

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
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 des molécules et matériaux inorganique**

**Par :**

**GUERRADI Ismahane**

### THEME

---

## **L'étude d'adsorption des quelques médicaments sur un adsorbant poreux**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

*Mr. FERHAT Mahmoud*

*M.C.B*

*Président*

*Mr. KORIBA Bakhti*

*M.A.A*

*Examineur*

*Mme. AMI Yasmina*

*M.A.A*

*Examinatrice*

*Mlle. BATANA Fatima Zohra*

*M.A.A*

*Promotrice*

**Année Universitaire 2014/2015**

# SOMMAIRE

Dédicaces

Remerciements

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction**..... 1

## **Chapitre I : Les médicaments**

**I.1. Historique** ..... 3

**I.2. Définition** ..... 3

**I.3. Dangers et toxicité des médicaments**..... 3

**I.4. Phénobarbital**..... 4

**I.4.1. Historique**..... 4

**I.4.2. Définition**..... 4

**I.4.3. Structure**..... 4

**I.4.4. Propriétés physico-chimiques**..... 5

**I.4.5. Toxicité**..... 5

**I.5. Ibuprofène** ..... 5

**I.5.1. Définition**..... 5

**I.5.2. Structure** ..... 6

**I.5.3. Propriétés physico-chimiques**..... 6

**I.5.4. Toxicité**..... 6

## **Chapitre II : Adsorbants**

**II.1. Charbon actif**..... 8

**II.1.1. Historique**..... 8

**II.1.2. Définition** ..... 8

<b>II.1.3.</b> Différents types du charbon actif.....	<b>9</b>
<b>II.1.3.1.</b> Charbon actif en grain (CAG).....	<b>9</b>
<b>II.1.3.2.</b> Charbon actif en poudre (CAP).....	<b>9</b>
<b>II.1.4.</b> Caractéristiques du charbon actif.....	<b>10</b>
<b>II.1.5.</b> Préparation du charbon actif.....	<b>11</b>
<b>II.1.6.</b> Utilisations du charbon actif.....	<b>13</b>

## **Chapitre III : Généralités sur l'adsorption**

<b>III.1.</b> Définition .....	<b>14</b>
<b>III.1.1.</b> Adsorption physique (physisorption).....	<b>14</b>
<b>III.1.2.</b> Adsorption chimique (chimisorption).....	<b>15</b>
<b>III.2.</b> Description du mécanisme d'adsorption .....	<b>15</b>
<b>III.3.</b> Facteurs influençant l'adsorption.....	<b>16</b>
<b>III.4.</b> Utilisations de l'adsorption.....	<b>17</b>
<b>III.4.1.</b> Séparations gazeuses.....	<b>17</b>
<b>III.4.2.</b> Séparations liquides .....	<b>17</b>
<b>III.5.</b> Cinétique d'adsorption.....	<b>17</b>
<b>III.5.1.</b> Modèle cinétique du premier ordre.....	<b>18</b>
<b>III.5.2.</b> Modèle cinétique du second ordre.....	<b>19</b>
<b>III.6.</b> Classification des isothermes d'adsorption.....	<b>19</b>
<b>III.7.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption.....	<b>21</b>
<b>III.7.1.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	<b>21</b>
<b>III.7.2.</b> Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	<b>22</b>

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

<b>IV.1.</b> Produits et matériel.....	<b>23</b>
<b>IV.1.1.</b> Produits.....	<b>23</b>
<b>IV.1.2.</b> Matériel.....	<b>23</b>
<b>IV.2.</b> Protocole expérimental.....	<b>23</b>
<b>IV.2.1.</b> Préparation des solutions étalons.....	<b>23</b>
<b>IV.2.2.</b> Préparation du charbon actif.....	<b>24</b>
<b>IV.2.3.</b> Processus d'adsorption.....	<b>24</b>

IV.2.4. Cinétique d'adsorption.....	24
IV.2.5. Isothermes d'adsorption.....	26
IV.2.6. Analyse par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).....	27
<b>IV.3. Résultats et discussions.....</b>	<b>29</b>
IV.3.1. Courbes d'étalonnage (limite de linéarité).....	29
IV.3.2. Cinétiques d'adsorption.....	30
IV.3.2.1. Effets de la concentration de l'adsorbât.....	30
IV.3.2.2. Détermination du temps d'équilibre.....	31
IV.3.2.3. Modèles cinétiques.....	34
IV.3.3. Isothermes d'adsorption.....	38
IV.3.3.1. Détermination des types d'isothermes.....	38
IV.3.3.2. Modélisation des isothermes.....	40
<b>Conclusion.....</b>	<b>44</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes parents*

*Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*Mes très chers frères*

*Hossam, Aymen*

*Mes très chères sœurs*

*Safa, Maroua, Chérifa*

*Sans oublier tous les membres de ma famille*

*Mon ami ma sœur la plus proche de mon cœur*

*Houda*

**ISMAHANE**

## **Remerciements**

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

*Je remercie sincèrement les membres de jury : Mr. **FERHAT Mahmoud** pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mr. **KORIBA Bakhti** et Mme **AMI Yasmina** pour avoir eu l'amabilité de lire et de juger ce travail.*

*Aux enseignants et personnels de Département de sciences de la matière de Laghouat.*

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

*Enfin, je ne saurai oublier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

- 1/b**: Constante de dissociation de l'adsorbât (constante de Langmuir  $k_d$ ),
- 1/n** : Affinité du soluté pour l'adsorbant,
- b** : Affinité de l'adsorbant pour l'adsorbât,
- C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbât en (mg. L<sup>-1</sup>),
- CAG** : Charbon Actif en Grain,
- CAP** : Charbon Actif en Poudre,
- CAP F 400** : Type du charbon actif commercial,
- C<sub>e</sub>** : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>),
- C<sub>r</sub>** : Concentration résiduelle du substrat (mg. L<sup>-1</sup>),
- h** : Vitesse initiale d'adsorption,
- HPLC** : Chromatographie Liquide à Haute Performance,
- IBU**: Ibuprofène,
- IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry,
- LDL** : Low Density Lipoproteins,
- m** : Masse de l'adsorbant (g),
- PHE** : phénobarbital,
- Q<sub>e</sub>** : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup>),
- Q<sub>ecal</sub>** : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (mg. g<sup>-1</sup>),
- Q<sub>exp</sub>** : Capacité d'adsorption expérimentale calculée (mg. g<sup>-1</sup>),
- q<sub>m</sub>** : Capacité maximale de l'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup>),
- Q<sub>t</sub>** : Quantité d'adsorbât à l'instant t, par gramme d'adsorbant (mg. g<sup>-1</sup>),
- R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation des régressions linéaires,
- T** : Température (°C),
- V** : Volume de la solution (L),
- x** : Masse adsorbée (mg).

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Formule chimique de la molécule de phénobarbital.....	4
<b>Figure I.2</b> : Formule chimique de la molécule de l'ibuprofène.....	6
<b>Figure II.1</b> : Représentation de la microstructure d'un CA.....	9
<b>Figure II.2</b> : Structure des pores du charbon actif.....	10
<b>Figure III.1.</b> : Mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain.....	16
<b>Figure III.2.</b> : Classification des isothermes d'après Giles et al.....	20
<b>Figure IV.1</b> : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu...	25
<b>Figure IV.2</b> : Schéma descriptif des isothermes d'adsorption.....	26
<b>Figure IV.3</b> : Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).....	27
<b>Figure IV.4</b> : Spectre UV relatif au pic de l'ibuprofène.....	28
<b>Figure IV.5</b> : Spectre UV relatif au pic du phénobarbital.....	28
<b>Figure IV.6:</b> Courbes d'étalonnage du phénobarbital ( $\lambda = 210$ nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$ nm) à $20^\circ\text{C}$ .....	29
<b>Figure IV.7:</b> Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210$ nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$ nm) à différentes concentrations sur le CAP F400 à $40\text{ mg L}^{-1}$ , ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ , $200\text{ tr/min}$ ).....	30
<b>Figure IV.8:</b> Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210$ nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$ nm) sur CAP à $40\text{ mg.L}^{-1}$ , ( $C_0 = 8\text{ mg. L}^{-1}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $200\text{ tr/ min}$ )..	31
<b>Figure IV.9:</b> Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210$ nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$ nm) sur CAP à $40\text{ mg.L}^{-1}$ , ( $C_0 = 10\text{ mg. L}^{-1}$ , $T = 20$ à $\pm 2^\circ\text{C}$ , $200\text{ tr/ min}$ ).....	32
<b>Figure IV.10:</b> Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210$ nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$ nm) sur CAP à $40\text{ mg.L}^{-1}$ , ( $C_0 = 12\text{ mg. L}^{-1}$ , $T = 20$ à $\pm 2^\circ\text{C}$ , $200\text{ tr/ min}$ ).....	33
<b>Figure IV.11:</b> Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à $8\text{ mg L}^{-1}$ sur le CAP F400 à $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$ .....	34

<b>Figure IV.12:</b> Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 à T=20±2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	35
<b>Figure IV.13:</b> Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 à T = 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	35
<b>Figure IV.14:</b> Représentation linéaire de la cinétique de second ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 8 mg L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	36
<b>Figure IV.15:</b> Représentation linéaire de la cinétique de second ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	36
<b>Figure IV.16:</b> Représentation linéaire de la cinétique de second ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	37
<b>Figure IV.17:</b> Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg.L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20 ± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	39
<b>Figure IV.18:</b> Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg.L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20 ± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.	39
<b>Figure IV.19:</b> Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg.L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à 20 ±2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	40
<b>Figure IV.20:</b> Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg.L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à 20 ±2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	41
<b>Figure IV.21 :</b> Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à 20 ±2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	41
<b>Figure IV.22 :</b> Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg.L <sup>-1</sup> sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à 20 ±2°C et pH = 6,6 ± 0,2.....	42

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b> Propriétés physico-chimiques et structures du phénobarbital et de l'ibuprofène.....	7
<b>Tableau II. 1 :</b> Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.....	11
<b>Tableau III.1 :</b> Différences entre physisorption et chimisorption.....	15
<b>Tableau IV. 1 :</b> Quelques caractéristiques du CAP F400.....	24
<b>Tableau IV.2 :</b> Facteurs de linéarité et coefficients de corrélation des deux molécules	29
<b>Tableau IV.3:</b> Temps d'équilibre des deux molécules.....	33
<b>Tableau IV.4:</b> Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation des cinétiques d'adsorption pour les deux médicaments.....	38
<b>Tableau IV.5:</b> Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....	42

# **INTRODUCTION**

## Introduction

La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'ils sont développés pour avoir des effets sur les organismes vivants et qu'ils sont rejetés même en faible quantité dans l'environnement.

Les médicaments sont des substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres et qui font l'objet d'une préoccupation environnementale croissante. Ces derniers, ont joué un rôle prépondérant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles.

Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisées en médecine humaine et en médecine vétérinaire.

Chez l'humain, les médicaments sont notamment utilisés pour le traitement des symptômes et des maladies. Dans les domaines de l'agriculture et de l'aquaculture, les produits pharmaceutiques servent principalement au contrôle des parasites et à la stimulation de la croissance des élevages [1].

Après leur utilisation thérapeutique ou diagnostique, les médicaments ne sont pas toujours complètement métabolisés. Ainsi, les médicaments humains et / ou leurs métabolites sont rejetés continuellement dans les eaux usées. Or, les stations d'épuration ne permettent pas leur complète élimination et leurs résidus rejoignent le milieu récepteur constitué essentiellement par des eaux de surface [2].

Il existe plusieurs procédés physico-chimiques pour traiter les eaux usées dont: la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption [3].

L'adsorption est la technique du traitement la plus utilisée pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants, en mettant en jeu des interactions solide- liquide.

Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des médicaments sur charbon actif. Le travail effectué dans ce cadre est présenté en quatre chapitres.

- Le premier chapitre englobe les généralités sur les médicaments notamment le phénobarbital et l'ibuprofène.

- Le deuxième chapitre est consacré pour étudier les adsorbants et plus précisément le charbon actif et ses caractéristiques.
- Le troisième chapitre donne quelques rappels sur l'adsorption, les isothermes et les cinétiques d'adsorption ainsi que leurs modélisations.
- Le quatrième chapitre expose les produits et le matériel utilisé, le protocole expérimental ainsi que les résultats expérimentaux et leurs discussions.

# **CHAPITRE I**

## **LES MEDICAMENTS**

### **I.1. Historique**

Au début du XXe siècle, n'étaient considérés comme médicaments qu'une douzaine de molécules de synthèse et une centaine de produits naturels. Le XXe siècle a vu l'essor des médicaments à base de molécules de synthèse produits par des laboratoires pharmaceutiques.

Depuis peu, les protéines, sont de plus en plus employées comme médicament. Au XXIe siècle, des centaines de molécules de synthèse sont utilisées. Il ne reste que très peu de remèdes courants d'origine exclusivement naturelle [4].

### **I.2. Définition**

D'après le code de la santé publique (1967), un médicament est défini comme « toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'homme ou à l'animal, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions organiques » [5].

### **I.3. Dangers et toxicité des médicaments**

L'utilisation d'un médicament peut exposer le consommateur à des dangers éventuels plus ou moins prévisibles. Ces dangers encourus sont divers et varient d'un médicament à l'autre.

Le risque porte sur des effets indésirables et / ou toxiques du médicament, ces effets résultent de l'interaction moléculaire entre la substance chimique et l'organisme vivant qui développe des réactions biochimiques.

Quand une substance est introduite dans l'organisme, ce dernier utilise tous ses moyens endogènes disponibles afin d'assurer l'élimination de cette substance, il s'agit de la biotransformation (métabolisme) qui rend les molécules hydrosolubles pour excrétion (rôle du foie, du rein, du poumon et du cœur). Ces biotransformations peuvent aboutir à la formation de nouvelles substances (métabolites) qui peuvent de nouveau exposer l'utilisateur à des dangers parfois plus graves que ceux de la substance initiale.

L'activité de ces métabolites peut être similaire ou différente à la molécule initiale et participe à la toxicité [6].

