

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليدي 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 Organique Appliquée

Par :
BELMAZOUZI Zineb

THEME

Etude de l'adsorption des molécules bioactives sur le charbon actif

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. GHERIB Abdelaziz	M.C.A	Président
Mr. KORIBA Bakhti	M.A.A	Examineur
Mlle. BATANA Fatima Zohra	M.A.B	Rapporteur

Année Universitaire 2013/2014

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie au département de sciences de la matière à l'Université Amar Telidji Laghouat et les analyses sont effectuées au laboratoire de Sciences et Techniques de l'Environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).

Avant toute chose, Nous remercierons ALLAH le tout puissant, de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Un grand remerciement à Mademoiselle BATANA Fatima Zohra, ma promotrice, qui a dirigé et suivie mes travaux et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury Mr. GHERIB Abdelaziz et Mr. KORIBA Bakhti qui ont accepté de juger ce travail, qui se sont déplacés pour cette soutenance et qui ont passé beaucoup de temps à lire le manuscrit et évaluer ce travail.

Mes remerciements vont à Monsieur GUIBADJ Abednacer, chef de département de sciences de la matière

Enfin, Merci à toute l'équipe du laboratoire de chimie, sans oublier tous les enseignants surtout Mr. BOUCHOUKA Mouloud et Mr. SAIDAT Boubaker, ainsi que tous les étudiants du département, et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin pour atteindre notre objectif.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents pour les efforts
considérables fournis pour mon éducation et
ma réussite*

Ma grande mère

Mes frères : Abdelkader, ALI, Hamza, Ibrahim

*Mes sœurs : Hasna, Fatima, Massaouda,
Amina, Khadidja*

Sans oublier ma grande famille

*Mes aîmes : Saïda, Massaouda, Fayza, Hadjer
Zahra, Riham, Halima, Fatima, Amani,
Nadjet*

A toute la promotion de chimie 2014

Tous ceux que j'aime et j'estime

Zineb

Sommaire

Remerciements	I
Dédicaces	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	iv
Liste tableaux	v

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Ibuprofène et phénobarbital

I. Généralités sur les médicaments	3
I.1. Phénobarbital	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Définition	4
I.1.3. Structure et préparation	4
I.1.4. Propriétés physico-chimiques	4
I.1.5. Indication et toxicité	5
I.2. Ibuprofène	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Structure	6
I.2.3. Propriétés physico-chimiques	6
I.2.4. Indication et toxicité	6

Chapitre II : Adsorption

II. Généralités sur le phénomène d'adsorption	8
II.1. Définition	8
II.2. Types d'adsorption	8

II.2.1. Adsorption chimique	8
II.2.2. Adsorption physique	8
II.3. Description du mécanisme d'adsorption	9
II.4. Facteurs influençant l'adsorption	10
II.5. Utilisations de l'adsorption	11
II.5.1. Séparations gazeuses	11
II.5.2. Séparations liquides	11
II.6. Cinétique d'adsorption	11
II.6.1. Cinétique de pseudo premier ordre	12
II.6.2. Cinétique de pseudo second ordre	12

Chapitre III : Adsorbants

III.1. Généralités	14
III.2. Charbon actif	15
III.2.1. Aspect historique	15
III.2.2. Définition	15
III.2.3. Structure du charbon actif	16
III.2.4. Différentes formes du charbon actif	16
III.2.5. Fabrication du charbon actif	17
III.2.6. Propriétés physiques et chimiques	18
III.2.7. Utilisation du charbon actif	19

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre I : protocole expérimentale

I. Objectif	21
I.1. Produits et matériels	21
I.2. Protocole expérimentale	21
I.2.1. Préparation des solutions étalons	21

I.2.2. Préparation du charbon actif	22
I.3. Processus d'adsorption	22
I.4. Cinétique d'adsorption	22
I.5. Méthode d'analyse	24
 Chapitre II : Résultats et discussion	
II.1. Courbes d'étalonnage	27
II.2. Cinétiques d'adsorption	29
II.2.1. Modèle de pseudo – premier ordre	33
II.2.2. Modèle de pseudo – second ordre	35
II.3. Etude comparative entre l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène	38
Conclusion générale	40
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

AINS : Anti-inflammatoires non stéroïdiens,
CAG : Charbon Actif en Grain,
CAP : Charbon Actif en Poudre,
COV : Composés Organiques Volatils,
C₀ : Concentration initiale du soluté adsorbat en (mg. L⁻¹),
C_{ads} : Concentration adsorbée (mg L⁻¹),
C_r : Concentration résiduelle du substrat (mg. L⁻¹),
h : Vitesse initiale d'adsorption,
HPLC : Chromatographie Liquide à Haute Performance,
IBU : Ibuprofène,
K_{ad} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat,
K₁ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹),
K₂ : Constante de vitesse du pseudo-second ordre (g. mg⁻¹.min⁻¹),
LDL : Low Density Lipoproteins,
m : masse de l'adsorbant (g),
PHE : Phénobarbital,
PPCPs: Pharmaceuticals and Personal Care Products,
Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg. g⁻¹),
Q_{e, calc} : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée (mg. g⁻¹),
Q_{e, exp} : Capacité d'adsorption expérimentale (mg. g⁻¹),
Q_{max} : Capacité d'adsorption maximale en mg. g⁻¹,
Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t en mg. g⁻¹,
R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires,
t_{1/2} : temps de demi-vie (min),
T : Température en ° C,
UV : Ultraviolets,
V : Volume de la solution (L),
α : Ordre de la réaction.

Liste des figures

Partie I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Formule chimique du phénobarbital	4
Figure I.2 : Formule chimique de l'ibuprofène	6
Figure II.1 : Mécanisme du phénomène d'adsorption	10
Figure III.1 : Structures cristallines : (a) graphite ; (b) charbon actif	16
Figure III.2 : Structure des pores du charbon actif	18

Partie II : Etude expérimentale

Figure I.1 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu	23
Figure I.2 : Installation de l'appareil de HPLC	25
Figure I.3 : Spectre UV relatif au pic de l'ibuprofène	26
Figure I.4 : Spectre UV relatif au pic du phénobarbital	26
Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du phénobarbital ($\lambda = 210 \text{ nm}$) à 20°C	27
Figure II.2 : Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène ($\lambda=220\text{nm}$) à 20°C	28
Figure II.3 : Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ($\lambda = 210 \text{ nm}$) et de l'ibuprofène ($\lambda = 220 \text{ nm}$) sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1})	29
Figure II.4 : Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ($\lambda = 210 \text{ nm}$) et de l'ibuprofène ($\lambda = 220 \text{ nm}$) sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1})	30
Figure II.5 : Courbes de pseudo-premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1})	33
Figure II.6 : Courbes de pseudo-premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1})	34
Figure II.7 : Courbes de pseudo-second ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1})	36
Figure II.8 : Courbes de pseudo-second ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1})	36

Liste des tableaux

Partie I : Etude bibliographique

Tableau II.1 : Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique	9
Tableau III.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	14
Tableau III.2 : Principales caractéristiques du charbon actif	19

Partie I : Etude expérimentale

Tableau I. 1 : Quelques caractéristiques du CAP F400	22
Tableau II.1 : Caractéristiques de régression linéaire des deux médicaments	28
Tableau II.2 : Paramètres des cinétiques des deux molécules à l'équilibre	32
Tableau II.3 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène (8 mg L^{-1} et 10 mg. L^{-1}) sur CAP (40 mg.L^{-1})	34
Tableau II.4 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo – second ordre de l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène (8 mg L^{-1} et 10 mg. L^{-1}) sur CAP (40 mg.L^{-1})	37
Tableau II.5 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène (8 mg. L^{-1} et 10 mg. L^{-1}) sur CAP (40 mg.L^{-1})	39

Introduction générale

Introduction générale

L'homme a tout le temps cherché des moyens de se protéger de la maladie et de la souffrance. La majorité des produits utilisés ont été découverts dans le règne végétal. Depuis l'Antiquité jusqu'au XVI^e siècle, les plantes fraîches ou sèches, étaient utilisées sous diverses formes, permettant parfois de présenter le produit actif sous une forme plus concentrée.

