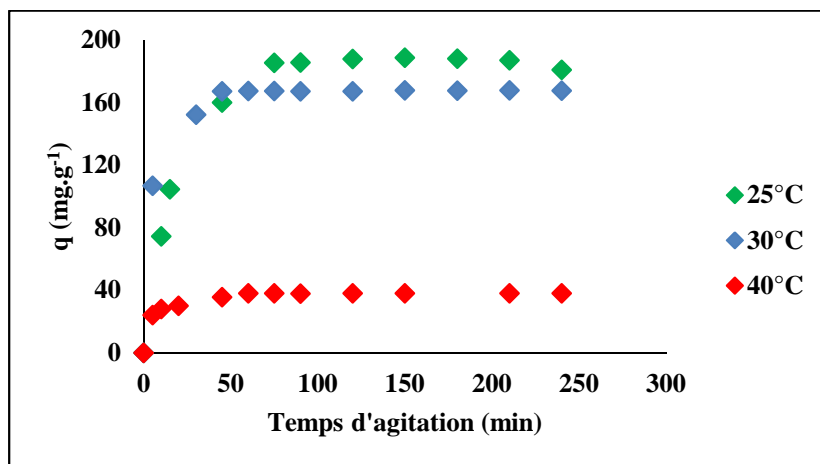


Figure II.8: Cinétique d'adsorption du phénobarbital sur CAP F400
($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C)

Les résultats des essais d'adsorption effectués montrent que la température agit directement sur ce procédé et la fixation importante du phénobarbital sur le CAP s'explique par la grande affinité de ce dernier à l'adsorption du médicament, ainsi qu'au nombre de site d'adsorption disponible sur le CAP [26].

On remarque que l'influence de la température sur l'adsorption du phénobarbital sur le CAP était presque négligeable entre 25°C et 30°C, Par contre, à 40°C, l'influence de la température était nettement claire et la diminution de la quantité adsorbée est très importante.

Plus on augmente la température au-delà de 30°C, plus la quantité du phénobarbital adsorbée diminue, ce qui peut être traduit par un phénomène exothermique ; donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce médicament [27].

4.3. Modèles de cinétiques d'adsorption

4.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

La relation de Lagergren ou pseudo premier ordre basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide-solide. Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$dq/dt = k_{ads}(q_e - q_t) \dots\dots\dots(\text{Equation 1})$$

L'intégration de l'équation est donnée comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \cdot t + \ln q_e \dots\dots\dots(\text{équation 2})$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹),

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg. g⁻¹),

t : Temps d'agitation (min),

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min⁻¹).

En traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t, on obtient une droite de pente (-k₁) et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln q_e$.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure suivante :