## I.4. Phénobarbital

### I.4.1. Historique

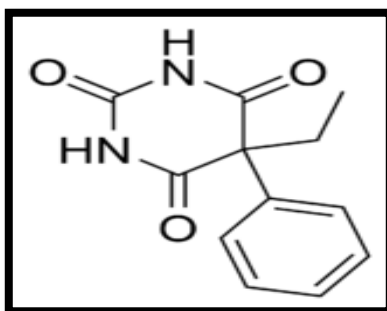
- Avant l'avènement des barbituriques, le sommeil et la sédation de la douleur étaient obtenus par l'opium et l'alcool.
- **1864** : Les travaux d'Adolph Von Baeyer rapportent la synthèse d'un nouveau composé qualifié d'acide barbiturique,
- **1886** : Des uréthanes et des uréides à chaînes ouvertes furent introduits sur le marché, mais ces composés ne purent valablement remplacer l'opium et l'alcool,
- **1903** : Fischer et Von Mering substituèrent le groupement méthylène de l'acide barbiturique par des groupements éthyle : le premier barbiturique était né et ce composé prit le nom de diéthyl malonylurée (Véronal),
- **1912** : L'équipe Loewe mit sur le marché le deuxième barbiturique « phénobarbital »,
- Les années suivantes plus de 2500 barbituriques furent synthétisés dont plus d'une cinquantaine utilisée à des fins thérapeutiques [7].

### I.4.2. Définition

Le phénobarbital est un barbiturique et un produit sédatif qui déprime l'activité cérébrale. Il est habituellement prescrit comme anticonvulsivant dans le traitement de l'épilepsie et des autres troubles convulsifs car il stabilise l'activité électrique du cerveau, il est parfois prescrit en tant qu'anxiolytique. Son utilisation prolongée peut provoquer chez le patient l'apparition d'une dépendance au médicament [7].

### I.4.3. Structure

La formule brute de phénobarbital est  $C_{12}H_{12}N_2O_3$  et son nom chimique est: 5-Ethyl-5-phényl-2,4,6(1H,3H,5H) pyrimidine trione.



**Figure I.1** : Formule chimique de la molécule du phénobarbital [8].

#### I.4.4. 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. Il est également soluble dans les solutions aqueuses alcalines du fait du passage de la forme lactame à la forme tautomère (lactime).

Le phénobarbital est un acide faible, une première acidité apparaît à  $\text{pH} = 8$  et une seconde à  $\text{pH} = 12$ , de  $\text{pK}_a = 7,2$ ; il se trouve en grande partie sous forme non dissociée.

Le caractère acide faible appelle 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 [7].

#### I.4.5. Toxicité

Les effets toxiques d'un traitement au phénobarbital s'observent généralement lorsque la dose administrée est importante, et que la concentration sérique de la molécule est alors supérieure au seuil toxique ( $> 40\mu\text{g. mL}^{-1}$ ) [9].

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 [10].

Les intoxications chez les animaux par le phénobarbital est relativement rare, et d'origine principalement accidentelle.

L'effet observé lors de surdosage important est une dépression du centre respiratoire bulbaire. L'animal est en détresse respiratoire important, il est cyanosé voire tomber dans le coma.

La mort peut être observée suite à un arrêt respiratoire ou après un coma prolongé [9].

### I.5. Ibuprofène

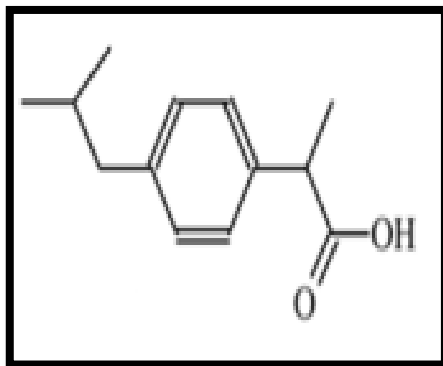
#### I.5.1. Définition

L'ibuprofène est la dénomination commune internationale de l'acide alpha-méthyl-4-(2-méthylpropyl) benzénéthanoïque [11], il s'agit de la substance active d'un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (ou AINS) du groupe des acides arylcarboxyliques qui inhibe la synthèse des prostaglandines. Il est commercialisé pour son effet antalgique et

antipyrétique, mais il a également une activité anti-inflammatoire par inhibition des cyclooxygénases [12].

### I.5.2. Structure

La Formule brute de l'ibuprofène est  $C_{13}H_{18}O_2$ .



**Figure I.2 :** Formule chimique de la molécule de l'ibuprofène [13].

### I.5.3. Propriétés physico-chimiques

L'ibuprofène se présente sous la forme d'une poudre cristalline incolore, il est relativement insoluble dans l'eau mais soluble dans la plupart des solvants organiques.

C'est un acide faible, utilisable sous forme de sel [8].

### I.5.4. Toxicité

La toxicité de l'ibuprofène est liée à l'inhibition de la synthèse des prostaglandines de manière non-spécifique, la plupart des effets indésirables résultant d'un long traitement et incluent des affections rénales, hépatiques et gastro-intestinales.

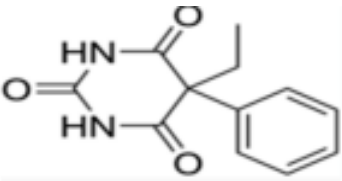
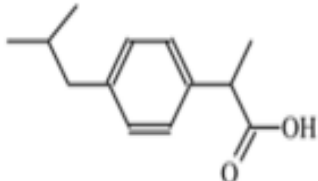
Finalement, l'inhibition de prostaglandines associée aux AINS est liée à la réduction de la fertilité de la femme, aux fausses couches et aux malformations fœtales.

La toxicité peut être de trois types selon la durée d'exposition:

- ✓ **Aiguë** : exposition unique au toxique et observation dans les heures suivant l'administration,
- ✓ **Sub-chronique** : exposition répétée au toxique pendant quelques semaines,
- ✓ **Chronique** : exposition au toxique pendant une longue période allant de plusieurs mois à plusieurs années [12, 14].

Les principales propriétés physico-chimiques et structures des deux molécules sont résumées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau I.1:** Propriétés physico-chimiques et structures du phénobarbital et de l'ibuprofène [7, 8, 13].

Molécule	Phénobarbital	Ibuprofène
Formule brute	$C_{12}H_{12}N_2O_3$	$C_{13}H_{18}O_2$
Formule développée		
Nom chimique	5-éthyl-5 phényl - 1, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - pyrimidine trione	acide alpha-méthyl-4-(2-méthylpropyl) benzénéthanoïque
Masse molaire ( g. mol <sup>-1</sup> )	232,2	206,281
Solubilité dans l'eau à 25°C	Insoluble	21 mg. L <sup>-1</sup>
T <sub>fusion</sub> (°C)	174	75 à 77,5
pK <sub>a</sub>	7,20	4,91

# **CHAPITRE II**

## **ADSORBANTS**

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants, cependant, ceux ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques [15].

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silice, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. [16].

## II.1. Charbon actif

### II.1.1. Historique

L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit, commence au début du XXème siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant.

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 faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent une place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite [16].

### II.1.2. Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup> d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [17].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée, formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres comme représenté sur la figure II.1 [16].

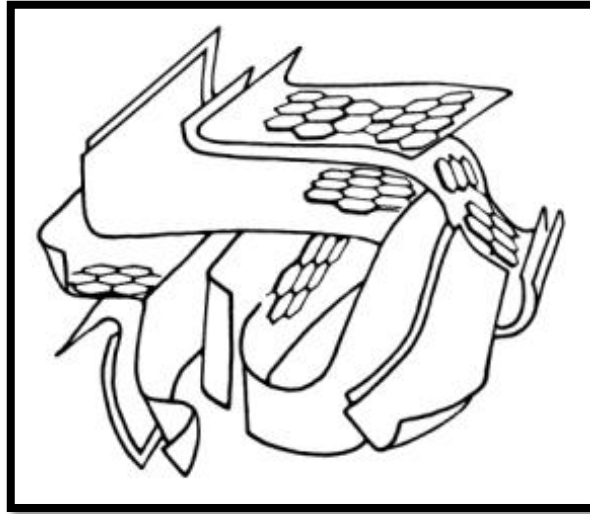


Figure II.1 : Représentation de la microstructure d'un CA [18].

### II.1.3. Différents types de charbon actif

#### II.1.3.1. Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre ( $> 1 \text{ mm}$ ), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.

#### II.1.3.2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres ( $< 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) avec un diamètre moyen situé entre 15  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [19].

#### II.1.4. Caractéristiques du charbon actif

- **Volume poreux et taille des pores**

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles des pores sont réparties en 3 groupes, (figure II.2) [17] :

- ✓ *Les micropores* : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres ( $< 2 \text{ nm}$ ),
- ✓ *Les mésopores* : si le diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres,
- ✓ *Les macropores* : si le diamètre excède 50 nanomètres ( $> 50 \text{ nm}$ ) [16].

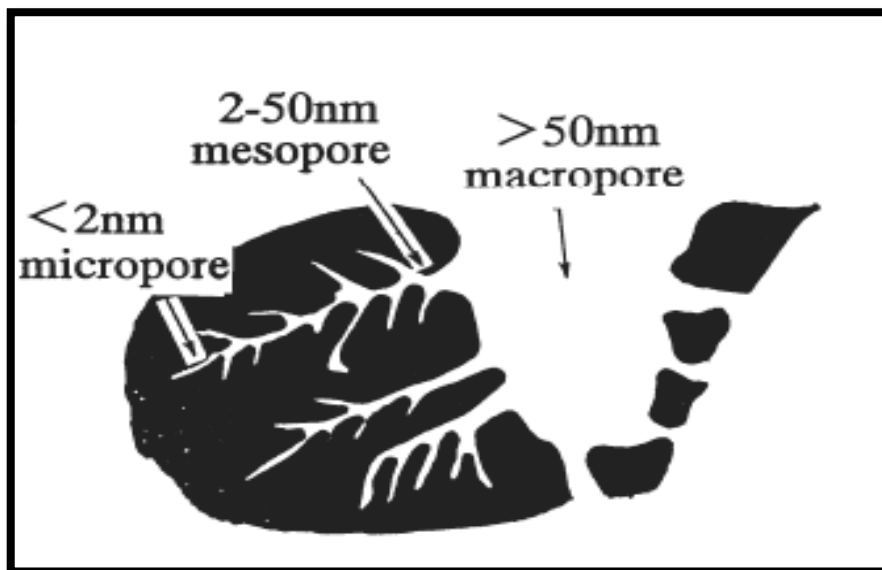


Figure II.2 : Structure des pores du charbon actif [20].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné [18].

Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.

**Tableau II. 1** : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [20].

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

- **Densité apparente**

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

- **Granulométrie**

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [17].

### II.1.5. Préparation du charbon actif

En général, le charbon est un matériau carboné poreux, il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'anthracite, les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la coque de noix de coco, la coque d'amande, le grignon et les noyaux d'olives, la pulpe de pomme, les pépins d'oranges, les noyaux de dattes, les grains de café, les noyaux d'abricots, les polymères et les déchets carbonés [20].

### II.1.5.1. Activation des charbons actifs

Les charbons actifs sont produits par deux méthodes d'élaboration différentes : l'activation physique (deux traitements thermiques successifs : la carbonisation et l'activation) et l'activation chimique (un seul traitement thermique suivi de la mise en contact avec un agent activant).

**a. Activation physique :** elle se déroule en deux étapes :

✓ **Carbonisation de la matière première :** elle permet l'élimination des hétéroatomes (N, H, O, S) contenus dans la matière première pour donner un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât.

Cette étape du procédé est réalisée dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 1000°C (comprises entre 600°C et 900°C en fonction de la matière première). Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique comprise entre 10 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> et 100 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>), qui est ensuite développée durant le processus d'activation.

✓ **Activation physique :** est une oxydation ménagée du carbonisât réalisée à haute température (entre 700°C et 1000°C) par un gaz oxydant pendant un temps donné en fonction de la porosité désirée. Les gaz les plus utilisés sont la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

**b. Activation chimique**

Elle est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique.

Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première; les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), la potasse (KOH) et le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>).

Les mélanges solides obtenus subissent un traitement thermique, sous un flux de gaz inerte (généralement l'azote) à des températures comprises entre 500°C et 900 °C.

Les conditions du traitement thermique dépendent du précurseur et de l'agent activant utilisé. Le CA est ensuite lavé (par exemple à l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre [21].

### II.1.6. Utilisations du charbon actif

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

➤ *Médecine*

- Chélateur dans un grand nombre d'intoxications,
- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total et en particulier du taux des LDL,
- Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées,
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences,
- Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.

➤ *Agroalimentaire*

- Décoloration des eaux et autres liquides alimentaires tels que les boissons gazeuses,
- Décoloration des édulcorants (glucose, saccharose), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines,
- Purification des huiles végétales et animales,
- Abattement de toxines dans les jus de fruits,
- Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de raisin noir,
- Décoloration du sucre.

➤ *Industrie chimique*

- Stockage de l'hydrogène (nano-fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon),
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif),
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau,
- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif),
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare),
- Traitement des effluents liquides,
- Traitements des gaz (Composés Organiques Volatils COV) [22].

**CHAPITRE III**  
**GENERALITES SUR**  
**L'ADSORPTION**

Aujourd'hui, la technique de séparation par adsorption constitue une des technologies les plus importantes, en particulier parmi celles qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Cette technique de séparation est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique, soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption [23].

### III.1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou généralement liquide), appelé « adsorbât », viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé « adsorbant ».

Il existe deux types de processus d'adsorption, l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption [24].

#### III.1.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der Waals" [3].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de  $10 \text{ Kcal. mol}^{-1}$  [25].

### III.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbât. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [11, 19].