Aujourd'hui, de nombreuses recherches scientifiques et technologiques dans les domaines de la chimie, la génétique, la biochimie, la biologie ou l'informatique, ont transformé l'industrie des produits pharmaceutiques.

Les produits pharmaceutiques sont des éléments importants et indispensables dans la vie moderne. Ce groupe de substances décrit une grande classe des contaminants chimiques qui peuvent résulter de l'utilisation humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricole et aquacole.

Les études ont montré que plusieurs PPCPs sont aujourd'hui retrouvés dans les différents milieux de l'environnement puisque cette classe des produits comporte non seulement de nouveaux composés disponibles dans le commerce, mais également beaucoup de substances qui ont été récemment détectées, dues au développement des stratégies analytiques puissantes qui diminuent les limites de détection.

Les concentrations dans lesquelles les résidus de médicaments se trouvent dans l'environnement dépendent des quantités consommées, des propriétés physico-chimiques des résidus, de l'efficacité d'élimination des résidus lors du traitement des eaux dans les stations d'épuration, des caractéristiques du milieu et de la dimension du milieu récepteur.

Actuellement, ces concentrations sont très faibles, de l'ordre du nano-grammes par litre au micro-gramme par litre, par contre, en raison de leur présence continue, elles peuvent avoir des conséquences indésirables sur les organismes.

Ces effets se traduisent notamment par la toxicité chronique, en raison de l'exposition à de très faibles doses pendant une longue période. En outre, la problématique des résidus de médicaments est possiblement amplifiée par deux questionnements : d'une part, la bioaccumulation, et d'autre part, l'effet de mélange résultant la multitude de résidus de médicaments différents se trouvant dans l'environnement. L'amélioration des connaissances concernant la toxicité chronique, la bioaccumulation et l'effet de mélange, est fondamentale pour une meilleure évaluation des effets et des risques. Pour nos médicaments cibles, certains

effets ont été démontrés, à des concentrations de l'ordre de celles détectées dans l'environnement, lors des études d'écotoxicité [1].

Par conséquent, afin de minimiser les risques de ces produits pour l'environnement et la santé humaine, il y a plusieurs procédés physico-chimiques de traitement les plus courants sont : la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité et plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable puisqu'il est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, sa disponibilité et son faible coût, les rend l'adsorbant le plus utilisable dans des domaines très variables.

L'objectif de notre travail, est d'étudier l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur le charbon actif en poudre.

Le manuscrit est divisé en deux grandes parties :

- La première se subdivise en trois chapitres :
 - ✓ Quelques généralités sur les médicaments, notamment le phénobarbital et l'ibuprofène,
 - ✓ Rappels sur l'adsorption, la cinétique d'adsorption et sa modélisation,
 - ✓ Rappels sur les adsorbants et plus précisément le charbon actif.
- La deuxième partie comporte deux chapitres :
 - ✓ Les produits, le matériel et le protocole expérimental utilisés sont exposés,
 - ✓ Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés, suivis de leurs discussions et interprétations.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I

Ibuprofène et Phénobarbital

I. Généralités sur les médicaments

Au début du XX^e siècle n'étaient considérés comme médicaments qu'une douzaine de produits de synthèse et une centaine de produits naturels. Au début du XXI^e siècle, nous utilisons des centaines de substances synthétiques et il ne reste que très peu de remèdes courants d'origine exclusivement naturelle. Le XX^e siècle a vu l'essor des médicaments de synthèse produits par des laboratoires pharmaceutiques. Depuis peu, les protéines, molécules du vivant, sont de plus en plus utilisées comme médicaments.

Un médicament donc toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques et ceci en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique [2]. Le médicament incorpore un principe actif qui est un élément d'origine chimique ou naturelle et porte sur la capacité de traitement ou de prévention recherchée.

A ce principe actif, sont associés des éléments qui facilitent l'emploi du médicament : les excipients. Ceux-ci sont également des substances d'origine chimique ou naturelle mais qui ne présentent pas, individuellement, d'effet curatif ou préventif. Ces éléments sont inertes mais néanmoins essentiels, car ils rendent possible l'utilisation du médicament.

L'ensemble du principe actif et des excipients constitue la forme pharmaceutique, c'est-à-dire le médicament dans sa forme destinée à être administrée à l'homme

Parler de médicament est vaste, aussi dans notre présente étude, nous avons ciblé deux médicaments d'usage courant s'agissant du phénobarbital et d'ibuprofène [3].

I.1. Phénobarbital

I.1.1. Historique

Avant la découverte de barbituriques, le sommeil et la sédation de la douleur étaient obtenus par l'opium et l'alcool [4].

En 1864, les travaux d'Adolph Von Baeyer rapportent la synthèse d'un nouveau composé qualifié d'acide barbiturique [4,5].

En 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.

En 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).

En 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 [4, 5, 6].

I.1.2. Définition

Le phénobarbital appartient à la famille des médicaments barbituriques, il agit sur le système nerveux central en le ralentissant. Il est utilisé pour lutter contre les troubles du sommeil (insomnie) ainsi que pour prévenir les crises d'angoisse et les convulsions [7]. Il était très employé autrefois pour traiter l'épilepsie [8]. On le prescrit encore de nos jours sous forme d'élixir ou de comprimés mais son usage doit être contrôlé car il peut provoquer une dépendance.

I.1.3. Structure et préparation

Le phénobarbital ou 5 - éthyl - 5 phényl - 1, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - pyrimidine trione est un dérivé de substitution en 5 de la malonylurée et sa formule brute est $C_{12}H_{12}N_2O_3$

La structure chimique du phénobarbital est représentée sur la figure I.1

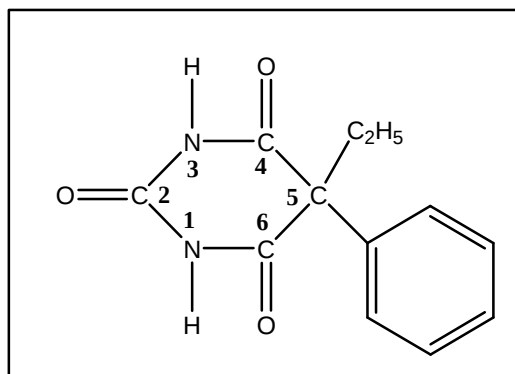


Figure I.1 : Formule chimique du phénobarbital [8].

I.1.4. 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 : la forme lactime. Il a une masse moléculaire de $232,2 \text{ g. mol}^{-1}$ et un point de fusion est égale à 174°C [5,9].

Le phénobarbital est un acide faible [5], de $pK_a = 7,2$, il se trouve en grande partie sous forme non dissociée [10]. Le caractère acide faible appelle des conséquences intéressantes :

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

I.1.5. Indication - Toxicité

➤ **Médecine vétérinaire**

Le phénobarbital est utilisable pour les effets sédatifs anesthésiques et anticonvulsivants [11]. Chez le chien, il est utilisé pour son effet anticonvulsivant dans le traitement des maladies diverses et les intoxications à syndrome convulsivant [12].

Les intoxications par les barbituriques chez les animaux ont une étiologie accidentelle ou par malveillance. Les manifestations sont essentiellement respiratoires avec perturbation des mouvements respiratoires, hypotension, puis l'animal sombre dans un coma qui précède la mort.

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

➤ **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 [13].

I.2. Ibuprofène

I.2.1. Définition

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (AINS) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [14].