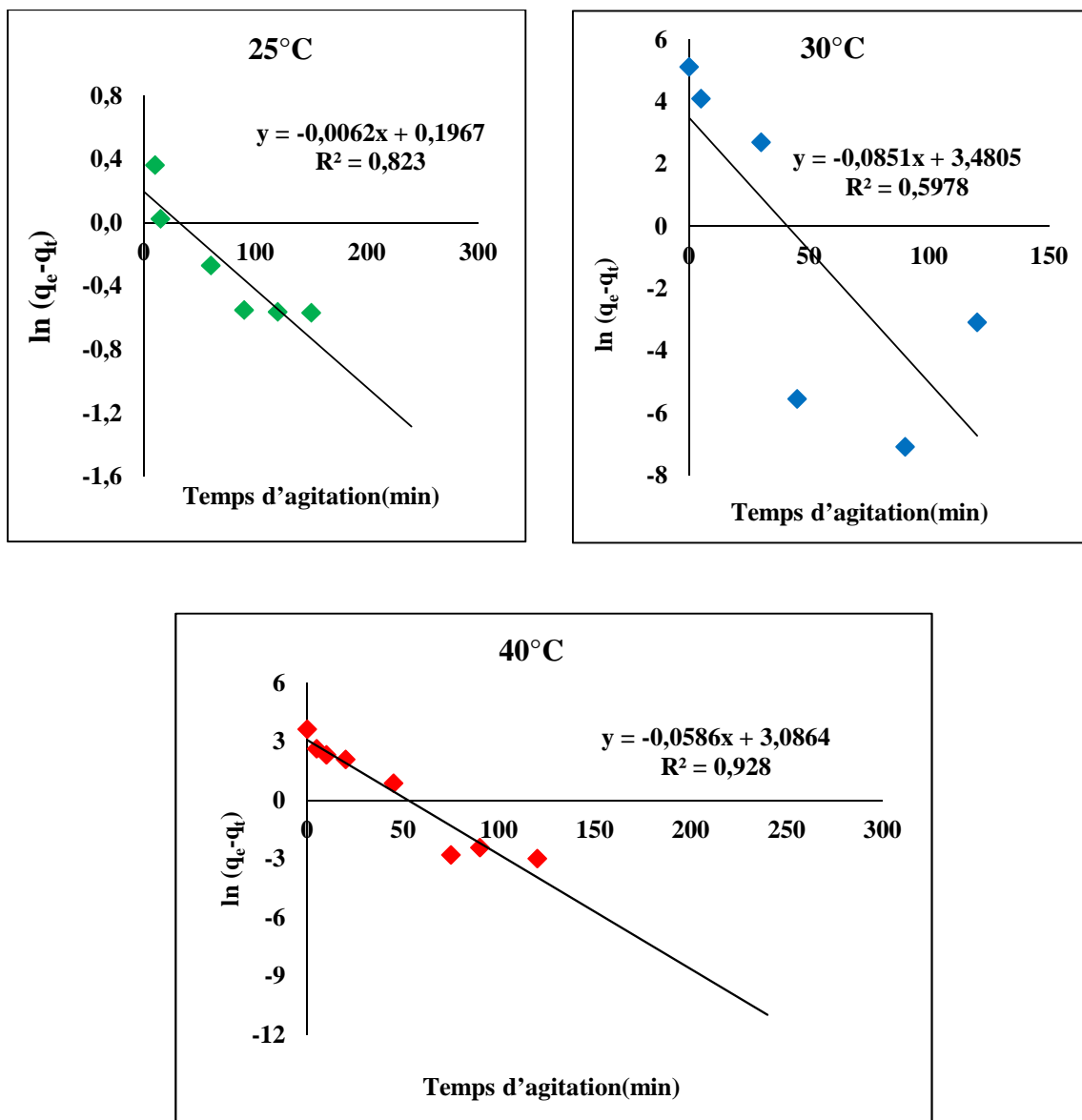


Figure II.9 : Représentation graphique de pseudo-premier ordre de l'adsorption du Phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min^{-1} , ($T = 25^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C).

D'après la figure II.9, on remarque que les valeurs des coefficients de corrélation de la régression linéaire R^2 pour les trois températures étudiées sont basses, ce qui implique que ce modèle n'est pas adéquat pour la description des cinétiques d'adsorption du phénobarbital sur le CAP [28].

4.3.2. Modèle de cinétique de pseudo second ordre

L'équation du pseudo seconde ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des adsorbâts sur l'adsorbant, ce modèle permet de caractériser les cinétique d'adsorption en prenant en considération à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible Ce modèle est donné par la relation suivante :

$$dq/dt = K_2(q_e - qt)^2 \dots\dots\dots(\text{équation 3})$$

L'intégration de l'équation donne

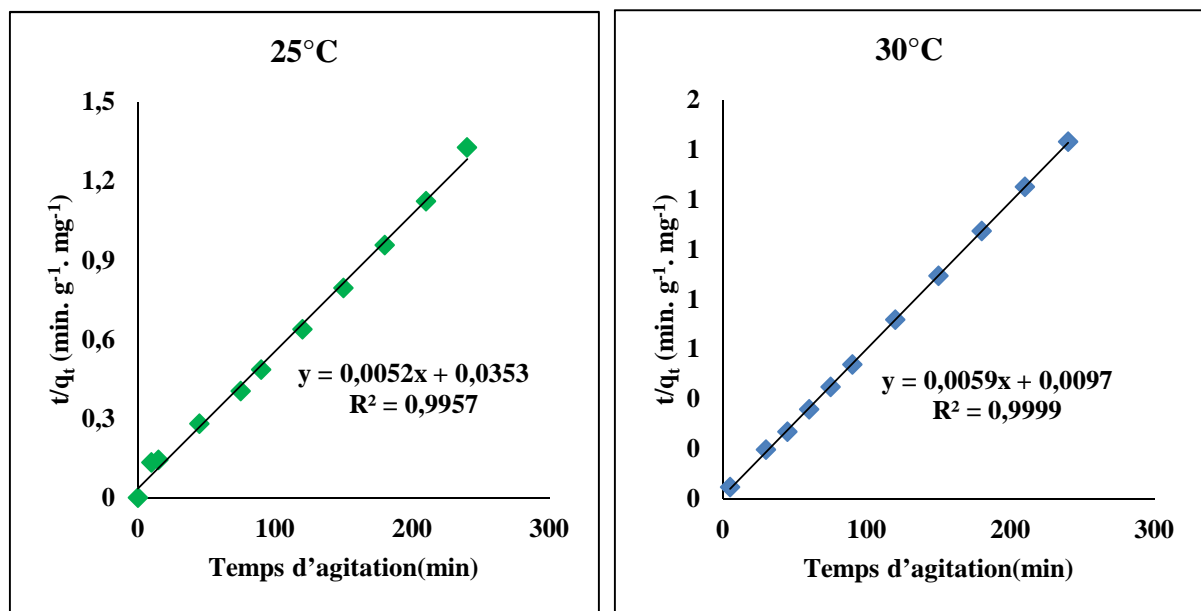
$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_t} \dots\dots\dots(\text{équation 4})$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$),

q_e : Quantité d'adsorbât adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg \cdot g^{-1}$).