Le tableau III.1 récapitule les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

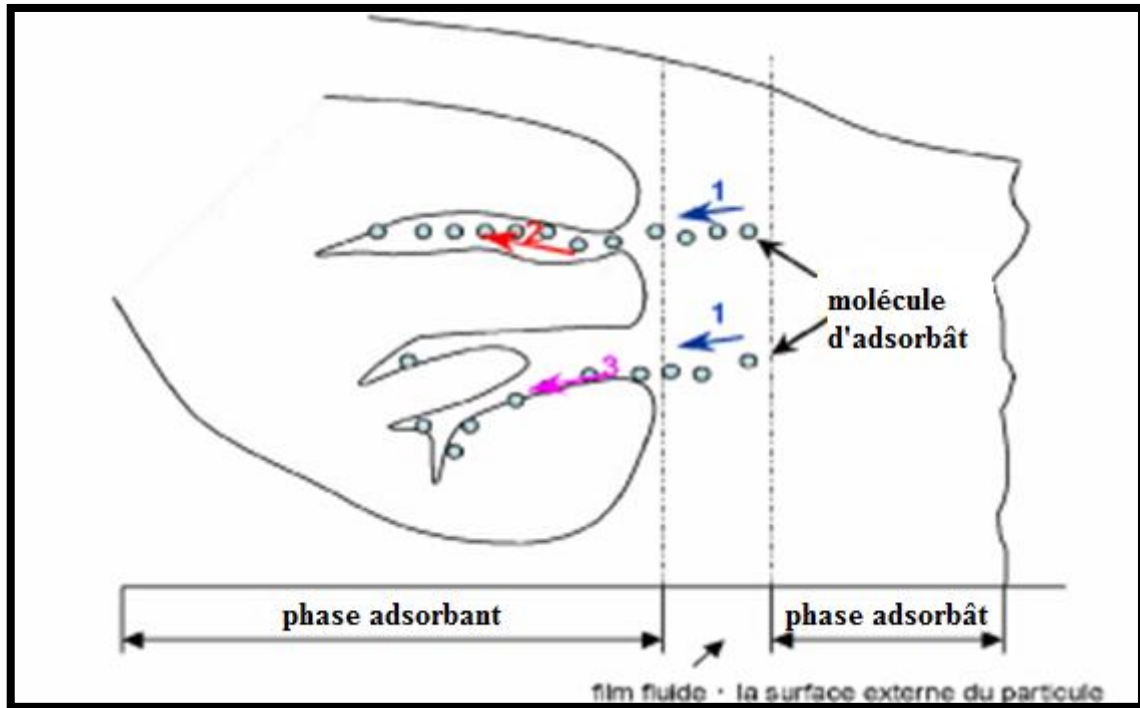
**Tableau III.1** : Différences entre physisorption et chimisorption [26]

	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
<b>Type de liaison</b>	Van der Waals (électrostatique)	Ionique ou covalente
<b>Energie de liaison</b>	Faible	Forte
<b>Réversibilité</b>	Facile	Difficile
<b>Type de couche</b>	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire

### III.2. Description du mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure III.1) dont une ou plusieurs peuvent être déterminantes de la cinétique globale du processus :

- 1-** Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules,
- 2-** Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores,
- 3-** Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant,
- 4-** Adsorption proprement dite [27].



**Figure III.1.** : Mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain [27].

### III.3. Facteurs influençant l'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide aura une tendance particulière à l'adsorption sur sa surface. Il y a donc "une concurrence" entre les divers constituants pour le substrat, mais pratiquement le soluté est dans la plus part des cas, plus adsorbable que le solvant. La quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [28] :

#### ➤ **Température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique), ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de 5°C à 20°C [19].

#### ➤ **pH**

Le pH du milieu représente un paramètre agissant sur la capacité de fixation des adsorbants naturels.

Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée, le pH acide, diminue l'adsorption des particules [29].

➤ **Surface spécifique**

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 [30].

➤ **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

➤ **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

➤ **Nature de l'adsorbat**

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [31].

### **III.4. Utilisation de l'adsorption**

#### **III.4.1. Séparations gazeuses**

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

#### **III.4.2. Séparations liquides**

Dans ce type d'opération, il s'agit de l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidité dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre et le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures [32].

### **III.5. Cinétique d'adsorption**

La vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât [33].

### 5.1. Modèle cinétique du premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption dans l'intervalle de  $t$  à  $t_e$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et la quantité adsorbée à cet instant  $Q_t$  et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen.

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (1)$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),

$Q_t$  : Quantité d'adsorbât à l'instant  $t$  par gramme d'adsorbant ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),

$t$  : Temps de contact (min),

$t_e$  : Temps de contact à l'équilibre (min),

$K_1$  : Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (1) donne [34]:

$$\text{Ln}(Q_e - Q_t) = -K_1 t + \text{Ln}Q_e \dots \dots \dots (2)$$

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots \dots \dots (3)$$

Sachant que :

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbât ( $\text{mg. L}^{-1}$ ),

$C_e$  : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre ( $\text{mg. L}^{-1}$ ),

$V$  : Volume de la solution (L),

$m$  : Masse de l'adsorbant (g) [27].

### III.5.2. Modèle cinétique du second ordre

La vitesse de réaction de deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de second ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (4)$$

$K_2$  : Constante de vitesse d'adsorption de deuxième ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \dots \dots \dots (5)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots \dots \dots (6)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_2 Q_e^2$  si l'on représente  $t/Q_e$  en fonction de temps.

La vitesse initiale d'adsorption  $h$  est donnée dans ce cas par l'équation : [11]

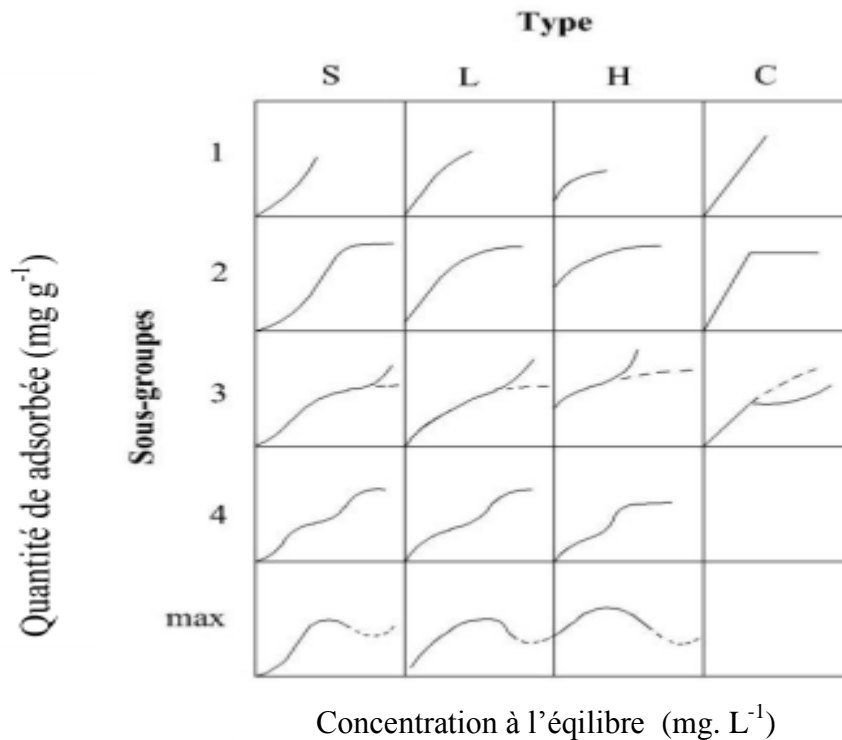
$$h = K_2 Q_e^2 \dots \dots \dots (7)$$

### III.6. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $Q_t = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes.

[35]

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et ses collaborateurs en quatre principales classes (figure III.2) :



**Figure III.2** : Classification des isothermes d'après Giles et al [28].

#### ❖ Type S

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.

#### ❖ Type L

Indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

#### ❖ Type H

Elle prend une valeur positive, indiquant une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

## ❖ Type C

La ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage [28].

**III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption****III.7.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur plusieurs hypothèses et permet d'interpréter aussi de nombreux faits expérimentaux. Langmuir a considéré que l'adsorption des molécules en contact avec une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber,
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques,
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche,
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{x}{m} = q_m \times \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots \dots \dots (8)$$

Où:

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup>),

$q_m$  : Capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg. g<sup>-1</sup>),

$C_e$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>),

$m$  : Masse d'adsorbant (g),

$x$  : Masse adsorbée (mg),

$b$  : Affinité de l'adsorbant pour l'adsorbât,

$1/b$ : Constante de dissociation de l'adsorbât (constante de Langmuir  $k_d$ ).

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \dots \dots \dots (9)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m \cdot b$  si l'on représente  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  [36].

### III.7.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes, généralement le modèle de Freundlich est donnée par la relation suivante [37] :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (10)$$

L'équation se linéarise sous la forme suivante :

$$\log(Q_e) = \log k_f + \frac{1}{n} \log(C_e) \dots \dots \dots (11)$$

Le tracé de  $\log(Q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$  et d'une pente  $1/n$  [38].

**Chapitre IV**  
**Partie expérimentale**

## IV.1. Produits et matériel

### IV.1.1. Produits

- Standard pur de phénobarbital (Sigma -Aldrich) à 99,9 % ;
- Standard pur de l'ibuprofène (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, pH= 6,6.

### IV.1.2. Matériel

- Verrerie courante de laboratoire ;
- Agitateurs magnétiques (Daihan scientific) ;
- Barreaux magnétiques ;
- Thermomètre ;
- Micropipette (MED ERAGON : 10  $\mu$ L – 100  $\mu$ L) ;
- Balance (OHAUS Pioneer : max 210g) ;
- Micro-seringue en verre (Hamilton) ;
- Micro filtres en acétate de cellulose (0,45  $\mu$ m) ;
- HPLC (WATERS 600 Controller, détecteur à barrette d'iode : DAP WATERS 2996)  
Colonne NUCLEOSIL5 C18, L=250 mm, di=4,6 mm (OSI).

## IV.2. Protocole expérimental

### IV.2.1. Préparation des solutions étalons

Pour tracer la courbe d'étalonnage, nous avons préparé deux solutions mères de concentration 1 g. L<sup>-1</sup> des deux médicaments (phénobarbital et ibuprofène) obtenues par dilution directe d'une masse de 100 mg du standard pur du médicament dans 100 mL de méthanol grade HPLC; à partir de ces deux solutions mères, nous avons préparé, par dilutions successives, une série des solutions à des concentrations allant de 0,25 mg. L<sup>-1</sup> jusqu'à 50 mg. L<sup>-1</sup>.

La méthode d'analyse utilisée est la Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).

Nous établissons ainsi, deux courbe d'étalonnage représentant la surface du pic, en fonction de la concentration initiale pour les médicaments cités précédemment.

### IV.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  $\mu\text{m}$ . Avant chaque utilisation, le charbon subit une déshydratation dans l'étuve à 110°C pendant 24 heures.

Les principales caractéristiques physicochimiques du charbon actif utilisé sont rassemblées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV. 1** : Quelques caractéristiques du CAP F400.

<b>Origine</b>	Huile bitumeuse
<b>Activation</b>	Haute température sous O <sub>2</sub>
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	1050 – 1200

### IV.2.3. Processus d'adsorption

L'étude de l'adsorption des deux médicaments sur le charbon actif en poudre a été réalisée en réacteur discontinu, à la température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), dans des erlenmeyers de 250 mL fermés avec du parafilm. Ces derniers contenant une quantité de CAP et 250 mL d'une solution du médicament à la concentration désirée, sont placés sous agitation de 200 tours par minute.

### IV.2.4. Cinétique d'adsorption

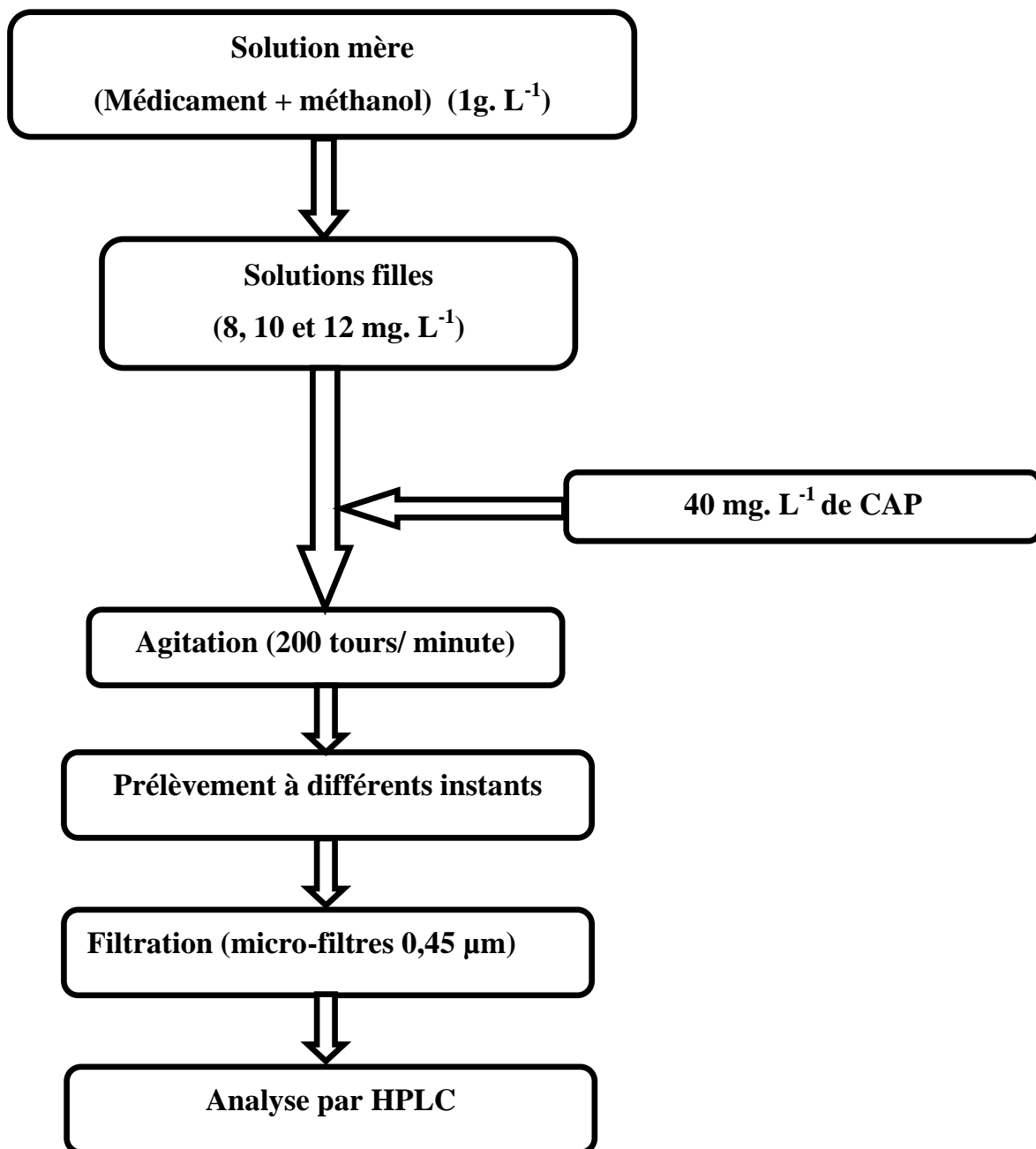
Pour déterminer le temps d'équilibre qui correspond à une adsorption maximale, des solutions filles de concentrations initiales variant de 8 mg. L<sup>-1</sup> à 12 mg. L<sup>-1</sup> ont été préparées à partir des deux solutions mères (ibuprofène et phénobarbital).