Il a été développé par les chercheurs de chez Boots, dans les années 1960, à la suite d'un test systématique des propriétés antipyrétiques et analgésiques de 600 molécules

potentielles. Brevetée pour la première fois en Angleterre en 1964 [13]. Ce produit pharmaceutique constitue le principe actif de nombreux médicaments commercialisés sous des noms variés, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin.

I.2.2. Structure

L'ibuprofène ou acide ($\pm$) 2-(4-isobutylphényl) propionique est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [14] et sa formule brute est $C_{13}H_{18}O_2$. La structure chimique de l'ibuprofène est représentée sur la figure I.2.

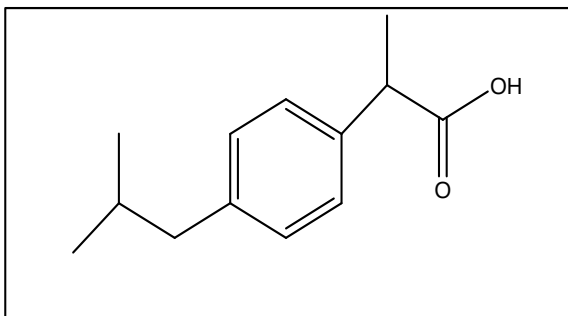


Figure I.2 : Formule chimique de l'ibuprofène [15].

I.2.3. Propriétés physico-chimiques

L'ibuprofène est une poudre microcristalline blanche, inodore. Il se caractérise par une faible solubilité dans l'eau (21 mg. L^{-1}) et facilement soluble dans les solvants organiques comme le méthanol. L'ibuprofène est un acide faible dont le pKa est proche de 4,91 et de pKa (méthanol-eau à 25°C) est 4,45, avec un maximum d'absorption de 220 nm en UV. Il a une masse moléculaire de $206,281 \text{ g.mol}^{-1}$ et un point de fusion variant de 75 à $77,5^\circ\text{C}$. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [14, 16].

I.2.4. Indication- Toxicité

L'ibuprofène est utilisable en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinaux et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [14]. Il est utilisé comme traitement symptomatique des douleurs aiguës d'intensité légère ou modérée chez l'adulte et chez l'enfant [17].

La toxicité de l'ibuprofène est liée à l'inhibition de la synthèse des prostaglandines, c'est-à-dire à ses propriétés pharmacologiques connues en thérapeutique.

La toxicité peut être de trois types selon la durée d'exposition [18] :

- ✓ **Aiguë** : exposition unique au toxique et observation dans les heures suivant l'administration, la majorité des intoxications aiguës par l'ibuprofène sont asymptomatiques ou ne présentent que des symptômes très modérés.
- ✓ **Sub-chronique** : la toxicité subchronique s'observe après exposition répétée ou prolongée d'un organisme à un composé pendant plus de 96 heures et moins d'un mois.
- ✓ **Chronique** : exposition au toxique pendant une longue période allant de plusieurs mois à plusieurs années.

Chapitre II

Adsorption

II. Généralités sur le phénomène d'adsorption

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Ce phénomène est appelé adsorption [19].

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface qui apparaît lors d'un équilibre entre un gaz et un solide, ou entre un solide et un liquide [20]. Elle peut être aussi définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve [21].

Les molécules du fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé un adsorbant.

II.2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, chimique ou physique selon la nature de la fixation des molécules de gaz et leurs énergies mises en jeu.

II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [22]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal. mol⁻¹. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [23, 24].

II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal. mol⁻¹ [23, 24].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [25].

Le tableau II.1 montre les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau II.1 : Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique. [26]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Force de van der waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	20 Kcal. mol ⁻¹	20-200 Kcal. mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule en quatre étapes comme représenté sur la figure II.1 :

1. Transfert de matière au sein du liquide vers la couche limite
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant),
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface intérieure de l'adsorbant vers les sites actifs). C'est l'étape la plus lente
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [27].

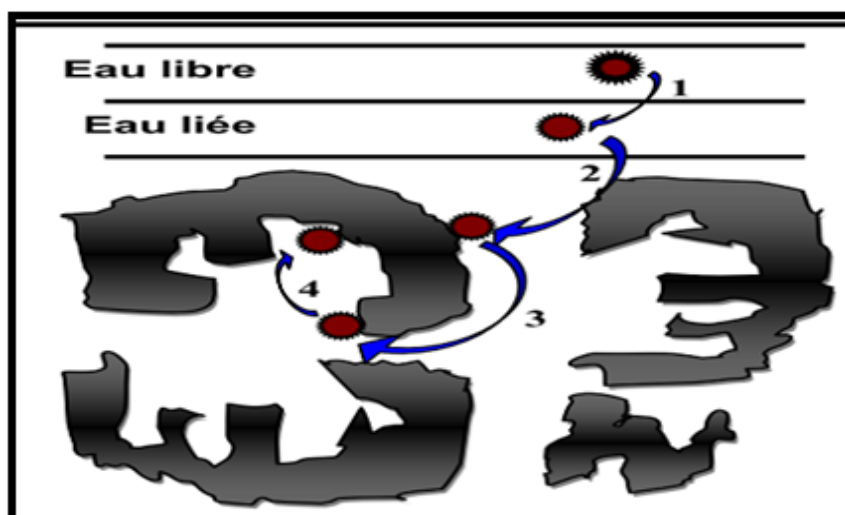


Figure II.1 : Mécanisme du phénomène d'adsorption [27].

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

✓ 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 5°C à 20°C [28].

✓ pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [29].

✓ Surface spécifique

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif [29].

✓ **Masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [30].

✓ **Solubilité de l'adsorbat**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Les composés les moins solubles sont adsorbés plus facilement sur charbon actif [31].

✓ **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [19].

II.5. Utilisation de l'adsorption**II.5.1. 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 [32].

II.5.2. Séparations liquides

Cette opération conduit à l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures [32].

II.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. La détermination des paramètres cinétiques (la vitesse initiale d'adsorption ainsi que le temps d'équilibre) doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes.

Le calcul de ces paramètres est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren [33] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{ad}(Q_e - Q_t)^\alpha \dots \dots \dots (1)$$

Avec

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre en mg. g⁻¹,

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t en mg. g⁻¹,

K_{ad} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat,

α : Ordre de la réaction.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante : [1]

$$Q = \frac{(C_0 - C_r) \cdot V}{m} \dots \dots \dots (2)$$

Sachant que :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbat en (mg.L⁻¹),

C_r : Concentration résiduelle du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption,

V : Volume de la solution (L),

m : Masse de l'adsorbant (g),

II.6.1. Cinétique de pseudo premier ordre

Dans le cas où $\alpha = 1$, l'équation (1) permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption des solutés.

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t :

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 t + \ln Q_e \dots \dots \dots (3)$$

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption de premier ordre (min⁻¹). Elle est déduite de la pente de la droite, représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps. [33]

II.6.2. Cinétique de pseudo second ordre

Dans le cas où $\alpha = 2$, l'intégration de l'équation (1) conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \dots \dots \dots (4)$$

La transformée linéaire de l'équation (3) est :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots \dots \dots (5)$$

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.

K_2 : est la constante de vitesse du second ordre ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) [34].

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

$$h = K_2 Q_e^2 \dots \dots \dots (6)$$

Le temps requis pour l'adsorbant à la moitié de prise de la quantité d'adsorbant qui sera maintenue à l'équilibre, est souvent employé car une mesure du taux d'adsorption et est déterminé par l'équation suivante [1] :

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 Q_e} \dots \dots \dots (7)$$

Chapitre III

Adsorbants

III.1. Généralités

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- ✓ Haute capacité d'adsorption,
- ✓ Grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations,
- ✓ Sélectivité élevée,
- ✓ Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau,
- ✓ Grande inertie chimique,
- ✓ Prix peu élevé [32].

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- ✓ Porosité interne,
- ✓ Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac,
- ✓ Masse volumique de la particule,
- ✓ Masse volumique réelle,
- ✓ Surface spécifique des pores,
- ✓ Rayon moyen des pores [35].