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante du pseudo-second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous [29]:



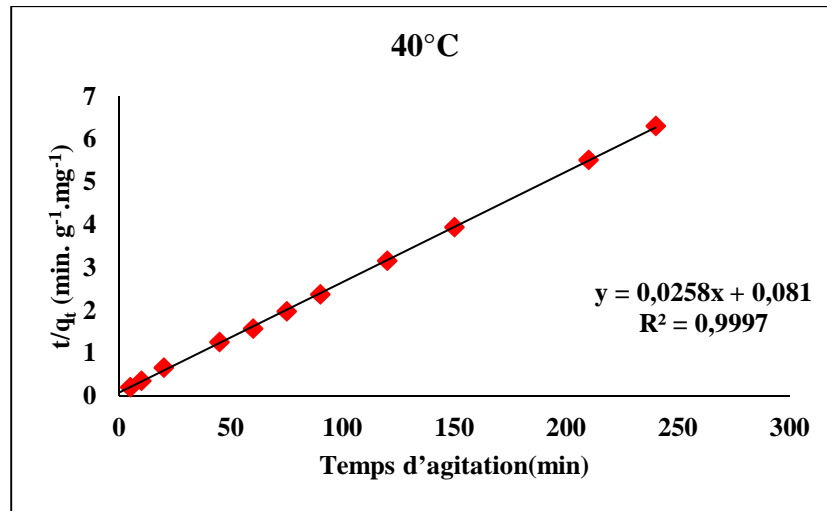


Figure II.10 : Représentation graphique de pseudo-second ordre de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min^{-1} , ($T = 25^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C).

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 de la cinétique de pseudo ordre 2 sont proches de l'unité ($R^2 > 0,99$) et sont supérieures à celles obtenues pour le pseudo ordre 1, ce qui indique que le modèle de pseudo second ordre est dominant et c'est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du phénobarbital sur le charbon actif ;

On peut dire que la proportion totale du phénobarbital adsorbée est contrôlée par un processus chimique [30].

4.3.3. Modèle de la cinétique d'adsorption Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation suivante [29] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \exp(-q_t) \dots\dots\dots(\text{équation 5})$$

Où :

- q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg. g^{-1}),
- : Taux d'adsorption initiale ($\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),
- : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (mg. g^{-1}).

Après intégration, on obtient :

$$q_t = 1/ (\ln (1+ t)) \dots\dots\dots(\text{équation 6})$$

Qui est de la forme :

$$q_t = a + b \ln t \dots\dots\dots(\text{équation 7})$$

Où :

a et **b** : Constantes de l'équation de cinétique d'Elovich

On trace alors : $q_t = f(\ln t)$, les résultats obtenus sont présentés sur la figure....