Les solutions préparées ont été transvasées dans des erlenmeyers de 250 mL fermés avec du parafilm et contenant 10 mg de CAP. Ces derniers sont soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 200 tr. min<sup>-1</sup>.

Après des durées d'agitation variables, 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. Chaque expérience a été refaite deux fois.

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

La figure IV.1 représente un schéma récapitulatif des différentes étapes de la cinétique d'adsorption des deux molécules (ibuprofène et phénobarbital) sur CAP :



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

#### IV.2.5. Isotherme d'adsorption

Pour la réalisation de cette expérience, on agite avec une vitesse de 200 tours /minute, différentes masses d'adsorbant (charbon actif) allant de  $5 \text{ mg. L}^{-1}$  jusqu'à  $60 \text{ mg. L}^{-1}$  dans un volume de 250 mL des solutions de médicaments et de concentrations égales à  $10 \text{ mg. L}^{-1}$  et  $12 \text{ mg. L}^{-1}$ . Lorsque le temps d'équilibre (déterminé par les essais cinétiques) est atteint, les suspensions de CAP sont filtrés à l'aide des micro-filtres en acétate de cellulose ( $0,45 \mu\text{m}$ ), les filtrats sont récupérés et ensuite dosés par HPLC.

La figure IV.2 représente un schéma récapitulatif des différentes étapes des isothermes d'adsorption des deux molécules (ibuprofène et phénobarbital) sur CAP :

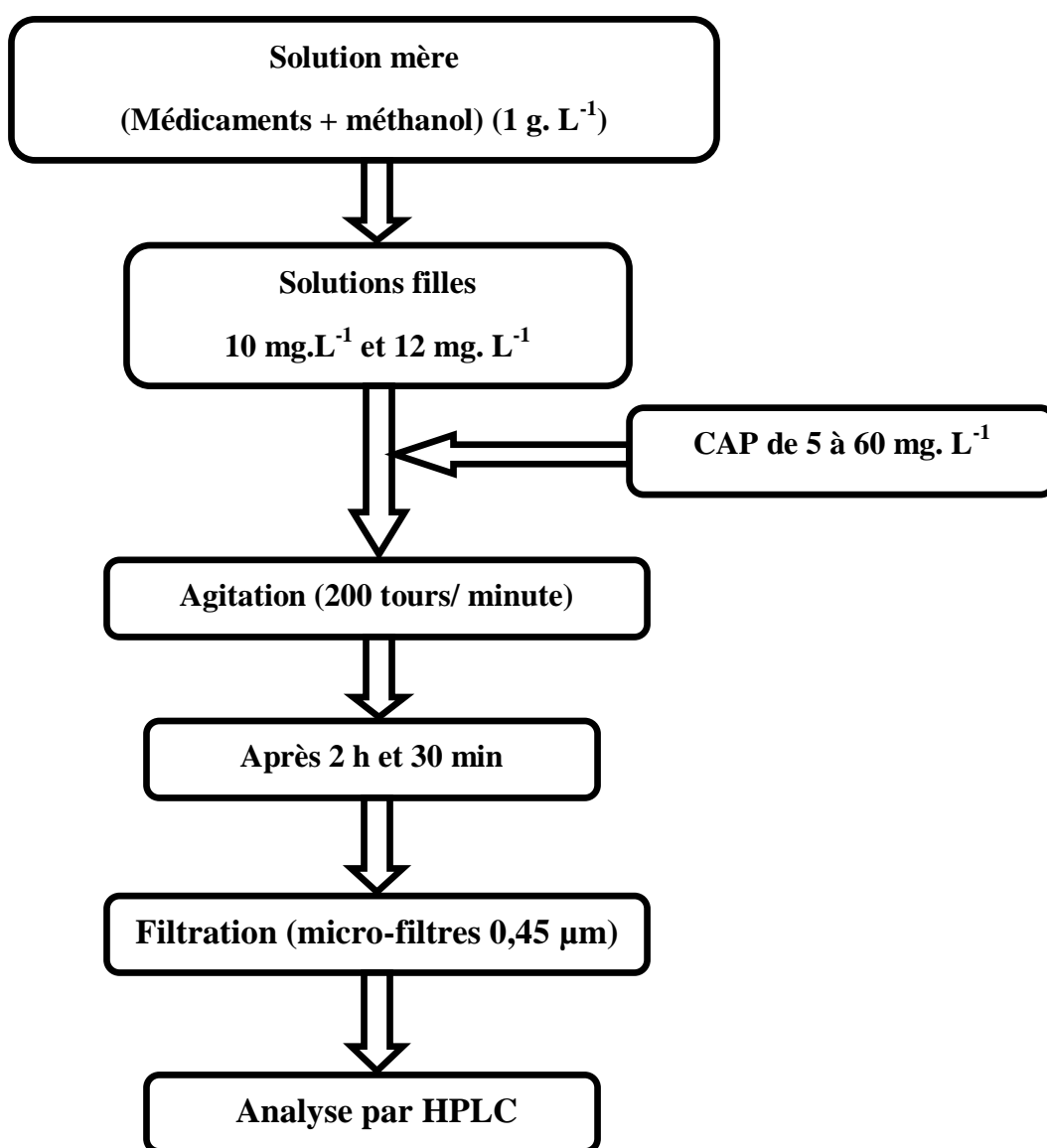


Figure IV.2 : Schéma descriptif des isothermes d'adsorption.

#### IV.2.6 Analyse par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

La HPLC 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 concentrations 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) [4].

La figure ci-dessous représente l'appareil de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC).



**Figure IV.3** Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) [4].

Pour évaluer les concentrations résiduelles à l'équilibre du phénobarbital et de l'ibuprofène (Ce), nous avons mis au point les conditions opératoires pour le dosage de ces deux molécules par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

Un volume de 20  $\mu\text{L}$  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  $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

La détection s'opère dans le domaine de l'UV, la quantification et la qualification des molécules ont été réalisées aux longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption dans ce domaine, soit 210 nm pour le phénobarbital et 220 nm pour l'ibuprofène.

Les spectres UV relatifs aux deux molécules ibuprofène et phénobarbital sont représentés sur les figures IV.4 et IV.5 respectivement.

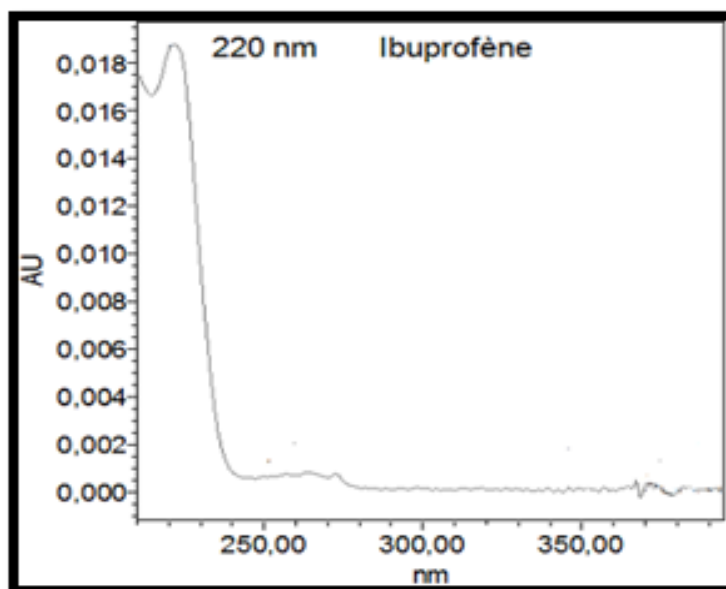


Figure IV.4 : Spectre UV relatif au pic de l'ibuprofène [11].

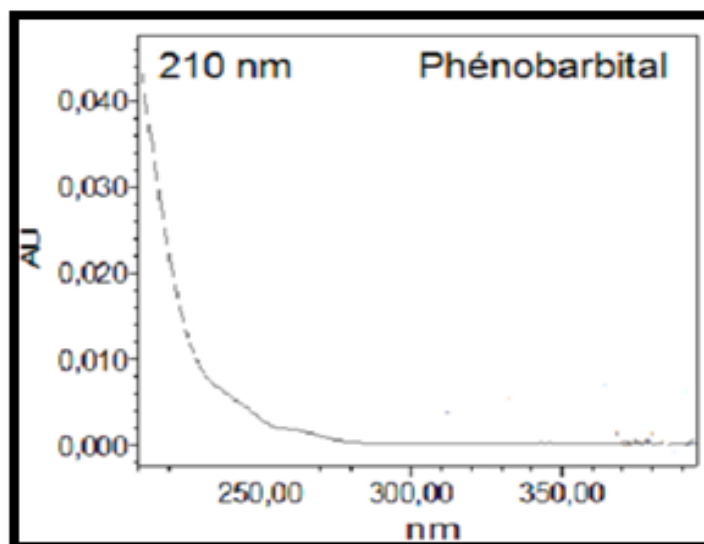


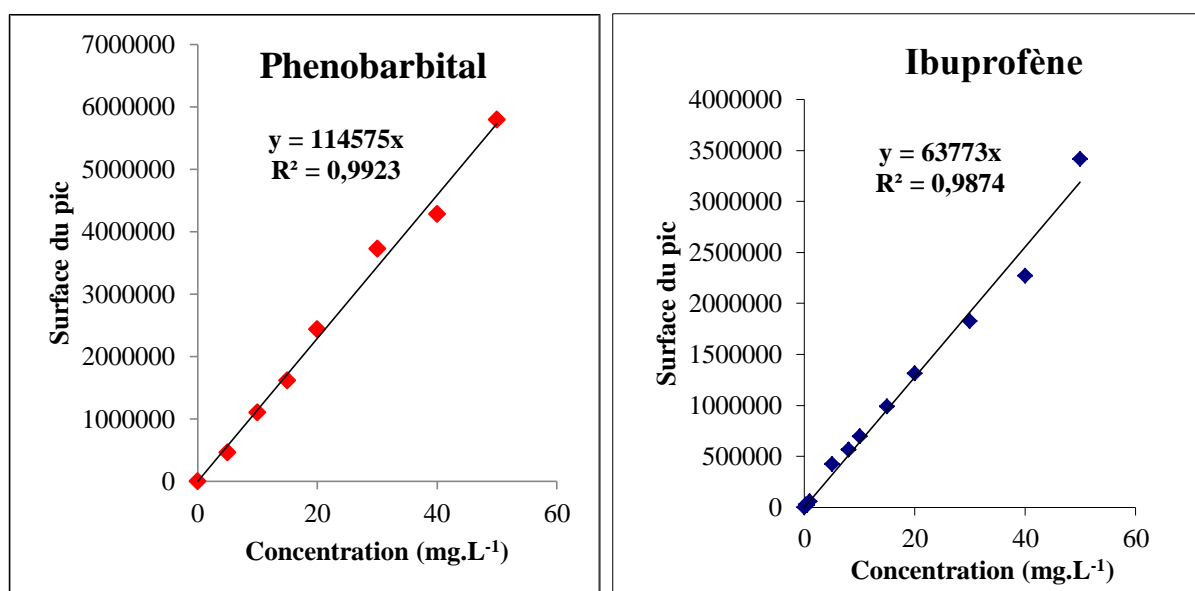
Figure IV.5 : Spectre UV relatif au pic du phénobarbital [11].

### IV.3. Résultats et discussions

#### IV.3.1. Courbes d'étalonnage (limite de linéarité)

Afin de déterminer le domaine de linéarité et obtenir des courbes d'étalonnage qui obéissent à la loi de Beer-Lambert, nous avons préparé dix solutions étalons de concentrations variant de 0,25 mg. L<sup>-1</sup> à 50 mg. L<sup>-1</sup>. Pour chaque point, l'injection a été répétée deux fois. Les résultats obtenus (figure IV.6) ont été traités par le logiciel Excel de Microsoft.

Les courbes d'étalonnage représentant la surface du pic en fonction de la concentration initiale des deux médicaments (phénobarbital et ibuprofène) sont données dans la figure IV.6.



**Figure IV.6:** Courbes d'étalonnage du phénobarbital ( $\lambda = 210$  nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$  nm) à 20 °C.

Les courbes d'étalonnage des deux molécules présentent de bonnes corrélations aux longueurs d'ondes caractéristiques.

Le tableau IV.2 récapitule les facteurs de linéarité et les coefficients de corrélation des deux molécules.