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [36].

Adsorbants	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif puisqu'il est un excellent adsorbant grâce à sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables [37].

III.2. Charbon actif

III.2.1. Aspect historique

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 leur 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 [38].

III.2.2. Définition

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe...etc.) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation).

Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques micromètres (μm) de dimension, soit sous forme de grain. Donc l'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation). Sa surface spécifique peut atteindre 400 à 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [39].

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre ; la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires de très faible masse molaire (alcools simples, acides organiques...).

En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont bien adsorbées sur les charbons [35].

III.2.3. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure III.1).

L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [40, 41, 42]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [43, 44].

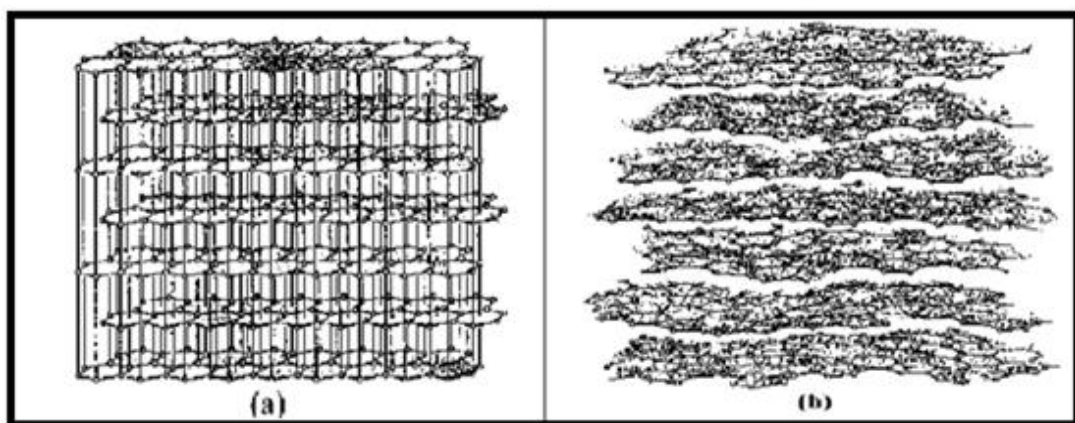


Figure III.1 : Structure cristalline : (a) graphite ; (b) charbon actif [41].

III.2.4. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisées sont [28] :

✚ Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 à 5 millimètres. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

✚ Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 micromètres avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 micromètres (μm). Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.

Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible.

III.2.5. Fabrication du charbon actif

Les déchets solides sont utilisés comme matière première pour la production de charbon actif après carbonisation et activation. Parmi ces déchets, les plus utilisés sont : le bois, les coques de noix de coco, les noyaux et grignon d'olive, noyaux de dattes, la paille, la sciure de bois...etc. [45].

Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet absorbant [41, 46, 40] :

- ✓ **Séchage de la matière première** : le bois, les coques de noix de coco, les noyaux et grignons d'olive...etc.
- ✓ **Carbonisation** : elle s'effectue sous atmosphère contrôlée entre 400°C et 600°C pendant 5 ou 6 heures, celle-ci a pour but d'éliminer les matières organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné. La carbonisation se déroule généralement à une grande vitesse pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Les produits obtenus après carbonisation n'ont pas une forte capacité d'adsorption car leur structure poreuse est limitée (surface spécifique $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).
- ✓ **Activation** : elle consiste à développer la structure poreuse des matériaux. On peut distinguer deux voies d'activation: Une activation physique où le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone CO_2 et de vapeur d'eau à 1000°C et une autre activation chimique qui met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, acide phosphorique ou sulfurique, hydroxyde de potassium,...etc. Elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles comprises entre 400°C et 600 °C en présence de catalyseurs.

III.2.6. Propriétés physiques et chimiques

a- Propriétés physiques

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité, les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante. La dimension des pores, déterminée par la technique de porosimètre à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories [47] :

- Les macropores (un diamètre supérieur à 50 nanomètre),
- Les mésopores (un diamètre compris entre 2 et 50 nanomètre),
- Les micropores (un diamètre inférieur à 2 nanomètre).

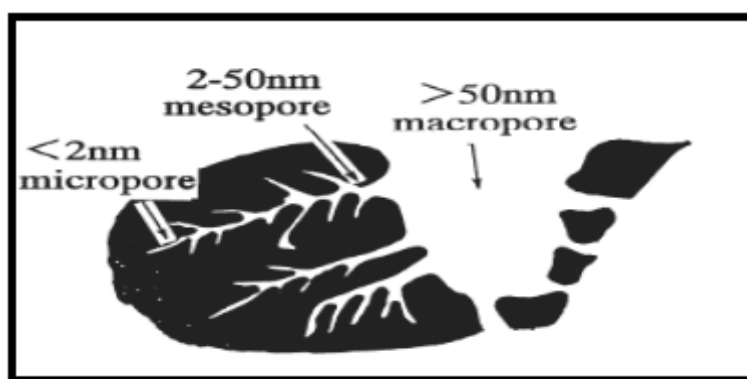


Figure III.2 : Structure des pores du charbon actif [45].

b- Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [48].

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- ✓ Charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- ✓ Charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

Les principales caractéristiques des charbons actifs sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2 : Principales caractéristiques du charbon actif [49].

Caractéristique	Description
Diamètre effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² . g ⁻¹ .
Densité brute	Evolution du volume de charbon active utilisé.

III.2.7. Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits.

a) Médecine et pharmacie

- ❖ 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.

b) 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.

c) 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) [50].

Partie II

Etude Expérimentale

Chapitre I

Protocole Expérimentale

I. Objectif

L'objectif principal de notre travail est d'étudier la cinétique de l'adsorption de deux molécules différentes (le phénobarbital et l'ibuprofène) sur le charbon actif en poudre et effectuer des analyses par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

Dans ce chapitre, nous avons décrit le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

I.1. Produits et matériels

- Standard pur phénobarbital (Sigma -Aldrich) à 99,9 %,
- Standard pur 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,
- Verrerie courante de laboratoire,
- Agitateurs magnétiques (Daihan scientific),
- Barreaux magnétiques,
- Thermomètre,
- Micropipette (MED ERAGON : 10 μ L – 100 μ L),
- Centrifugeuse (Hetrich : 6000 tr.min⁻¹),
- Balance (OHAUS Pioneer : max 210g),
- Micro-seringue en verre (Hamilton),
- Micro filtres en acétate de cellulose (0,45 μ m),
- HPLC (WATERS 600 Controller, détecteur à barrette d'iode : DAP WATERS 2996)
Colonne NUCLEOSIL5 C18, L=250 mm, di=4,6 mm (OSI).

I.2. Protocole expérimentale

I.2.1. Préparation des solutions étalons

A partir des solutions mères du phénobarbital et de l'ibuprofène de concentration de (1g. L⁻¹) obtenue par dilution directe d'une masse de 50 mg du standard pur de ces médicaments dans 50 mL de méthanol, nous avons préparé des solutions filles à des concentrations allant de 0,25 mg. L⁻¹ jusqu'à 50 mg. L⁻¹. Celles-ci sont, par la suite, analysées par HPLC.

Nous établissons ainsi une courbe d'étalonnage représentant la surface du pic, en fonction de la concentration initiale.

I.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. Ses principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 : Quelques caractéristiques du CAP F400 [51].

Origine	Huile bitumeuse
Activation	Haute température sous O_2
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1050 – 1200
Structure	Microporeuse

I.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.

I.4. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps d'équilibre qui correspond à une adsorption maximale, deux solutions filles de concentrations initiales égales à 8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sont préparées à partir des solutions mères des deux molécules (ibuprofène et phénobarbital).