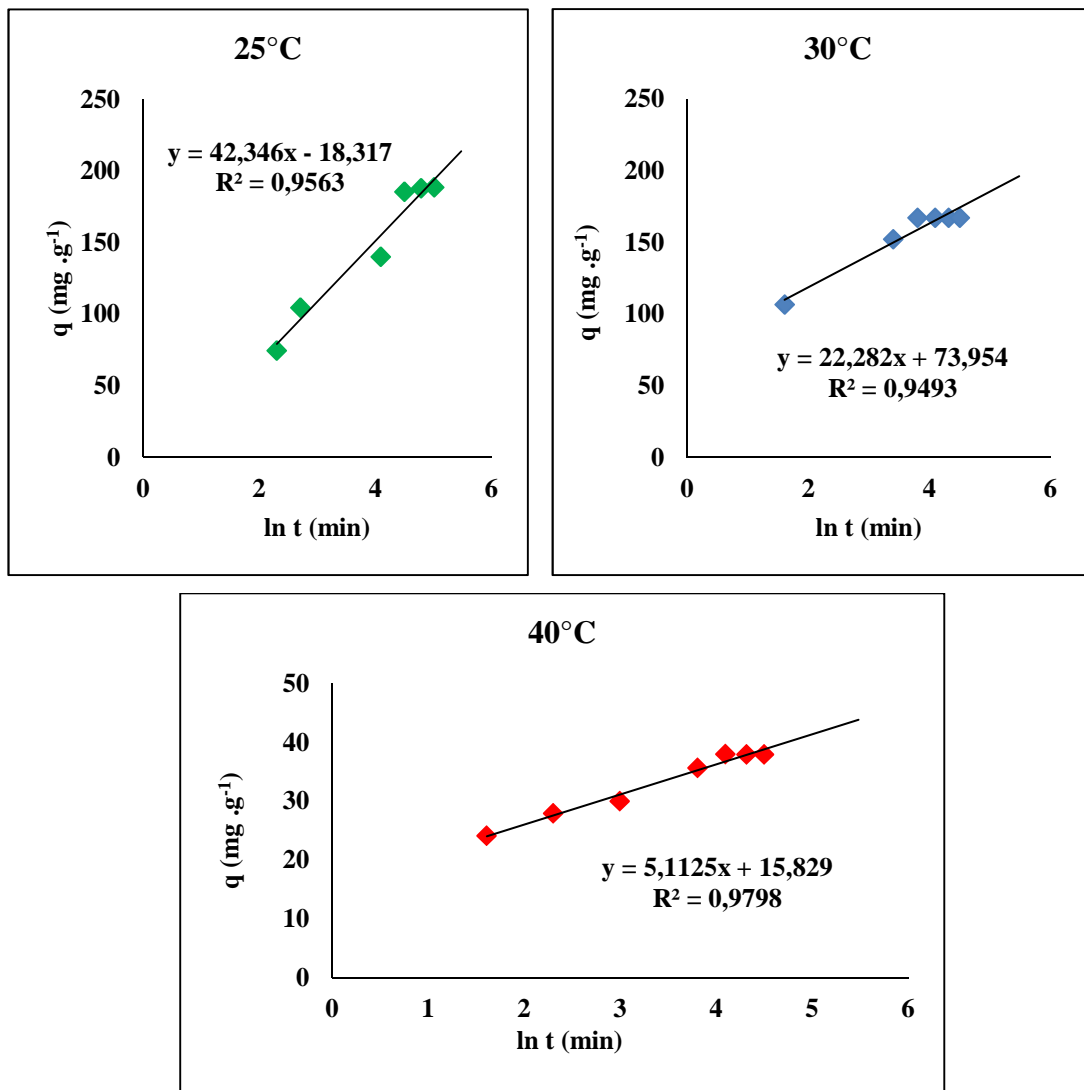


Figure II.11: Représentation graphique du modèle d'Elovich de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min^{-1} , ($T = 25^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C).

D'après les résultats obtenus, on remarque que les coefficients de la régression linéaire présentés ci-dessus ($R^2 > 0,94$) montrent que le modèle d'Elovich peut être applicable dans le cas de la rétention du phénobarbital par le CAP [31].

4.3.4. Modèle de cinétique diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes :

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

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation [32]:

Le modèle de diffusion intra-particulaire est donnée par :

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C \dots\dots\dots(\text{équation 8})$$

Où :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg. g^{-1})

K_{id} : Constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire (mg. $g^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

C : Constante cinétique (mg. g^{-1})