**Tableau IV.2 :** Facteurs de linéarité et coefficients de corrélation des deux molécules.

Composé	Equation de la droite	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )
Phénobarbital	$Y = 114575x$	0,9923
Ibuprofène	$Y = 63773x$	0,9874

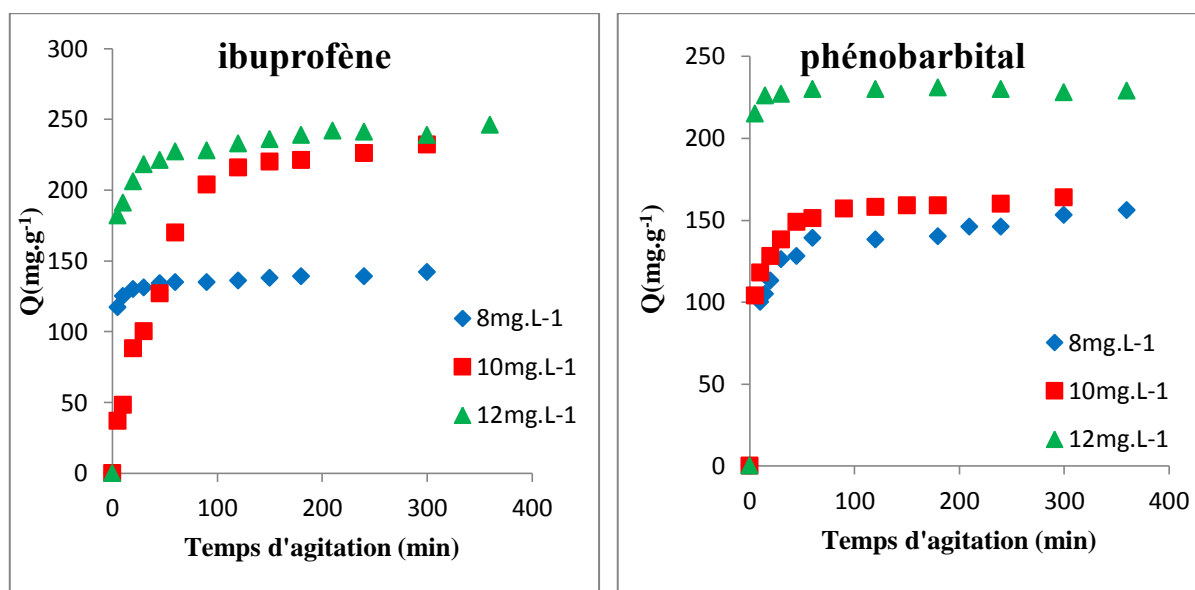
Par comparaison, on voit que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des deux médicaments sont proches de l'unité, donc le domaine de travail choisi satisfait les limites relatives à la loi de Beer-Lambert.

### IV.3.2. Cinétiques d'adsorption

#### IV.3.2.1. Effets de la concentration de l'adsorbât

Les conditions opératoires fixées pour cette étude sont : masse de CAP F400 = 40 mg par litre, volume de la solution 250 ml, vitesse d'agitation 200 tours par minute et température ambiante moyenne  $20 \pm 2$  °C.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.7



**Figure IV.7:** Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210$  nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$  nm) à différentes concentrations sur le CAP F400 à  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , ( $T = 20 \pm 2$  °C, 200 tr /min).

Afin de connaître les capacités du CAP à adsorber les deux molécules (IBU et PHE), on procède à l'étude des équilibres d'adsorption.

Les résultats donnés dans la figure IV.7 montrent que la quantité adsorbée de l'ibuprofène et le phénobarbital sur CAP augmente lorsque les concentrations initiales de celles-ci augmentent de  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $12 \text{ mg.L}^{-1}$ .

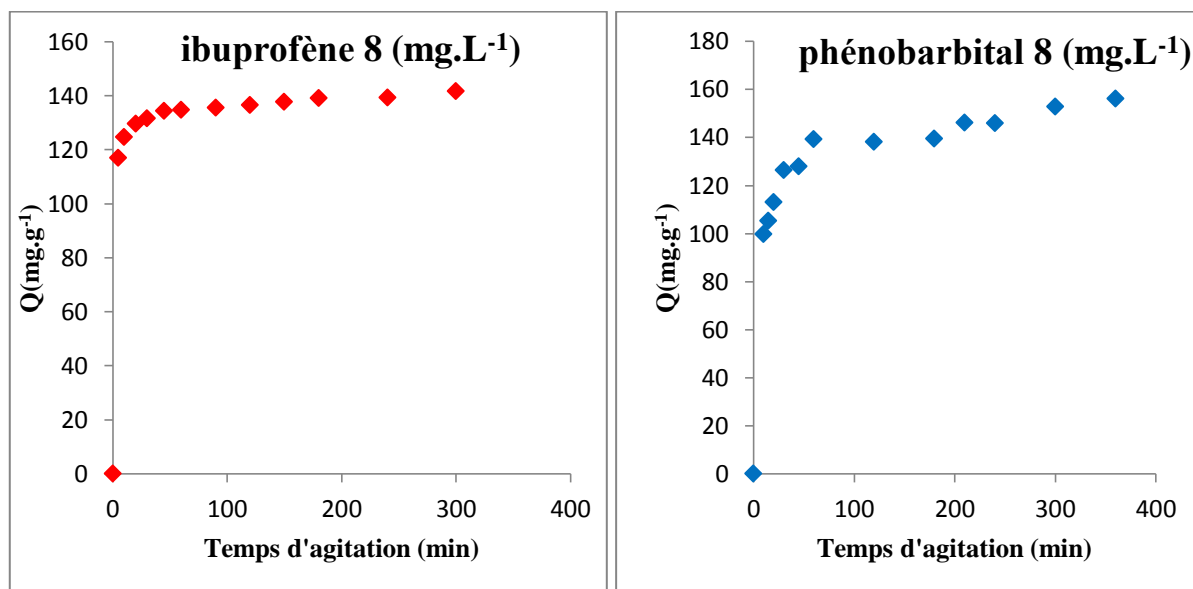
On remarque que la quantité adsorbée au bout de 5 minutes dépasse rapidement 104 mg. g<sup>-1</sup> pour le PHE (10 mg. L<sup>-1</sup>) alors qu'elle est de l'ordre de 37 mg. g<sup>-1</sup> pour l'IBU à la même concentration initiale.

Ainsi pour une concentration de 12 mg. L<sup>-1</sup>, la quantité adsorbée est de la même grandeur dans les deux cas, avec une valeur de 215 mg. g<sup>-1</sup> pour PHE et 182 mg. g<sup>-1</sup> pour l'IBU.

#### IV.3.2.2. Détermination du temps d'équilibre

Avant de procéder à l'étude de l'adsorption des deux médicaments sur CAP F400, nous avons déterminé le temps d'équilibre.

L'influence du temps d'agitation sur l'élimination du phénobarbital et de l'ibuprofène à 8 mg. L<sup>-1</sup>, par adsorption sur CAP F400 est présentée sur la (figure IV.8)

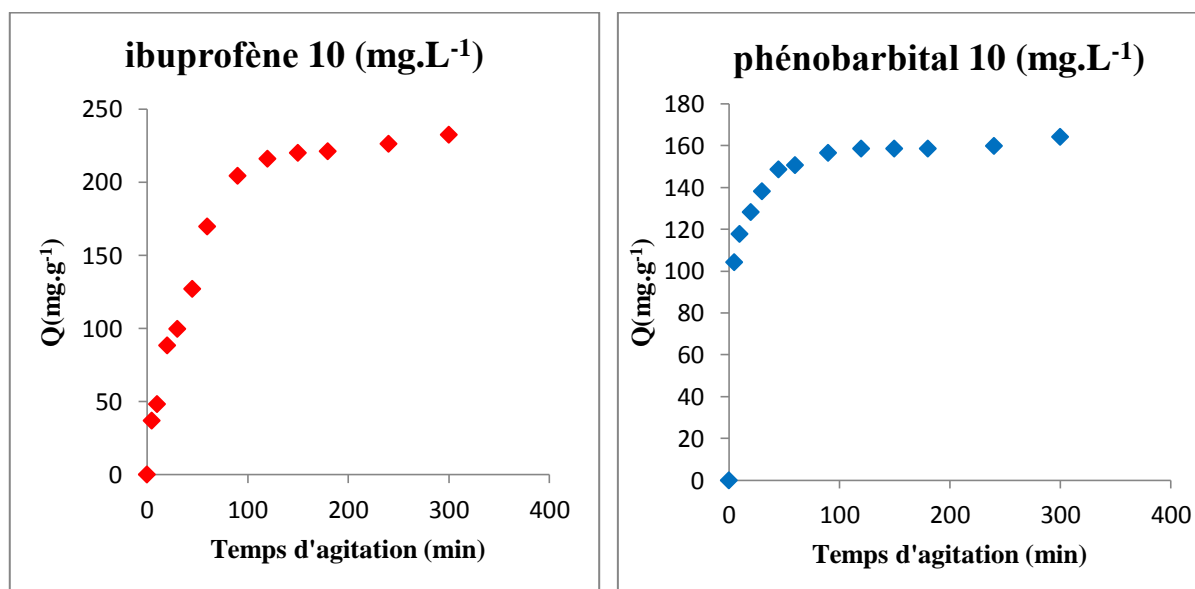


**Figure IV.8:** Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210$  nm) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220$  nm) sur CAP à 40 mg.L<sup>-1</sup>, ( $C_0 = 8$  mg. L<sup>-1</sup>,  $T = 20$  °C, 200 tr/ min).

Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée du phénobarbital à une concentration initiale de 8 mg. L<sup>-1</sup> augmente rapidement dans les 10 premières minutes environ 100 mg. g<sup>-1</sup> et reste constante après 120 minutes de contact indiquant un état d'équilibre avec une quantité adsorbée égale à 138 mg. g<sup>-1</sup>.

Dans le cas de l'ibuprofène à la même concentration initiale, nous observons une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour atteindre  $125 \text{ mg. g}^{-1}$  au bout de 10 minutes, ensuite, le processus d'adsorption continu jusqu'à l'obtention de l'équilibre après 60 minutes avec une quantité adsorbée égale à  $135 \text{ mg. g}^{-1}$ .

Les cinétiques d'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène à une concentration égale à  $10 \text{ mg. L}^{-1}$  sur CAP sont représentées sur la (figure IV.9) :

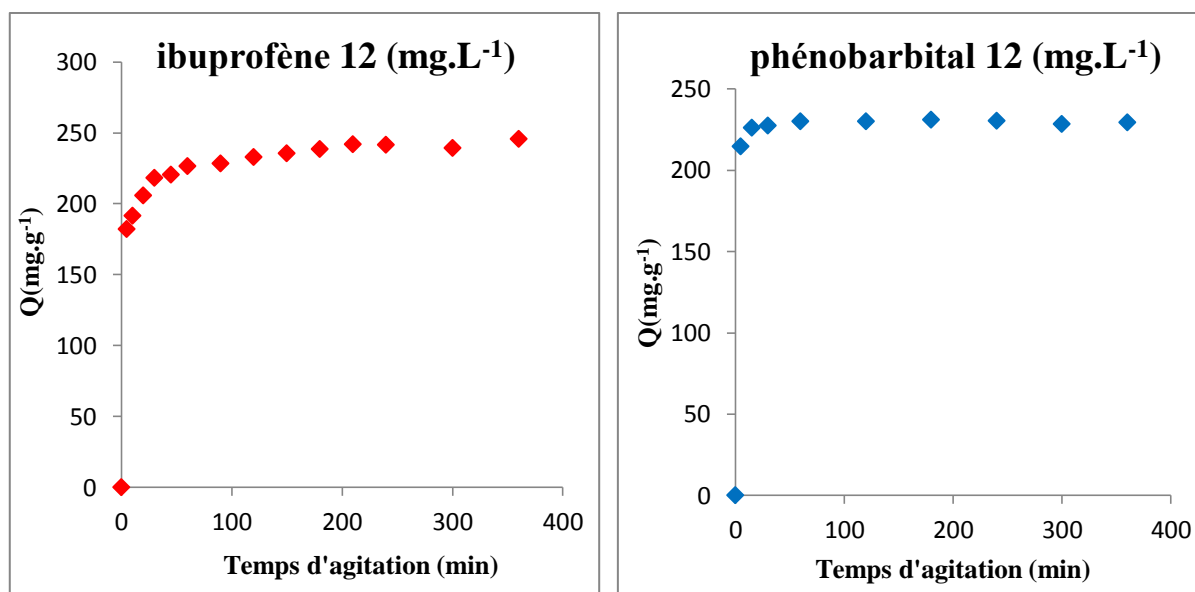


**Figure IV.9:** Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210 \text{ nm}$ ) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220 \text{ nm}$ ) sur CAP à  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , ( $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ à } \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ tr/ min}$ ).

Dans le cas de l'ibuprofène ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ), la quantité adsorbée est relativement faible, et est de l'ordre de  $48 \text{ mg. g}^{-1}$  après 10 minutes d'agitation ; l'équilibre s'établit après une durée de 150 minutes avec une quantité adsorbée égale à  $220 \text{ mg. g}^{-1}$ .

Par ailleurs, on observe une adsorption importante du phénobarbital au cours du temps. Les résultats expérimentaux montrent, en effet, que l'équilibre est atteint au bout de 120 minutes, et que l'adsorption est de l'ordre de  $158 \text{ mg. g}^{-1}$ .

L'évolution de la quantité adsorbée du phénobarbital et de l'ibuprofène à une concentration initiale  $12 \text{ mg. L}^{-1}$  au cours du temps, est présentée sur la figure IV.10 :



**Figure II.10:** Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ( $\lambda = 210 \text{ nm}$ ) et de l'ibuprofène ( $\lambda = 220 \text{ nm}$ ) sur CAP à  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ , ( $C_0 = 12 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ à } \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ tr/ min}$ ).

D'après les résultats consignés dans la figure IV.10, nous remarquons une forte augmentation de la quantité adsorbée du phénobarbital en fonction du temps de contact et qui est de l'ordre de  $226 \text{ mg. g}^{-1}$  au bout de 10 minutes.

Au-delà de 60 minutes qui représentent le temps de l'équilibre, la quantité adsorbée reste constante.

Pour la même concentration initiale en ibuprofène, l'équilibre s'établit au bout de 150 minutes avec une quantité adsorbée égale à  $236 \text{ mg. g}^{-1}$ .

Les temps d'équilibre de l'ibuprofène et le phénobarbital sont données dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3:** Temps d'équilibre des deux molécules.

	$C_0 = 8 \text{ mg. L}^{-1}$		$C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$		$C_0 = 12 \text{ mg. L}^{-1}$	
	IBU	PHE	IBU	PHE	IBU	PHE
<b>Temps d'équilibre (min)</b>	60	120	150	120	150	60

Plusieurs études sur les cinétiques indiquent que l'adsorption des médicaments est divisée en deux étapes : une étape initiale rapide (diffusion de la solution jusqu'à la surface externe du charbon actif), suivie par une autre étape lente (diffusion à l'intérieur des pores) [26].