Les solutions préparées ont été transvasées dans des erlenmeyers de 250 mL scellés 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 $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

Après une durée d'agitation variable, les solutions sont centrifugées pendant 5 minutes, ensuite filtrées sur des micro-filtres en acétate de cellulose (0,45 μm), 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 I.1 représente un schéma récapitulatif des différentes étapes de la cinétique d'adsorption des deux molécules (ibuprofène et phénobarbital) sur CAP :

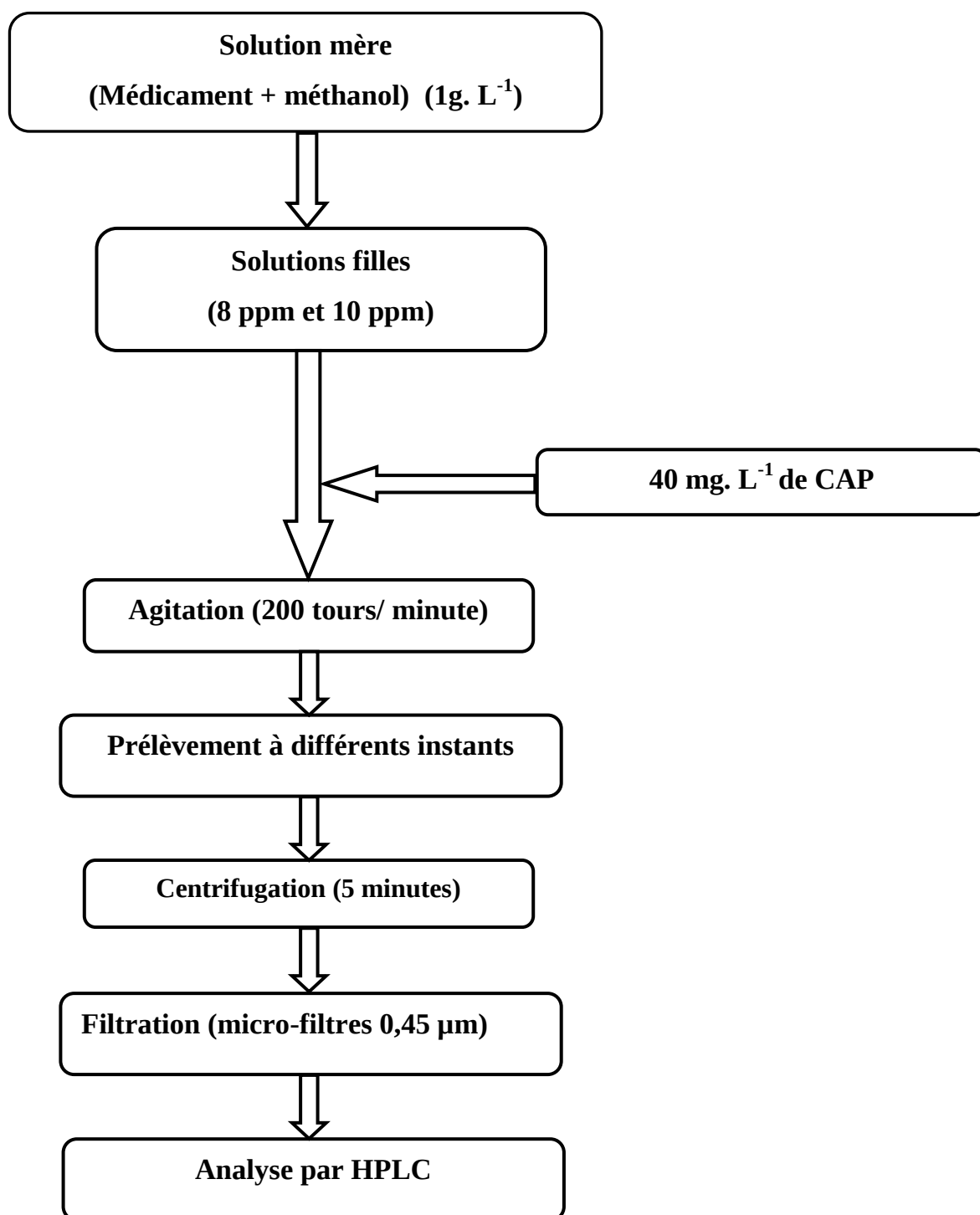


Figure I.1 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.

I.5. Méthode d'analyse

Les analyses sont effectuées au laboratoire de Sciences et Techniques de l'Environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).

La HPLC est une technique d'analyse physico-chimique qui sépare les constituants d'un mélange (les solutés) par entraînement au moyen d'une phase mobile liquide le long d'une phase stationnaire solide ou liquide fixée, grâce à la répartition sélective des solutés entre ces deux phases. Chaque soluté est donc soumis à une force de rétention exercée par la phase stationnaire et une force de mobilité due à la phase mobile [52].

Une installation de HPLC comporte divers modules spécialisés, qui se présentent dans des boîtiers distincts ou intégrés dans un même châssis pour des raisons de moindre encombrement. Cette installation comprend les éléments suivants :

- Un système de pompage (simple ou multiple) pour déplacer la phase mobile à haute pression (plusieurs dizaines de bars),
- Un injecteur (manuel ou automatique) pour introduire l'échantillon, solubilisé dans un solvant adéquat et exempt de particules en suspension, dans le système à haute pression,
- Une colonne contenant la phase stationnaire polaire (phase normale) ou apolaire (phase inverse),
- Un détecteur (universel ou sélectif),
- Une interface permettant de visualiser les signaux enregistrés par le détecteur.

La figure ci-dessous représente une installation d'une HPLC :



Figure I.2 : Installation de l'appareil de HPLC [52].

- **Conditions opératoires**

Pour évaluer la concentration résiduelle du phénobarbital et de l'ibuprofène (Cr), nous avons mis au point les conditions opératoires pour le dosage de ces deux molécules 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 $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

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 I.3 et I.4.

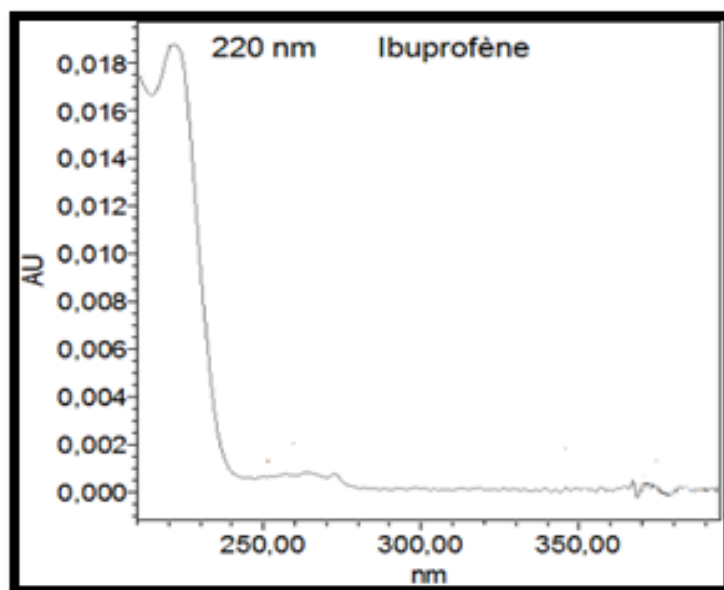


Figure I.3 : Spectre UV relatif au pic de l'ibuprofène [53].