On trace alors : $q_t = f(t^{1/2})$

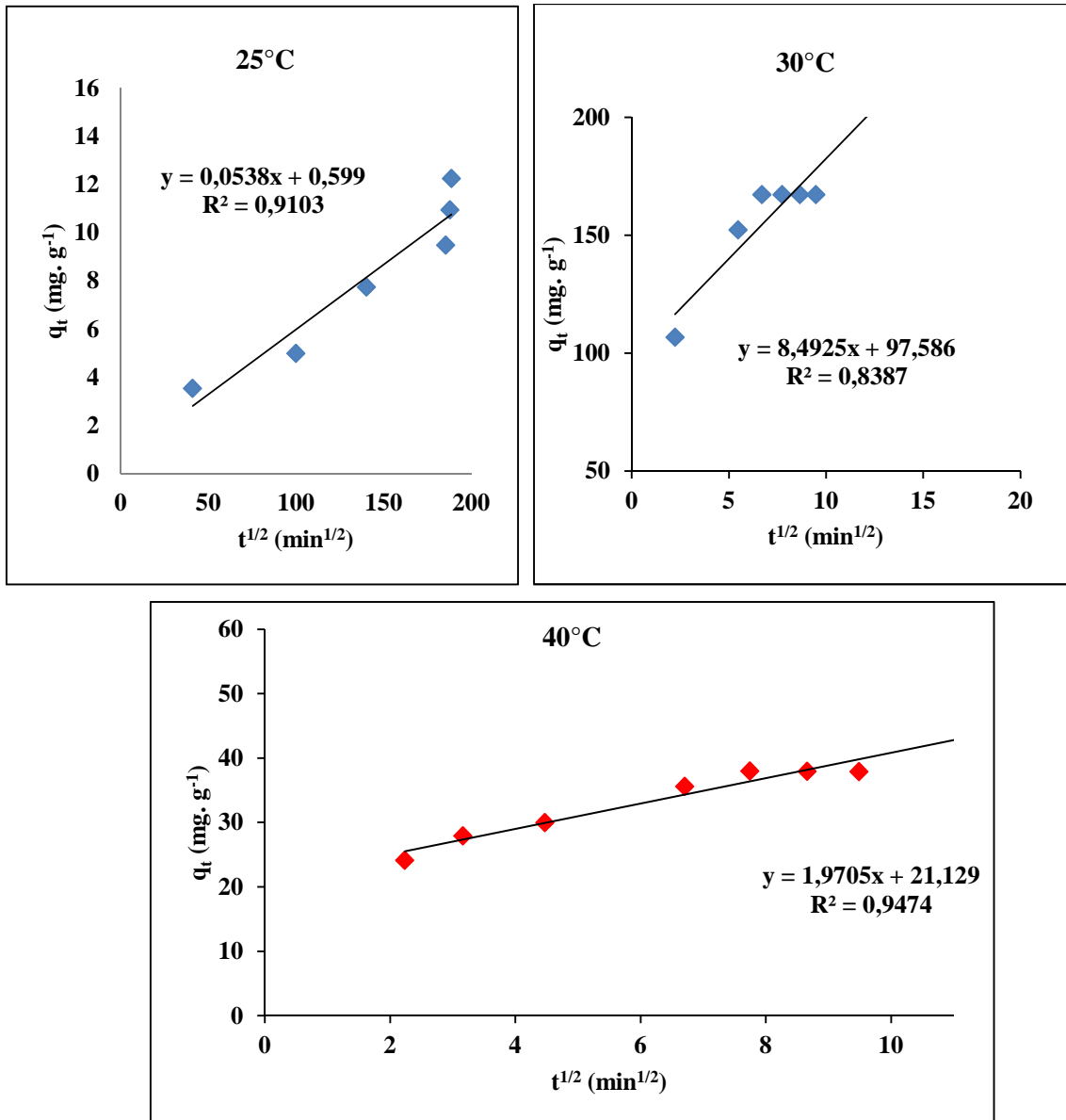


Figure II.12 : Représentation graphique du modèle diffusion intra-particulaire de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $200 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, ($T = 25^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C).

A partir de la figure ci-dessus, on peut observer que les coefficients de régression linéaire R^2 issus du modèle cinétique de de la diffusion intra-particulaire présentent des valeurs supérieures à 0,91 pour les températures 25°C et 40°C contrairement à 30°C qui présente un coefficient R^2 égale à 0,83.