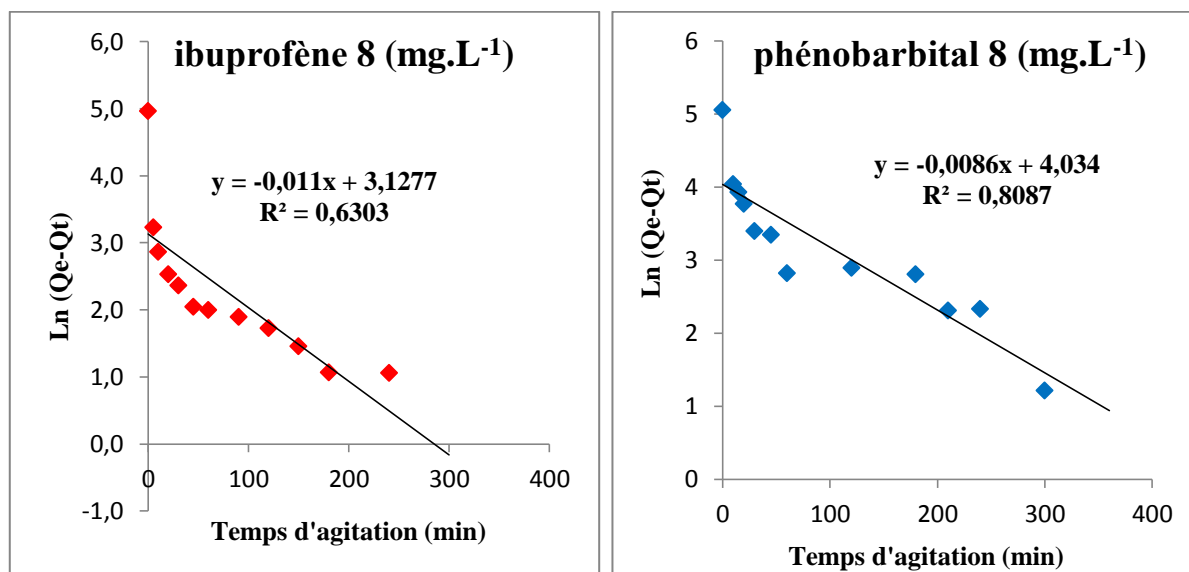
La forte adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital sur le charbon actif en poudre est due probablement à la dimension des pores de ce dernier [39]. Ceci rejoint les travaux de **Le Cloirec (1985)** qui montrent que les composés aromatiques s'adsorbent bien sur charbon actif [40].

D'autre part, les composés les moins solubles sont adsorbés plus facilement et la structure de la chaîne carbonée joue un rôle important. Les molécules contenant des liaisons insaturées sont plus facilement adsorbées que les molécules à liaisons saturées (par échanges électroniques) [41].

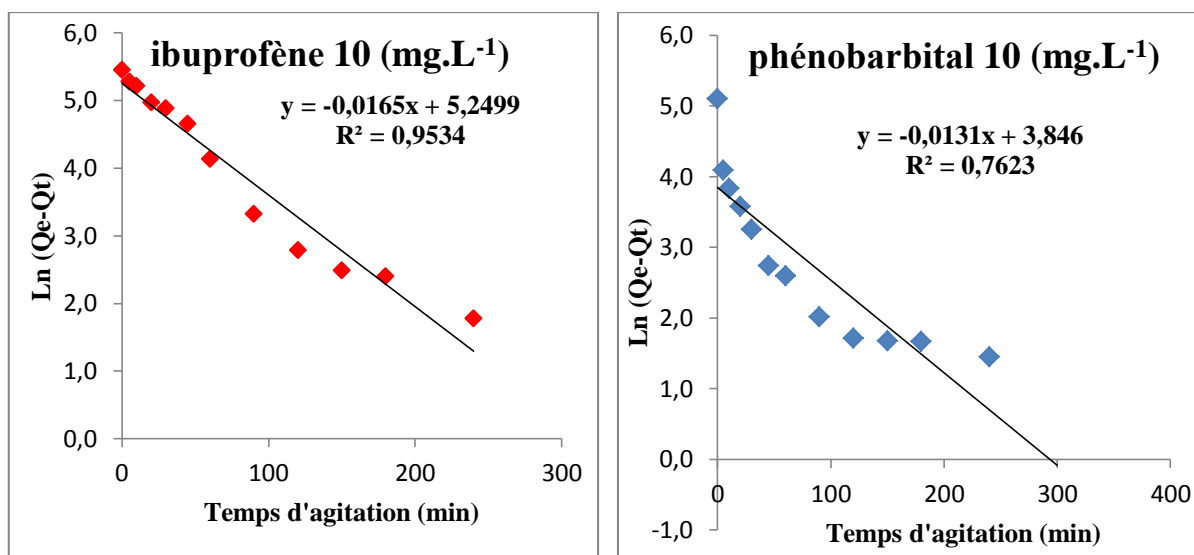
### IV.3.2.3. Modèles cinétiques

#### IV.3.2.3.1. Pseudo ordre 1

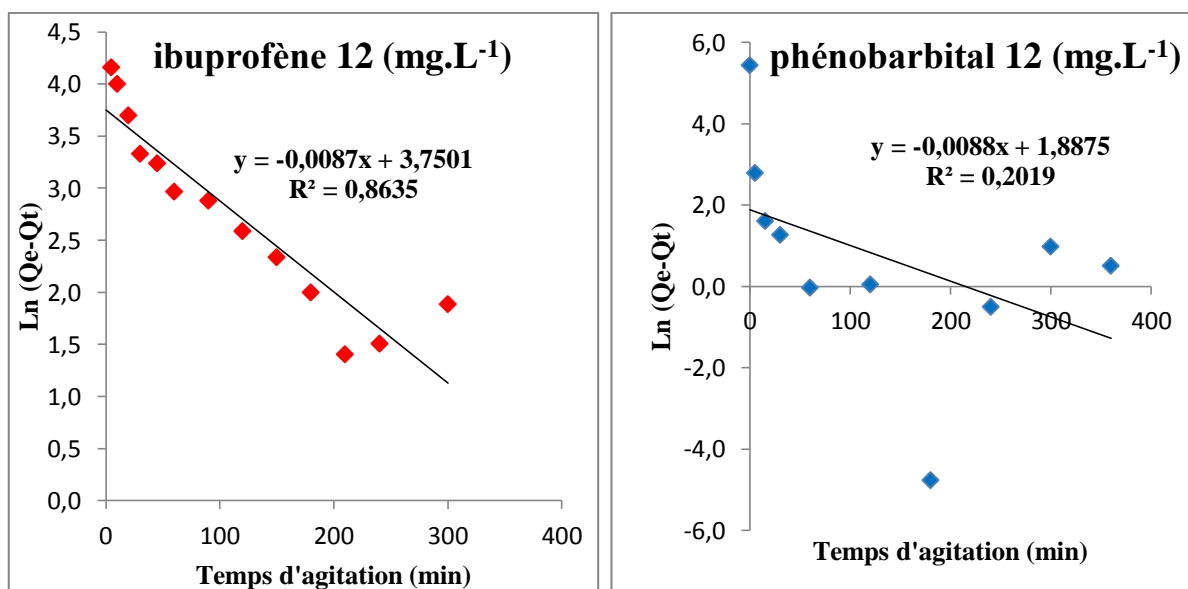
Les droites données par les tracés de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps, relatifs aux cinétiques de pseudo-premier ordre de Lagergren du phénobarbital et l'ibuprofène pour les trois concentrations ( $8 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg. L}^{-1}$  et  $12 \text{ mg. L}^{-1}$ ) sont présentées sur les figures IV.11 à IV.13.



**Figure IV.11:** Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à  $8 \text{ mg L}^{-1}$  sur le CAP F400 à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$ .



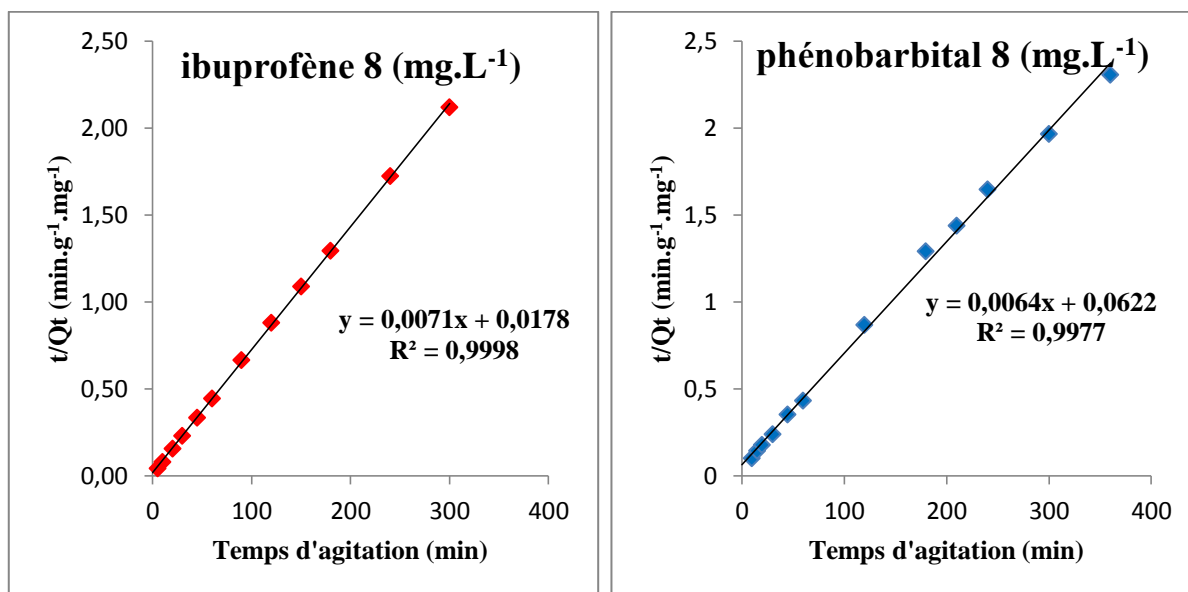
**Figure IV.12:** Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.



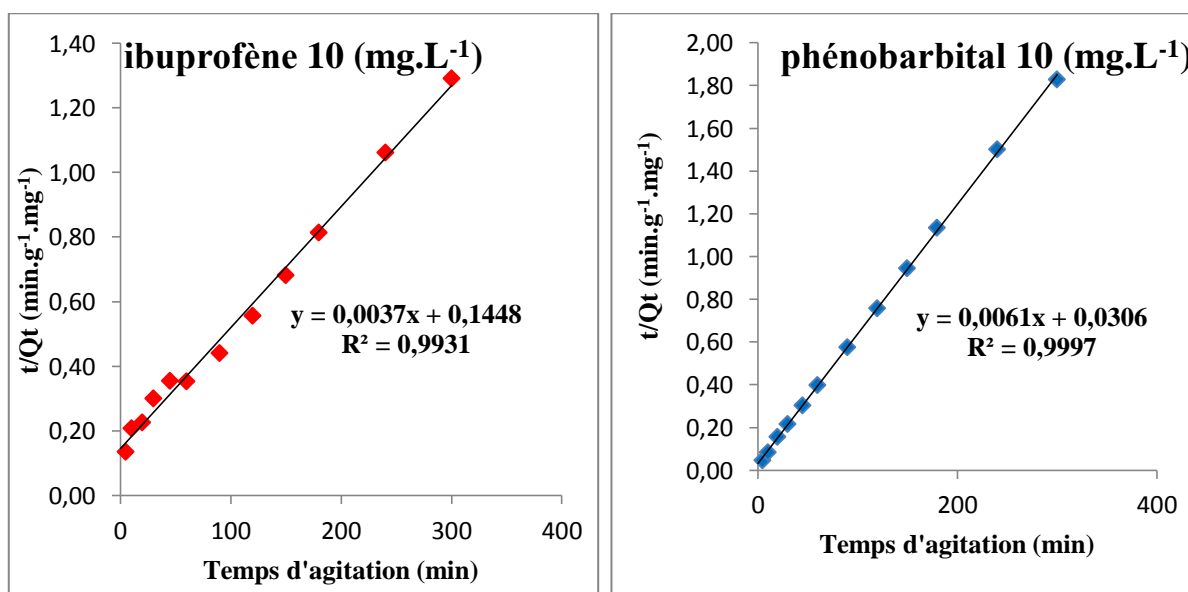
**Figure IV.13:** Représentation linéaire de la cinétique de premier ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.

## IV.3.2.3.2. Second ordre

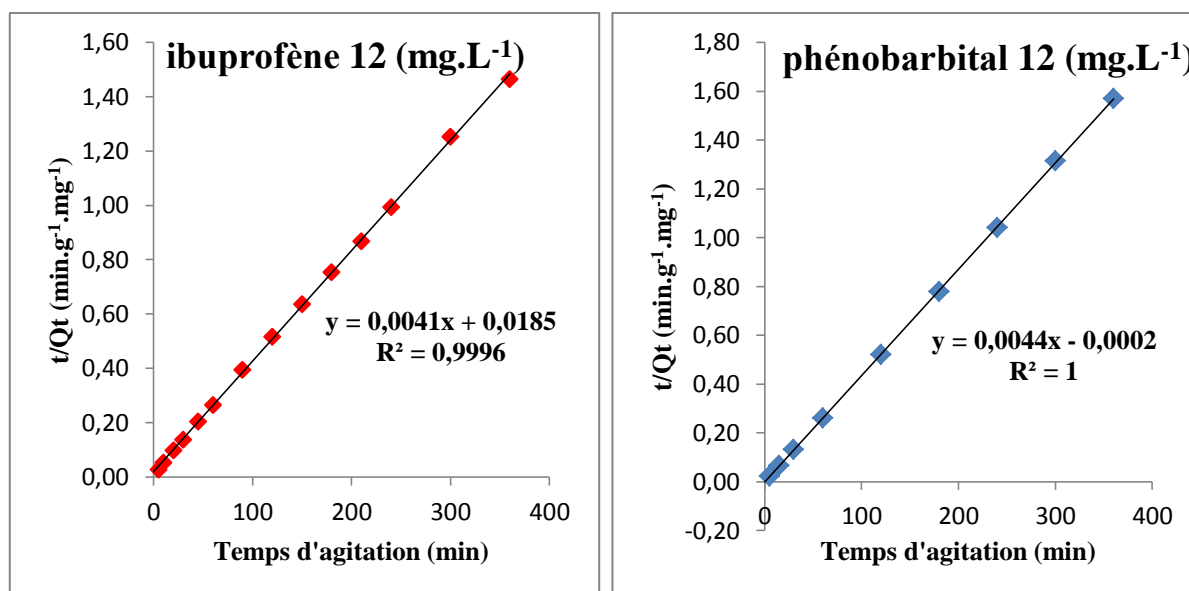
Les droites données par les tracés des  $(t / Q_t)$  en fonction du temps pour les trois concentrations (8 mg. L<sup>-1</sup>, 10 mg. L<sup>-1</sup> et 12 mg. L<sup>-1</sup>) en phénobarbital et en ibuprofène sont représentées sur les figures IV.14 à IV.16.