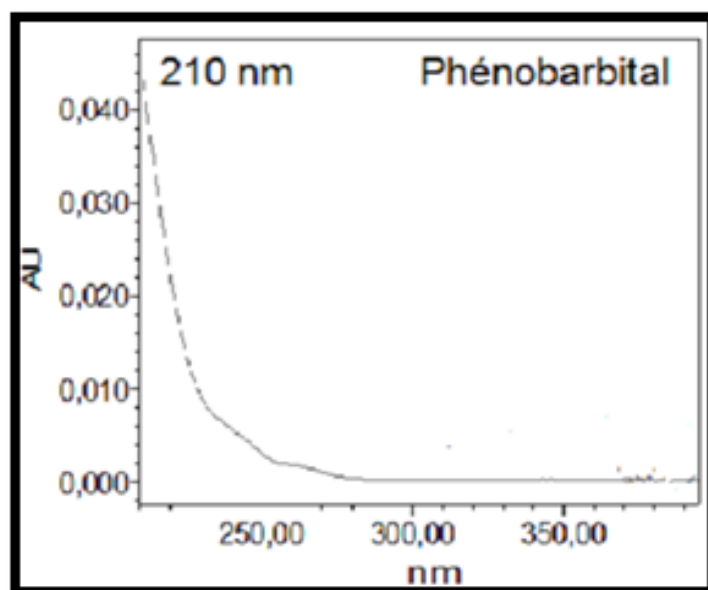


Figure I.4 : Spectre UV relatif au pic du phénobarbital [53].

Chapitre II

Résultats et Discussion

II.1. Courbes d'étalonnage

Afin de déterminer les concentrations résiduelles C_r des produits pharmaceutiques, nous avons préparé des solutions étalons de concentrations comprises entre 0,25 mg. L⁻¹ et 50 mg. L⁻¹. Nous avons évité des concentrations supérieures afin de ne pas saturer la colonne. Pour chaque point, l'injection a été répétée deux fois.

Les courbes d'étalonnage représentant la surface du pic, en fonction de la concentration initiale des deux médicaments (phénobarbital et ibuprofène) sont représentées dans les figures II.1 et II.2 respectivement.

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

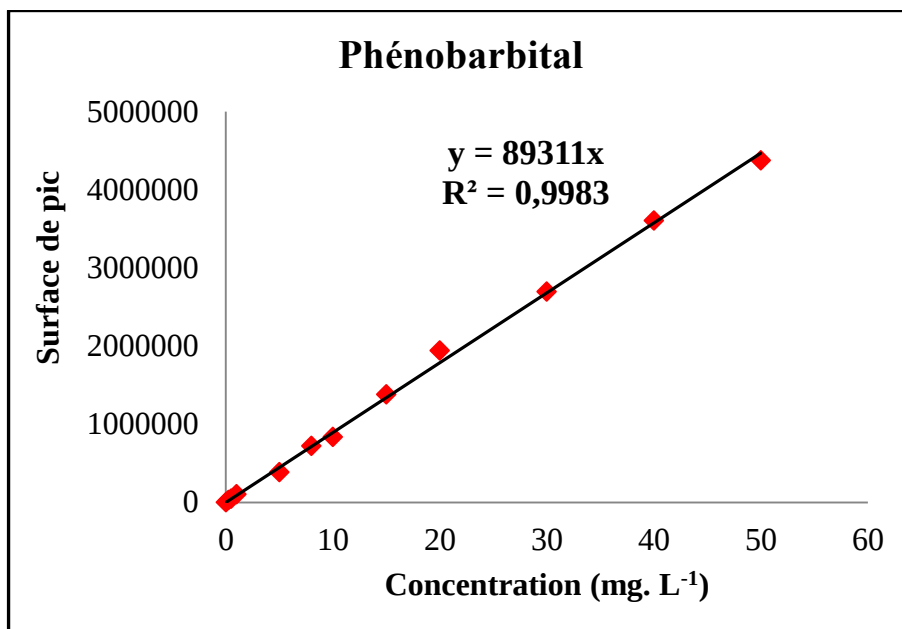


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du phénobarbital ($\lambda = 210$ nm) à 20 °C.

D'après la figure II.1, le coefficient de régression linéaire R^2 pour le phénobarbital à 210 nm est d'une valeur très élevée est égal à 0,9983.

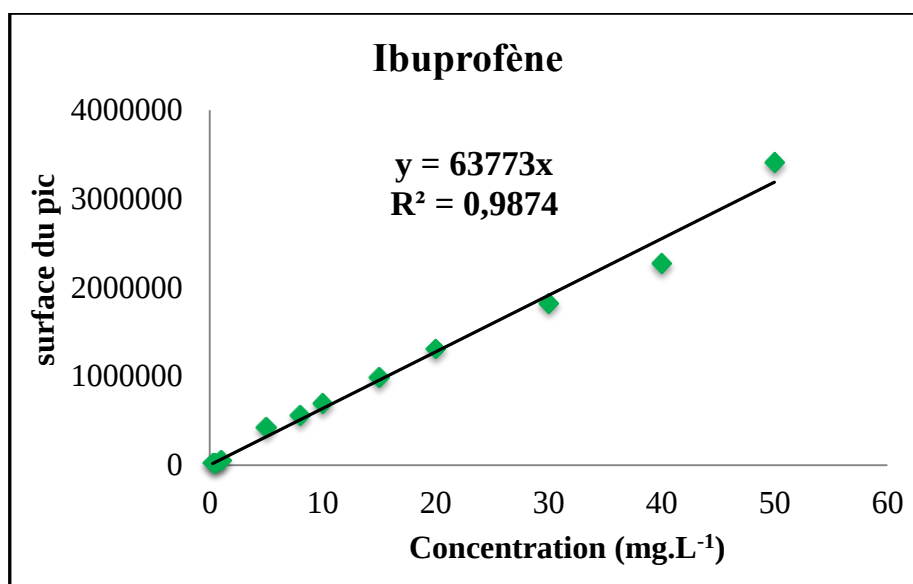


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène ($\lambda=220\text{nm}$) à 20 °C.

De la même manière, le coefficient de régression linéaire R^2 dans le cas de l'ibuprofène à 220 nm est d'une valeur importante égale à 0.9874.

En termes de comparaison, on peut remarquer qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux coefficients de corrélations obtenus dans les deux cas et qu'ils ont tous les deux des valeurs importantes et supérieures de 0,98.

On peut conclure que le domaine de travail choisi satisfait les limites relatives à la loi de Beer-Lambert.

Le tableau suivant représente les caractéristiques de régression linéaire.

Tableau II.1 : Caractéristiques de régression linéaire des deux médicaments.

Composés	Equation de la droite	Coefficient de corrélation (R^2)
Phénobarbital	$Y = 89311x$	0,9983
Ibuprofène	$Y = 63773x$	0,9874

D'après ces résultats, nous pouvons calculer les concentrations résiduelles C_r de ces deux médicaments.

II.2. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Cet équilibre est aussi étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbât et le temps de contact. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption sont tracées sous forme des courbes : le taux d'adsorption en fonction du temps d'agitation $(C_0 - C_r) / C_0 * 100 = f(t)$.

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbé en (mg. L⁻¹).

C_r : Concentration résiduelle du substrat (mg. L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption

$C_0 - C_r$: Concentration adsorbée C_{ads} (mg. L⁻¹).

Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption des deux produits pharmaceutiques pour des paramètres suivants :

- Vitesse d'agitation = 200 tr. min⁻¹,
- Température moyenne 20°C,
- pH= 6,6,
- Volume de l'adsorbé = 250 mL,
- Masse de CAP = 10 mg [1].