4.3.5. Modèle cinétique de la fonction puissance

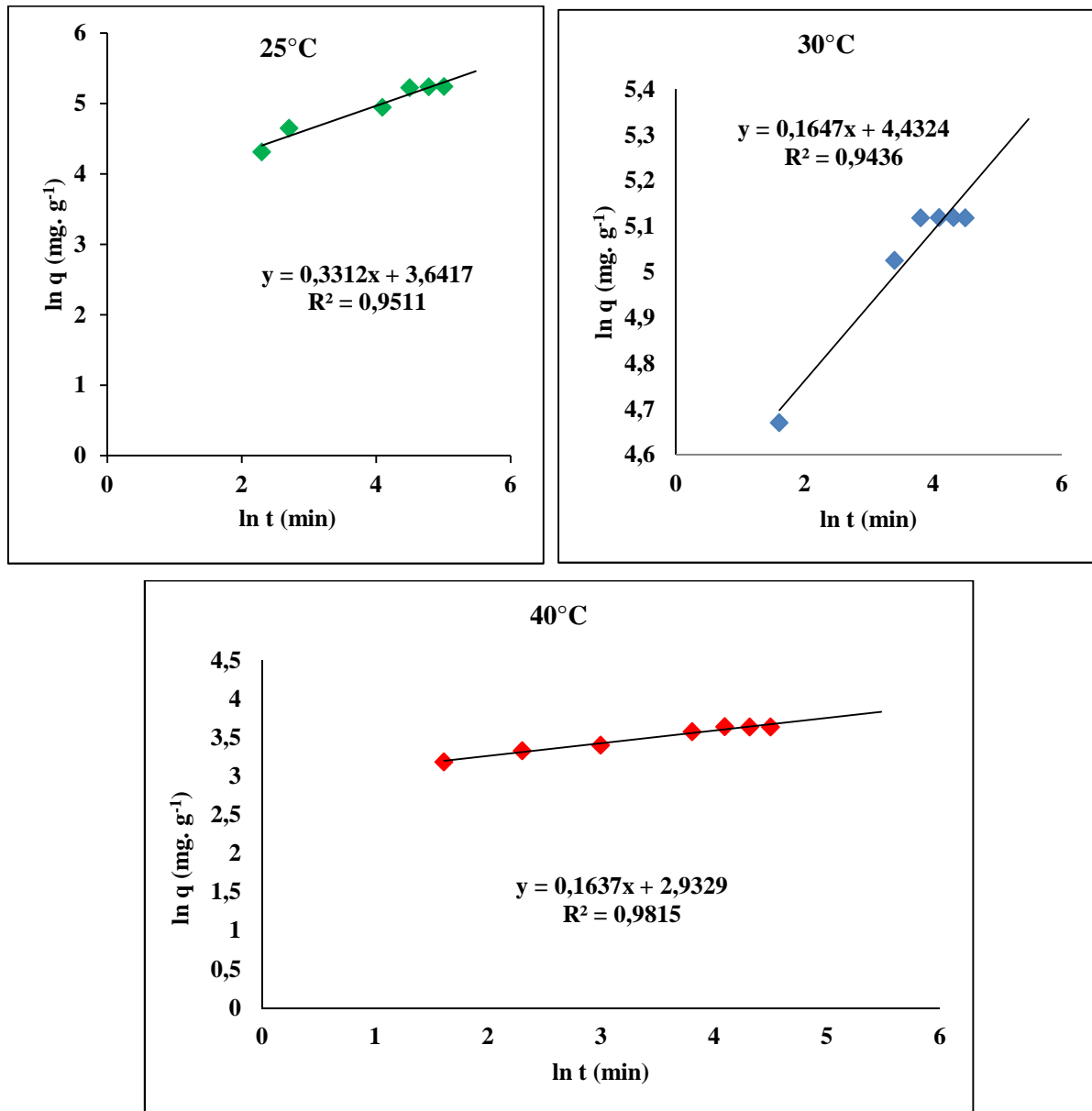


Figure II.13 : Représentation graphique du modèle fonction puissance de l'adsorption du phénobarbital sur CAP F400, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 200 tr. min^{-1} ,
($T = 25^\circ\text{C}$, 30°C et 40°C).

La représentation par le modèle de la fonction puissance de l'adsorption du phénobarbital sur le CAP à différentes températures a abouti à des coefficients de corrélation compris entre 0,94 et 0,98 avec un meilleur ajustement [33].

Les paramètres des modèles cinétiques de pseudo-ordre 1, pseudo-second ordre, Elovich, la diffusion intra-particulaire et la fonction puissance sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-ordre 1, pseudo-second ordre, Elovich, la diffusion intra-particulaire et la fonction puissance.

Cinétique	Température (°C)	25	30	40
	T_{eq} (min)	120	45	75
1^{er} ordre	K₁ (min⁻¹)	0,002	0,085	0,058
	Q_{e exp} (mg. g⁻¹)	167,19	38,01	106,96
	Q_{e calc} (mg. g⁻¹)	1,08	32,46	21,89
	R²	0,823	0,597	0,928
2^{eme} ordre	K₂ (g. mg⁻¹. min⁻¹). 10⁻³	0,7	3	8,2
	Q_{e exp} (mg. g⁻¹)	106,96	167,19	38,01
	Q_{e calc} (mg. g⁻¹)	192,30	169,5	38,76
	h (mg. g⁻¹. min⁻¹)	8,74	3,57	6,92
	R²	0,995	0,999	0,999
Elovich	a	18,31	73,95	15,82
	b	42,34	22,28	5,11
	R²	0,956	0,949	0,979
Intra particulaire	K_{id}	0,331	0,164	0,163
	C	3,64	4,43	2,93
	R²	0,935	0,838	0,947
Fonction puissance	a	38,15	84,13	18,78
	b	0,33	0,16	0,16
	R²	0,951	0,943	0,981

D'après le tableau ci-dessous, on remarque que dans le cas d'une cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre, les coefficients de régression linéaires R^2 ont été trouvés relativement faibles et compris entre 0,508 et 0,928.

Le calcul de q_e pour les trois températures montre que les quantités de médicament calculées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du phénobarbital ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e diminue avec l'augmentation de la température, tandis que la constante k_2 augmente.

Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont de l'ordre de 192 ; 169 et 38 mg. g⁻¹ respectivement pour les températures 25°C, 30°C et 40°C et sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement de l'ordre de 106 ; 167 et 38 mg. g⁻¹.

Ces dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre qui s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant / adsorbât étudiés [32, 34, 35, 36].

Les modèles de diffusion intra-particulaire ($R^2 > 0,93$ pour 25°C et 40°C) et d'Elovich ($R^2 > 0,94$) décrivent mieux l'adsorption du phénobarbital sur le CAP F400, ce qui suppose que l'adsorption est déterminée par la diffusion intra-particulaire des molécules du soluté à travers les macropores, les mésopores et les micropores, mais aussi par la fixation des molécules du phénobarbital sur la surface ou les groupements fonctionnels du charbon actif. La forme des courbes cinétiques obtenues avec les modèles que nous avons développés permet de dire si l'adsorption est mieux décrite par le modèle de pseudo-ordre 1 ou de pseudo-ordre 2 [33].

Si la diffusion intra-particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas-là pour notre étude ($C_d \neq 0$), alors, on peut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du phénobarbital sur le charbon, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion.

L'intersection de la droite correspondant à la diffusion intra-particulaire est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite [35].

La quasi parfaite linéarité entre q_t et $\ln t$, indique que le modèle d'Elovich est bien vérifié et confirme ainsi le type de réaction chimique d'adsorption, puisque les valeurs de R^2 sont très élevés [30].