**Figure IV.14:** Représentation linéaire de la cinétique de second ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 8 mg L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.



**Figure IV.15:** Représentation linéaire de la cinétique de second ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.



**Figure IV.16:** Représentation linéaire de la cinétique de second ordre pour l'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 à 20± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.

Ces résultats montrent une variation linéaire de  $t/Q_t$  en fonction du temps, cette évolution est représentative d'une cinétique de second ordre.

Les paramètres des modèles cinétiques de pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2 sont regroupés dans le tableau IV.4

A partir du tableau ci-dessous, les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  de la cinétique de pseudo ordre 2, comprises entre 0,993 et 1, sont supérieures à celles obtenues pour le pseudo ordre 1 ce qui indique que le modèle de pseudo second ordre est dominant et les proportions totales du phénobarbital et de l'ibuprofène adsorbées sont contrôlées par un processus chimique.

Ainsi, on constate que la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée dans le cas du premier ordre. En revanche, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas de système adsorbant / adsorbât étudiés.

Les valeurs de la vitesse initiale ( $h$ ) montrent que l'ibuprofène s'adsorbe plus rapidement que le phénobarbital et ceci pour des faibles concentrations ( $8 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

Par contre, plus la concentration initiale dépasse  $10 \text{ mg. L}^{-1}$ , plus le phénobarbital s'adsorbe rapidement (phénomène inverse). Cette vitesse initiale d'adsorption, plus élevée, du phénobarbital, peut s'expliquer par son insolubilité dans l'eau pure [42].

**Tableau IV.4:** Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation des cinétiques d'adsorption pour les deux médicaments.

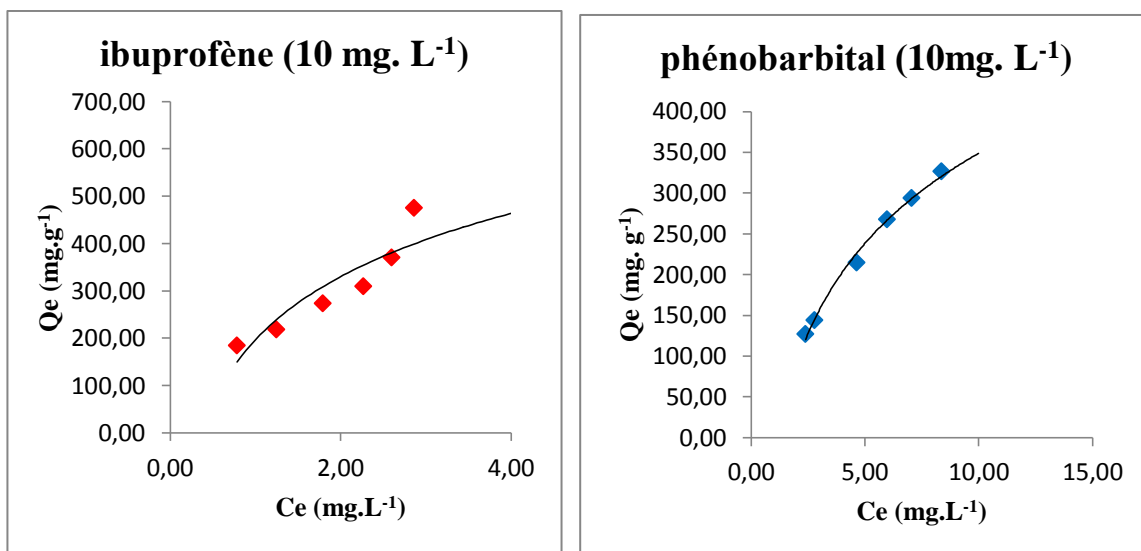
Cinétique	Concentration ( $\text{mg. L}^{-1}$ )	8		10		12	
	Molécules	PHE	IBU	PHE	IBU	PHE	IBU
1 <sup>er</sup> ordre	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0086	0,011	0,0131	0,0165	0,0088	0,0087
	$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	156	142	164	232	231	246
	$Q_{e \text{ calc}}$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	56,48	22,82	46,80	190,54	6,60	42,52
	$R^2$	0,808	0,630	0,762	0,953	0,201	0,863
2 <sup>eme</sup> ordre	$K_2$ ( $\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$
	$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	156	142	164	232	231	246
	$Q_{e \text{ calc}}$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	156,25	140,84	163,93	270,27	227	243,90
	$h$ ( $\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	16,06	56,13	32,51	6,90	4988	54,01
	$R^2$	0,997	0,999	0,999	0,993	1	0,999

Pour la suite de notre étude, nous avons fixé les concentrations de 10 et  $12 \text{ mg. L}^{-1}$ , ces concentrations pouvant donner des quantités résiduelles après adsorption au-dessus du seuil de détection pour l'analyse par HPLC.

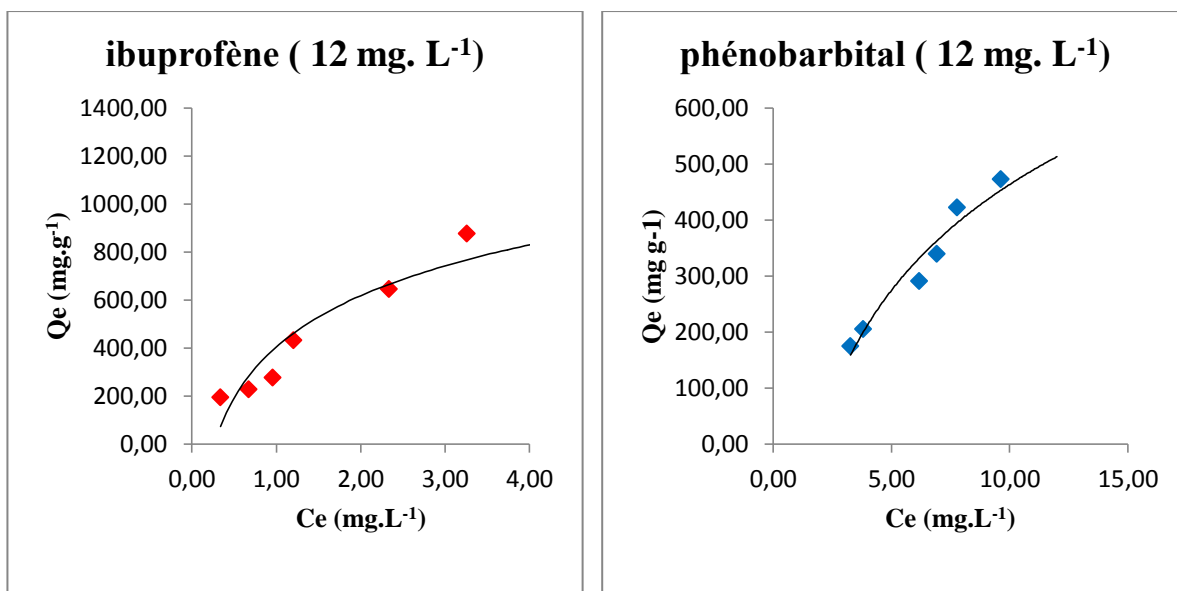
### IV.3.3. Les isothermes d'adsorption

#### IV.3.3.1. Détermination des types d'isothermes

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des médicaments (phénobarbital et ibuprofène) et pour l'identification du type d'adsorption.



**Figure IV.17:** Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  sur le CAP F400 à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$ .



**Figure IV.18:** Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  sur le CAP F400 à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$ .

L'allure des courbes représentées par les figures IV.17 et IV.18 montre que les isothermes d'adsorption des médicaments (phénobarbital et ibuprofène) sur le charbon actif correspondraient à des isothermes du type L, suggérant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques formant une monocouche, ce type d'isotherme indique une augmentation continue de la quantité adsorbée avec la concentration de l'adsorbât, ce qui peut être expliqué par la grande affinité des deux molécules pour le charbon actif.

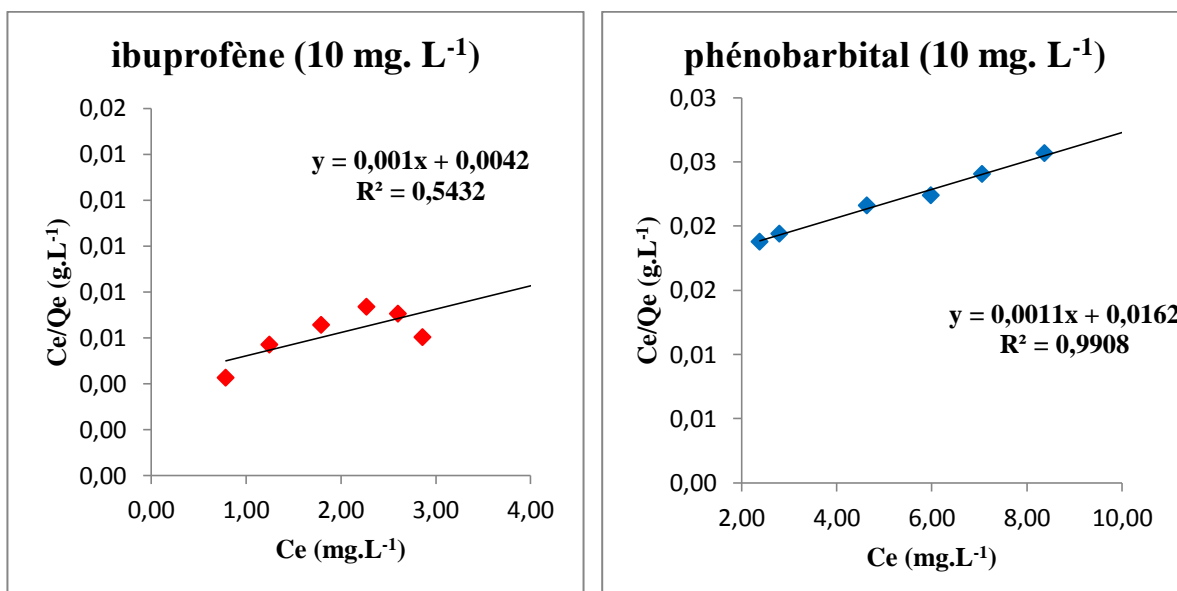
Selon la classification de Giles et al, les isothermes d'adsorption obtenues précédemment sont de type L1.

#### IV.3.3.2. Modélisation des isothermes

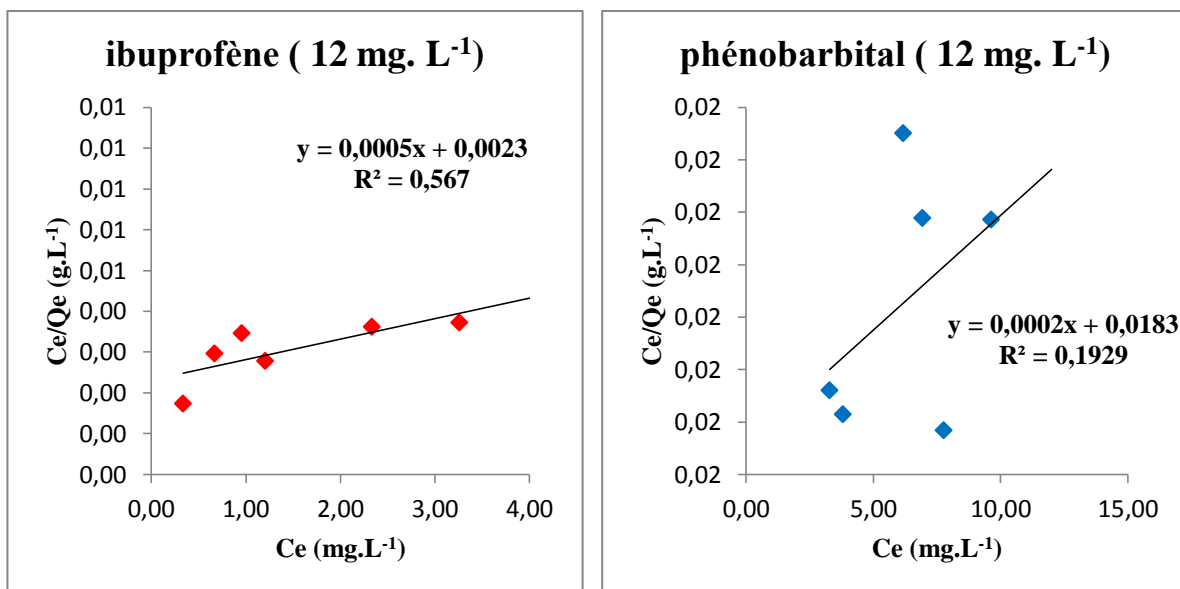
Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer les capacités maximales adsorbées ainsi que les paramètres d'adsorption.

##### IV.3.3.2.1. Modèle de Langmuir

Les ajustements linéaires des isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et le phénobarbital sur le charbon actif par le modèle de Langmuir et Freundlich sont respectivement représentés sur les figures IV.19 à IV.22.