L'allure de la cinétique d'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène à 8 mg. L⁻¹ sur CAP sont représentées sur la figure II.3 :

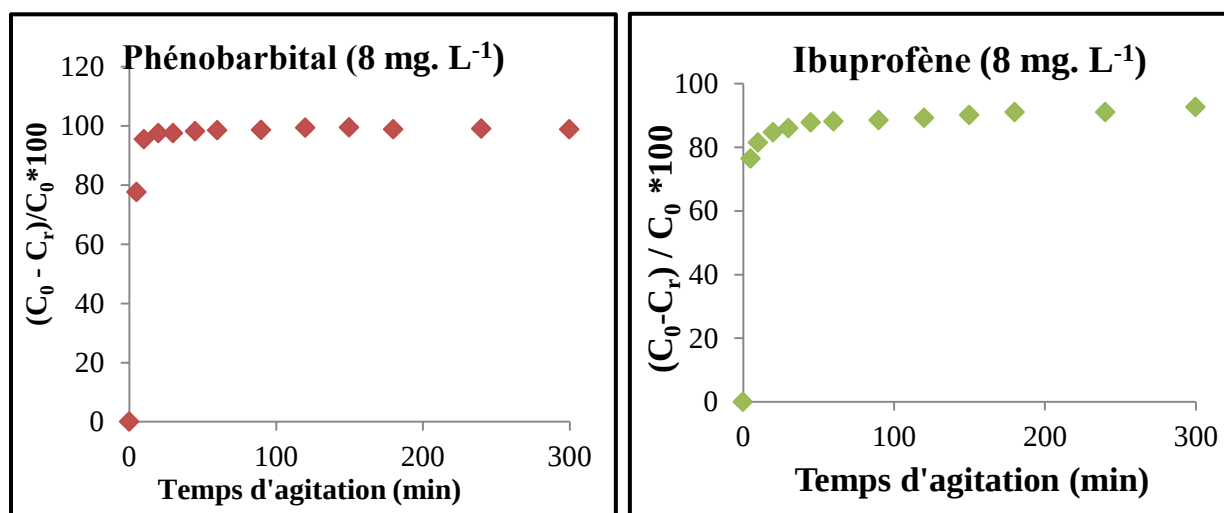


Figure II.3 : Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ($\lambda = 210$ nm) et de l'ibuprofène ($\lambda = 220$ nm) sur CAP à 40 mg.L⁻¹, ($C_0 = 8$ mg. L⁻¹, $T = 20$ °C, 200 tr. min⁻¹).

La figure II.3 montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption pour les premières minutes d'agitation, environ 77,5 % du phénobarbital sont adsorbés après 5 minutes de contact ; avec une vitesse d'adsorption de $31,03 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à l'obtention d'un pseudo-équilibre d'adsorption autour de 20 minutes avec un taux d'adsorption égal à 97,5 % et une vitesse d'adsorption égale à $9,75 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Dans le cas de l'ibuprofène à une concentration de 8 mg. L^{-1} , le taux d'adsorption était presque identique que dans le cas du phénobarbital et est égal à 76,4 % après 5 minutes d'agitation avec une vitesse de $24,9 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pour un temps de 20 minutes (qui est le temps d'équilibre dans le cas du phénobarbital), le taux d'adsorption d'ibuprofène est égal à 84,71 % avec une vitesse d'adsorption de $7,55 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour la molécule de l'ibuprofène est d'environ 120 minutes avec un taux d'adsorption de 89,2 % et une vitesse d'adsorption de $1,37 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

De la même façon, la cinétique d'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène à 10 mg. L^{-1} sur CAP sont représentées sur la figure II.4

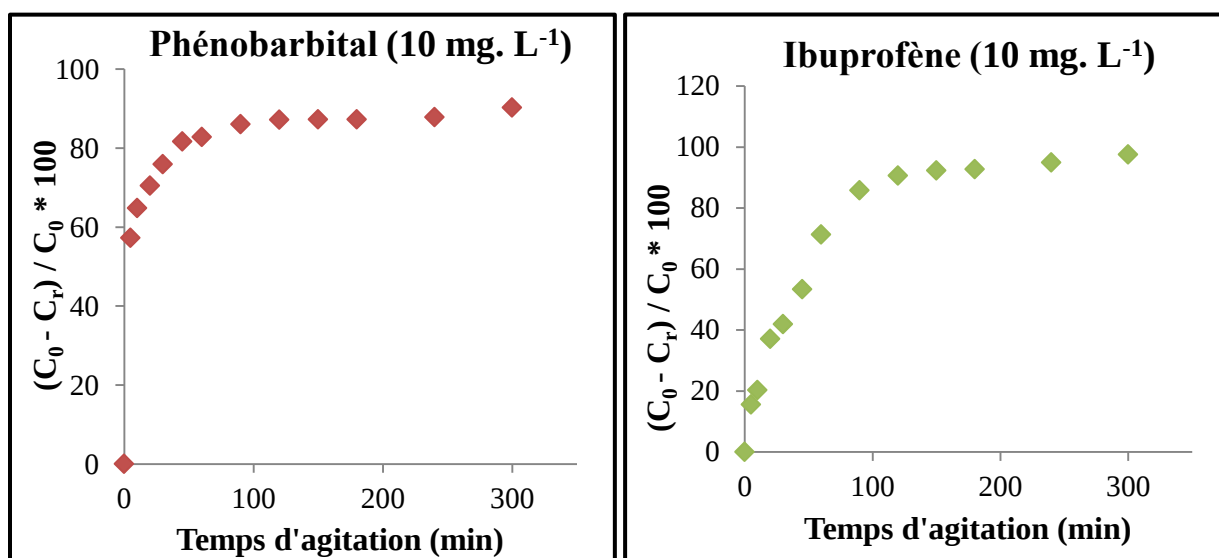


Figure II.4 : Cinétiques d'adsorption du phénobarbital ($\lambda = 210 \text{ nm}$) et de l'ibuprofène ($\lambda = 220 \text{ nm}$) sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 tr. min^{-1}).

Pour une concentration initiale de 10 mg. L⁻¹, nous pouvons remarquer que le taux d'adsorption du phénobarbital est égal à 57,3 % au bout de 5 minutes avec une vitesse de 30,07 mg. g⁻¹.min⁻¹ jusqu'à l'obtention de l'équilibre après 120 minutes d'agitation pour un taux d'adsorption de 87,2 % et une vitesse égale à 1,83 mg.g⁻¹.min⁻¹.

Pour la même concentration (10 mg. L⁻¹) et après 5 minutes de contact, la vitesse d'adsorption de l'ibuprofène est plus faible par rapport à celle obtenue pour le phénobarbital et est égale à 9,71 mg. g⁻¹.min⁻¹ avec un taux d'adsorption aussi négligeable de l'ordre 15,5%.

L'équilibre s'établit après une durée de 120 minutes avec un taux d'adsorption de 90,51% et une vitesse égale 1,89 mg. g⁻¹.min⁻¹.

D'après les résultats obtenus après avoir calculé les quantités adsorbées, nous pouvons remarquer que l'augmentation de la concentration initiale en substrat C₀, entraîne une augmentation appréciable de la quantité adsorbée de ce dernier pour atteindre l'équilibre.

Dans le cas du phénobarbital, les quantités adsorbées sont égales à 194,9 mg. g⁻¹ et 220,05 mg. g⁻¹ pour des concentrations de 8 mg. L⁻¹ et 10 mg. L⁻¹ respectivement.

Nous pouvons remarquer la même chose pour l'ibuprofène, les quantités adsorbées sont égales à 165,39 mg.g⁻¹ et 227,37 mg. g⁻¹ pour des concentrations de 8 mg. L⁻¹ et 10 mg. L⁻¹ respectivement.

Les cinétiques d'adsorption du phénobarbital sur CAP sont plus rapides que celles de l'ibuprofène à une concentration de 8 mg. L⁻¹.

Dans le cas d'une concentration de 10 mg. L⁻¹, l'adsorption du phénobarbital est toujours plus rapide que celle de l'ibuprofène avant l'atteinte de l'équilibre, au-delà, nous pouvons dire que les deux molécules (ibuprofène et phénobarbital) ont la même vitesse d'adsorption sur le CAP qui est de l'ordre de 1,8 mg. g⁻¹.min⁻¹.

D'après les résultats représentés sur les figures II.3 et II.4, nous pouvons constater que les courbes de cinétiques peuvent se diviser en deux étapes distinctes :

Une première étape rapide et correspond au transfert de masse externe, et une seconde étape lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

Le taux d'adsorption des deux médicaments sur CAP augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un pallier (forme des courbes de saturation) pour les deux concentrations (8 mg. L^{-1} et 10 mg. L^{-1}).