Ainsi, le modèle de la fonction puissance semble adéquat pour modéliser la cinétique de fixation du phénobarbital sur le CAP F400 à différentes températures avec des valeurs des coefficients de corrélation R^2 qui sont élevés.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'adsorption d'un médicament (le phénobarbital) sur le charbon actif en poudre.

Dans notre travail, nous avons réalisé des cinétiques d'adsorption et les résultats obtenus montrent que :

- Le processus de la cinétique d'adsorption de cette molécule est rapide,
- Un état d'équilibre varie entre 45 et 120 minutes avec des taux d'adsorption allant de 72% à 15% respectivement, pour des températures comprises entre 25°C et 40°C ;
- Le modèle de pseudo-premier ordre n'ajuste pas la cinétique d'adsorption de l'IBU sur le CAP avec des coefficients de régression linéaire R^2 inférieurs à ceux trouvés en pseudo-second ordre.
- Le modèle de pseudo-second ordre paraît modéliser convenablement les résultats obtenus et ceci pour toutes les températures mentionnées avec des coefficients de linéarisation proches de l'unité ($R^2 > 0,99$), ainsi, les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches à celles mesurées expérimentalement.
- Le modèle d'Elovich semble adéquat pour modéliser nos résultats expérimentaux, ce qui explique qu'il s'agit d'un phénomène de chimisorption.
- Le modèle de la diffusion intra-particulaire ajuste bien les cinétiques d'adsorption avec un coefficient de diffusion $C_d = 0$, indiquant que le processus de rétention est gouverné par la diffusion dans les pores, mais elle n'est pas la seule étape limitante du phénomène,
- Finalement, la cinétique de fixation du phénobarbital n'est pas représentée par le modèle de la fonction puissance

En perspective et pour finaliser l'étude de l'adsorption, il faut :

- Utiliser d'autres adsorbants pour comparer les résultats,
- Utiliser d'autres médicaments, tels que : les antibiotiques, les analgésiques...etc.

Références bibliographiques

[1] : *L. Ouattara, 1989, Effet d'un inducteur, le phénobarbital sur la pharmacocinétique de la sulfadimidine chez les caprins du Sahel*, Thèse de Doctorat, Université Cheikh Anta Diop, Dakar.

[2] : *J. Omlin, L. Chesaux, 2010, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines*, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

[3] : *H. Saouadogo, 2003, Étude des risques de santé liés à l'utilisation des médicaments vendus sur le marché informel à OUAGADOUGOU (BURKINA FASO)*, Thèse de Doctorat, Université de Ouagadougou.

[4] : *M.A. Slasli, 2002, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel.

[5] : *O. Bazard, 2011, Les médicaments dans les eaux : présence et impact ecotoxicologique. Exemple de trois molécules : ibuprofène, carbamazépine et éthinyloestradiol*, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, NANCY 1.

[6] : *S. Guercia, 2003, Les intoxications des animaux de compagnie par les médicaments à usage humain*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort.

[7] : *P. Diard, 2004, Traitement de l'épilepsie essentielle canine au phénobarbital : étude clinique de ses effets sur la concentration sérique des hormones thyroïdiennes chez les chiens golden et labrador retrievers*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I.

[8] : *I. Garadi, 2015, L'étude d'adsorption des médicaments sur un adsorbant poreux*, Mémoire de Master, Université Amar Telidji- Laghouat

[9] : *A.K. Mellah, 2012, Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination*, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

[10] : *J.P Besse, 2010, Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce*, Thèse de Doctorat, Université de Metz.

[11] : *L. F. Delgado Zambrano, 2009, Bioréacteur à membrane externe pour le traitement d'effluents contenant des médicaments anticancéreux : élimination et influence du cyclophosphamide et de ses principaux métabolites sur le procédé*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.

[12] : *A. Rivera, Esther, 2012, Evaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofène et du diclofénac dans le milieu aquatique*, Master Académique, Université Libre de Bruxelles.

[13] : *L. Ming Sun, F. Meunier, 2003, Adsorption, aspect théorique*, Edition technique de l'ingénieur, J 2730.

[14] : *L. Meljac, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène*, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.

[15] : *T. Ferrera de Oliveira, 2011, Etude d'un procédé de dépollution base sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse*, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.

[16] : *A. Mellah, D. Harik et O. Haouchine, 2014, Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phénobarbital et l'ibuprofène) sur le charbon actif en poudre le F400*, Article, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2413-2417.

[17] : *N. Yahiaoui, 2012, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif*, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou.

[18] : *A. Elabed, 2007, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique*, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat.

[19] : *T. Chouchane, 2009, Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques*, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar –Annaba.

[20] : *R. Kanouri, A.H. Labide, 2013, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia*, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla.

[21] : *A. Aarfane , A. Salhi , M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade ,E.K. Lhadi , M. Bensitel, 2014, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers*, Article, J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939.

[22] : *M. Ibn Ghazala, 2009, Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Rabat.