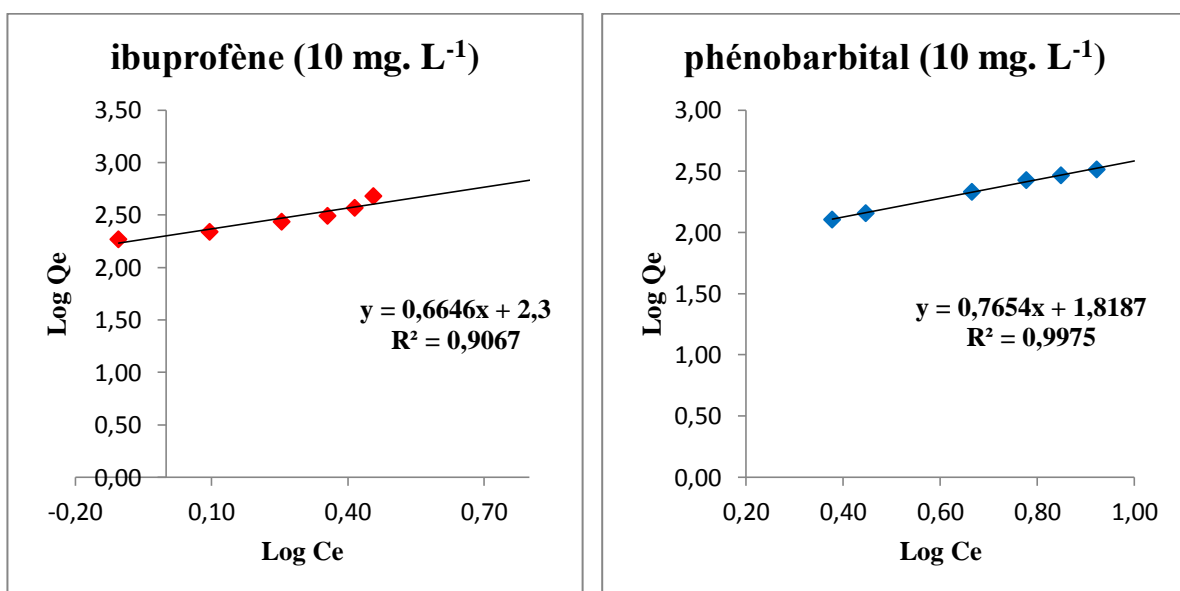


**Figure IV.19:** Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg.L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à 20 ± 2°C et pH = 6,6 ± 0,2.

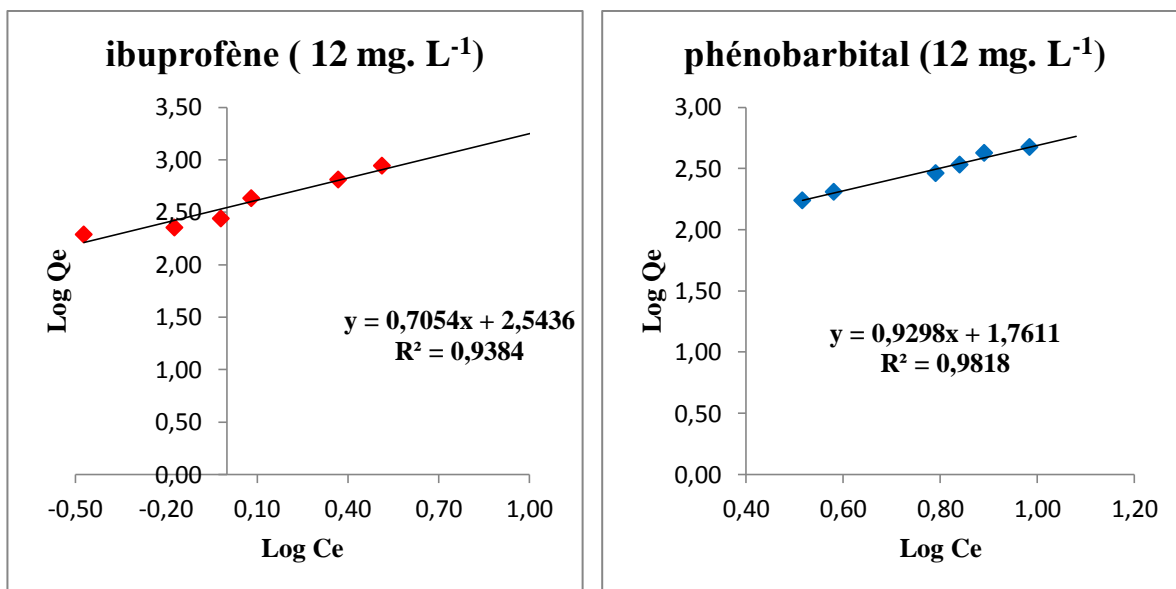


**Figure IV.20:** Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 12 mg.L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à 20 ±2°C et pH = 6,6 ± 0,2.

#### IV.3.3.2.2. Modèle de Freundlich



**Figure IV.21 :** Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à 10 mg.L<sup>-1</sup> sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à 20 ±2°C et pH = 6,6 ± 0,2.



**Figure IV.22 :** Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital à  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$ .

A partir des résultats obtenus, nous avons calculé les différents paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich. Ces derniers sont résumés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

	Concentration ( $\text{mg. L}^{-1}$ )	10		12	
	Molécule	PHE	IBU	PHE	IBU
Langmuir	$q_m$ ( $\text{mg. g}^{-1}$ )	909.09	1000	5000	2000
	$b$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ )	0.067	0.238	0.010	0.217
	$R^2$	0.9908	0.5432	0.1929	0.567
Freundlich	$1/n$	0.765	0.664	0.929	0.705
	$k_f$	65.87	199.52	57.68	349.62
	$R^2$	0.9975	0.9067	0.9818	0.9384

D'après le tableau IV.5, les isothermes d'adsorption sont bien décrites par le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation  $R^2$  supérieur à 0.90 pour les deux molécules ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$  et  $12 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

En ce qui concerne le phénobarbital à une concentration initiale égale à  $10 \text{ mg. L}^{-1}$ , les deux modèles conviennent pour la description de l'adsorption de ce dernier ( $R^2 = 0.9908$  pour le modèle de Langmuir et  $R^2 = 0.9975$  pour celui de Freundlich) ce qui pourrait confirmer l'adéquation des deux modèles.

Lorsque  $1/n = 0$ , l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

Lorsque  $0 < 1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent, ce qui reflète les résultats obtenus dans le cas de l'IBU et le PHE sur CAP [31].

D'après le tableau IV.5, nous constatons que l'ibuprofène a des valeurs de  $K_F$  plus élevés que le phénobarbital, ce qui indique que la première molécule a une plus grande capacité d'adsorption.

Les valeurs de  $K_F$  indiquent cependant, un plus grand pouvoir adsorbant pour l'IBU ( $K_F = 199.52$  et  $349.62$  pour des concentrations de  $10 \text{ mg. L}^{-1}$  et  $12 \text{ mg. L}^{-1}$  respectivement) que pour le PHE ( $K_F = 65,87$  à  $10 \text{ mg. L}^{-1}$  et  $57.68$  pour  $12 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

Ainsi, nous remarquons que plus la concentration initiale en adsorbât augmente, plus la quantité maximale adsorbée  $q_m$  augmente.

Dans le cas de  $10 \text{ mg. L}^{-1}$ , nous observons que les deux médicaments adsorbent de la même façon et que la quantité maximale adsorbée  $q_m$  est presque de la même grandeur pour le modèle de Langmuir avec des valeurs de  $909 \text{ mg. g}^{-1}$  et  $1000 \text{ mg. g}^{-1}$  pour PHE et IBU respectivement.

La capacité maximale d'adsorption du phénobarbital est environ 2,5 fois plus grande que celle de l'ibuprofène à une concentration de  $12 \text{ mg. L}^{-1}$  [43].

Egalement, des valeurs de  $b < 1$  pour l'IBU et PHE à différentes concentrations, ce qui peut être expliqué par la grande affinité de ces deux molécules pour le charbon actif.

# **CONCLUSION**

## Conclusion

L'objectif de ce travail est d'étudier la cinétique et les isothermes d'adsorption de l'ibuprofène et de phénobarbital sur le charbon actif en poudre.

Afin de comparer les performances d'adsorption des deux molécules, les essais expérimentaux ont été réalisés en batch.

Nous avons pu déterminer le temps d'équilibre et observer l'influence de la concentration initiale des deux médicaments sur les quantités adsorbées.

Les résultats obtenus à partir de ce travail montrent que :

- ✓ Le processus d'adsorption des deux molécules est rapide et celui du phénobarbital est plus rapide que de l'ibuprofène, ceci peut être expliqué par la grande affinité du CAP à fixer le phénobarbital.
- ✓ Les quantités adsorbées des deux médicaments augmentent avec l'augmentation des concentrations initiales, des valeurs importantes sont remarquées dans le cas de 12 mg. L<sup>-1</sup>.
- ✓ Les temps d'équilibre étaient différents pour les deux molécules à différentes concentrations et varient de 60 minutes à 150 minutes.
- ✓ La cinétique de pseudo second ordre paraît modéliser convenablement la cinétique d'adsorption de l'ibuprofène et de phénobarbital sur CAP.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des deux molécules sont de type L1 ce qui peut être expliqué par la formation d'une monocouche.
- ✓ Les isothermes d'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sont bien ajustées par le modèle de Freundlich.

Cette étude réalisée sur les deux molécules pures, ont donnés des résultats très prometteurs quant à la possibilité d'éliminer des résidus de produits pharmaceutiques des eaux. Il serait intéressant de la poursuivre pour étudier le comportement d'autres molécules pharmaceutiques et surtout de l'appliquer à des eaux réelles pour rechercher et éliminer les résidus de produits pharmaceutiques qui peuvent nuire à la santé humaine.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

[1] : *J.M. Pépin, 2006, Impacts écotoxicologique de certains médicaments dans l'environnement*, Université de Sherbrooke, Canada.

[2] : *H. Fenet, 2006, Devenir des médicaments dans l'environnement*, Environnement, Risques & Santé – Vol. 5, n° 4.

[3] : *N. Bougdah, 2007, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*, Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955, Skikda.

[4] : *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.

[5] : *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. France.

[6] : *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.

[7] : *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, Sénégal.

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

[9] : *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, France.

[10] : Microsoft® Encarta® 2009.

[11] : *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.

[12] : *O. Bazard, 2011, Les médicaments dans les eaux : présence et impact ecotoxicologique. Exemple de trois molécules : ibuprofène, carbamazépine et ethinyl-estradiol*, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, France.

[13] : *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. M. E. S.

[14] : *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.

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

[16] : *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, France.

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

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

[19] : *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.

[20] : *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 Doctorat, Université Mohammed V, Maroc.

[21] : *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.

[22] : *L. NAIDJA*, **Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption**, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine.

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

[24] : *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, France.

[25] : *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.

[26] : *F.Z. Batana*, 2011, **Etude de la mobilité du cadmium à travers un sol**, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

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

[28] : *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.*

[29] : *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.*

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

[31] : *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.*

[32] : *M. HEMATI, 2008, L'adsorption industrielle, INP ENSIACET.*

[33] : *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, Maroc.*

[34] : *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. M. E. S.*

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

[36] : *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.

[37] : *S. AZIRI, 2012, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.

[38] : *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, France.

[39] : *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*, Article, Science direct.

[40] : *P. CLOIREC, 1985, Etude des interactions soluté–charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques*, Thèse de Doctorat, Université de Rennes, France.

[41]: *S. Gendrault Derveaux, 2004, Etude d'un traitement combiné bio-physicochimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine*, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Chimie Procédés et Environnement de Lyon, France.

[42] : *P.Lechat, G. Lagier, B.Rouveix, M. Vincens, S.Weber, Pharmacologie médicale, 4<sup>ème</sup> édition revue et augmentée*, Masson, Paris, France.

[43] : *R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez, 2012, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product*, Article, Chemical Engineering Journal.

## الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الامتزاز للمادتان الصيدليتان الفينوباربيتال و اليبيروفان على المسحوق التجاري الفحم النشط . التجارب التي قمنا بها تتبع النظام الغير المستمر و من أجل اجراء حركية الامتزاز نثبت كمية الفحم النشط و التراكيز الابتدائية عند 8 مغ.ل<sup>-1</sup> و 10 مغ.ل<sup>-1</sup> و 12 مغ.ل<sup>-1</sup> و نقوم بتتبع حركية الامتزاز من أجل الدرجة الشبه الأولى و الثانية، كما قمنا بتطبيق نماذج إيزوتارم الامتزاز ( لنقموير، فراندليش) و ذلك عند التراكيز الابتدائية 10 مغ.ل<sup>-1</sup> و 12 مغ.ل<sup>-1</sup>.

النتائج المحصل عليها تبين أن الامتزاز الفينوباربيتال و اليبيروفان يتبع حركية شبه الدرجة الثانية في كل الحالات. كما تبين أن المادتان الصيدليتان استحسننا الامتزاز من طرف المسحوق التجاري الفحم النشط وفق نموذج إيزوتارم فراندليش. القدرات القصوى لامتزاز الفينوباربيتال تصل الى 5000مغ. غ<sup>-1</sup> و الى 2000مغ. غ<sup>-1</sup> لامتزاز اليبيروفان

**الكلمات المفتاحية :** الفينوباربيتال ، اليبيروفان ، الفحم النشط ، حركية الامتزاز، إيزوتارم

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption des deux substances pharmaceutique, le phénobarbital et l'ibuprofène sur le charbon actif F400. Les expériences menées en réacteur discontinu. Afin de déterminer la cinétique adsorption, on fixe la quantité de charbon actif F400 et les concentrations initiales à 8, 10 et 12 mg. L<sup>-1</sup>, les résultats obtenus sont modélisés selon les modèles du premier et second ordre.

Ainsi, nous avons étudié les isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich) et ceci pour des concentrations initiales 10 et 12 mg. L<sup>-1</sup>.

Les résultats obtenus montrent que les deux substances pharmaceutiques favorisent l'adsorption sur CAP selon le modèle de Freundlich.

Les capacités maximales d'adsorption du phénobarbital atteint 5000 mg. g<sup>-1</sup> et 2000 mg. g<sup>-1</sup> pour l'ibuprofène.

**Mots-clés:** phénobarbital, ibuprofène, charbon actif, cinétique d'adsorption, isotherme.

## Abstract

In this work, we studied the adsorption of two pharmaceutical substances, phenobarbital and ibuprofen on the activated carbon F400. Experiences batch reactor. To determine the adsorption kinetics, are fixed the amount of F400 activated carbon and the initial concentrations of 8, 10 and 12 mg. L<sup>-1</sup>, the results obtained are modeled according to the models of the first and second order.

Thus, we studied the adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich) and this initial concentration for 10 and 12 mg. L<sup>-1</sup>.

The results show that the two pharmaceutical substances promote the adsorption CAP depending on the model Freundlich.

The maximum adsorption capacity extended 5000 mg. g<sup>-1</sup> phenobarbital and 2000 mg. g<sup>-1</sup> for ibuprofen.

**Keywords:** phenobarbital, ibuprofen, activated carbon adsorption kinetics, isotherm.