[23] : *N. Bougdah, 2007, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda.

[24] : *N. Bouziane, 2007, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine.

[25] : *M. Ferhat, 2012, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculantes minéral et biologique*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri- Tizi Ouzou

[26] : *E. Errais, 2011, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques*, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg.

[27] : *L. Djeflal, 2008, Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba*, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar- Annaba.

[28] : *N. Tazerouti, 2012, Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée*, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes.

[29] : *S. Boulaajoul, 2013, Etude cinétique de l'adsorption statique du 4-Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60)*, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah- Ouargla.

[30] : *S. Hemsas, 2008, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Étude dynamique*, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes.

[31] : *R. Bayard, 1997, Étude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques*, Thèse de Doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon.

[32] : *S. L. Ambuludi, 2012, Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique*, Thèse de Doctorat, Université PARIS-EST.

[33] : *M.L. Zhou, 1992 ; Modélisation de l'adsorption sur charbon actif ;* Thèse de Doctorat, Université de Rennes.

[34] : *K. Porkodi, K. vasanth kumar , 2006; Equilibrium, kinetics and mechanism modelling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems*, Journal of hazardous materials.

[35]: *K.M. Kifuani, W.M. Mukana, V. Noki, E. Musibono, P. Nzuzi, P. Pungi, B. Kunyima, 2004 ; Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales, préparation et caractérisation du charbon actif, Rev. Scientifique.*

[36]: *C. Cardot, 1999 ; Les traitements de l'eau –Procédés physico-chimiques et biologiques, Edition Ellipses. Technosup, Paris*

العمل المقدم في هذه المذكرة يختص بدراسة امتزاز المادة الصيدلانية الفينوباربيتال على المسحوق التجاري الفحم النشط عند تركيز 10 .¹ النتائج المتحصل تمت دراستها بجهاز كروماتوغرافي (HPLC)

المرحلة الأولى تدرس الامتزاز حيث بينت ان حالة التوازن تكون من 45 120 دقيقة وهذا عند درجة حرارة تتراوح بين 25° . 40°

المرحلة الثانية تهتم بنماذج الحركة الامتزازية: (شبه درجة 1, شبه درجة 2, ايلوفيتش, داخل الجزئية و الدالة الاسية), أظهرت النتائج ان نموذج حركة الامتزاز يتناسب بشكل أفضل مع نموذج شبه الدرجة الثانية و يبين ايلوفيتش ان الامتزاز كيميائي و كذلك داخل الجزئية الدالة الاسية يقدمان استخطاطا مقبولا مبينا ان الامتزاز يحدث بعدة اليات. النموذج شبه الأول غير قادر صف البيانات التجريبية لامتزاز الفينوباربيتال

الكلمات المفتاحية: الفينوباربيتال، فحم نشط، امتزاز، الحركية، نماذج الحركية.

Résumé

Dans le but d'étudier l'adsorption du phénobarbital sur le CAP F400, des essais d'adsorption en batch ont été réalisés. L'analyse du phénobarbital adsorbé a été faite par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les expérimentations ont été effectuées avec une concentration initiale égale à 10 mg. L⁻¹.

La première partie de cette étude, a porté sur les cinétiques d'adsorption. Elle a montré que l'équilibre est atteint entre 45 et 120 minutes pour des températures comprises entre 25°C et 40°C.

Le seconde partie est consacrée aux modèles cinétiques d'adsorption : (pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2, Elovich, diffusion intra-particulaire et fonction puissance), elle montre que, la cinétique est d'ordre 2, et qu'il s'agit d'une chimisorption selon Elovich ; ainsi, les modèles de la diffusion intra-particulaire et la fonction puissance ajustent bien les résultats obtenus indiquant que l'adsorption se fait par différents mécanismes (Cd = 0).

Le modèle de pseudo-ordre 1 ne semble pas adéquat pour modéliser la cinétique étudiée.

Mots clés : Phénobarbital, CAP F400, adsorption, cinétique, modèles cinétiques.

Abstract

In order to study the adsorption of phenobarbital on the CAP F400, batch adsorption tests were performed. The analysis of the adsorbed phenobarbital was made by liquid high performance chromatography (HPLC). The experiments were carried out with an initial concentration equal to 10 mg. L⁻¹.

The first part of this study, focused on the adsorption kinetics. It showed that equilibrium is reached between 45 and 120 minutes to temperatures between 25 ° C and 40 ° C.

The second part is consecrated to kinetic adsorption models: (pseudo-order 1, pseudo-order 2, Elovich, intra-particle diffusion and power function), it shows that, the kinetics of order 2, and it is a chemisorption according Elovich; thus, the model of diffusion intra-particle and the power function snugly results indicating that the adsorption is carried out by different mechanisms (Cd = 0).

Pseudo-order model 1 does not seem adequate to model the kinetics study.

Keywords: Phenobarbital, CAP F400, adsorption, kinetics, kinetic models.