La fixation rapide des deux médicaments sur le CAP s'explique par la grande affinité de ce dernier à l'adsorption des deux molécules citées précédemment, ainsi qu'au nombre de site d'adsorption disponible sur le CAP.

La forte adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital sur le charbon actif en poudre est due probablement à la dimension des pores du fait que le charbon actif en poudre est microporeux [54]. Ceci rejoint les travaux de **Le Cloirec (1985)** qui montrent que les composés aromatiques s'adsorbent bien sur charbon actif.

Des résultats similaires ont été obtenus par **Weber et al [55]** qui ont étudié l'influence de la taille des solutés sur la vitesse d'adsorption sur CAP. Ils ont trouvé une relation entre la vitesse d'adsorption et la masse molaire.

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) [31]

Les temps, les vitesses d'adsorption et les taux d'adsorption à l'équilibre sont exposés dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Paramètres des cinétiques des deux molécules à l'équilibre.

	$C_0 = 8 \text{ ppm}$		$C_0 = 10 \text{ ppm}$	
	IBU	PHE	IBU	PHE
Temps d'équilibre (min)	120	20	120	120
Vitesse d'adsorption ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	1,37	9,75	1,89	1,83
Taux d'adsorption (%)	89,2	97,5	90,51	87,2

II.2.1. Modèle de pseudo – premier ordre

L'équation de Lagergren est capable de décrire des cinétiques typiques dépendant de la diffusion [33]

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 deux concentrations (8 mg. L^{-1} et 10 mg. L^{-1}) sont présentées sur les figure II.5 et II.6.

Les pentes de ces droites représentent les constantes de vitesse K_1 et l'ordonnée à l'origine égale à $\ln Q_e$

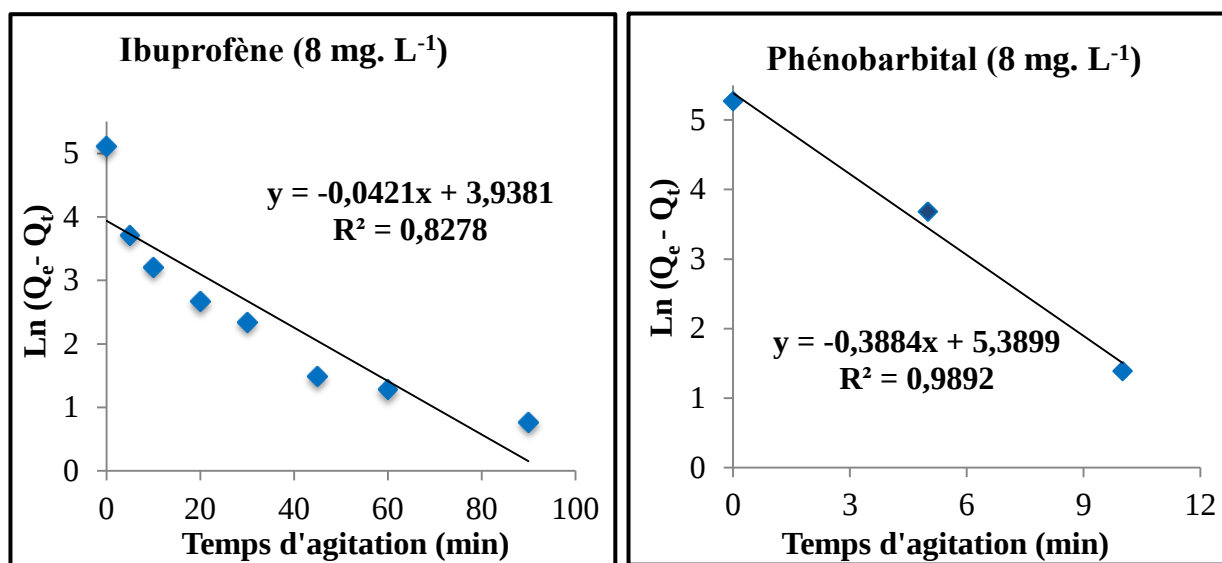


Figure II.5 : Courbes de pseudo-premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L^{-1} , ($C_0 = 8 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 20 \text{ °C}$, 200 tr. min^{-1}).

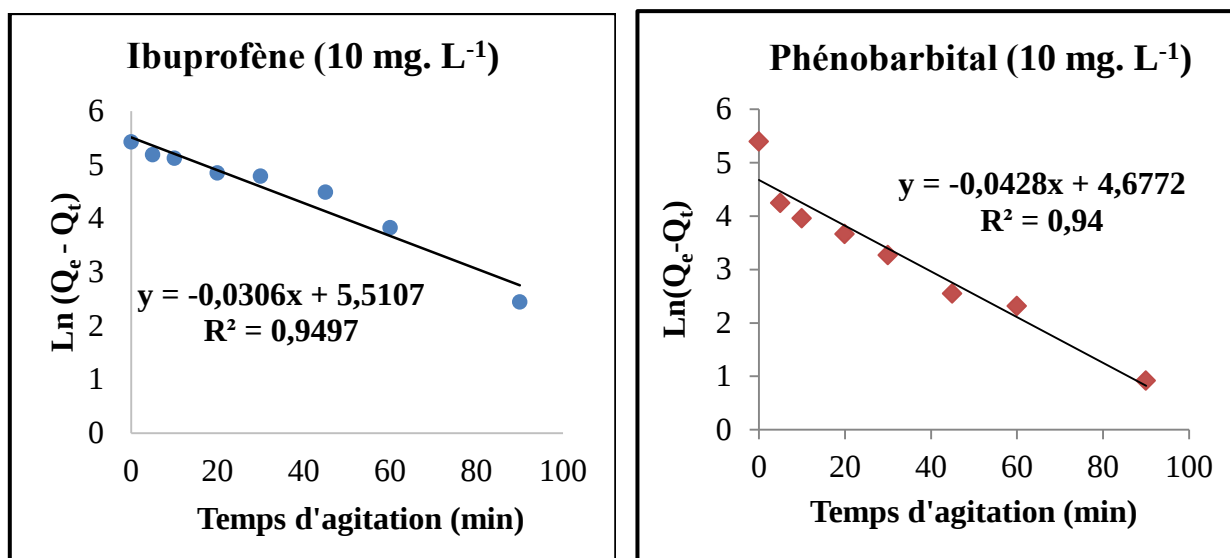


Figure II.6 : Courbes de pseudo-premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L⁻¹, ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 20 \text{ °C}$, 200 tr. min⁻¹).

Les paramètres obtenus par modélisation par le modèle de pseudo ordre un sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo – premier ordre de l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène (8 mg L⁻¹ et 10 mg.L⁻¹) sur CAP (40 mg. L⁻¹).

	$C_0 = 8 \text{ mg. L}^{-1}$		$C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$	
	PHE	IBU	PHE	IBU
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,3884	0,0421	0,0428	0,0306
R^2	0,9892	0,8278	0,94	0,9497
$Q_{e, \text{calc}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	219,181	51,320	107,469	247,324
$Q_{e, \text{exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	194,922	165,393	220,051	227,379

Globalement, les valeurs des coefficients des régressions linéaires (R^2) sont moyennes et comprises entre 0,82 et 0,98 ce qui implique que les adsorptions de l'ibuprofène et le phénobarbital sur CAP ne sont pas bien ajustées par le modèle de cinétique de pseudo premier ordre.

Ainsi, les valeurs de quantités d'adsorption calculées à l'équilibre Q_e pour les deux concentrations sont plutôt différentes des quantités expérimentales.

Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption des deux molécules sur CAP n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée, puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

II.2.2. Modèle de pseudo – second ordre

L'équation de pseudo - second ordre est suggérée par certains auteurs comme étant plus appropriée pour décrire certaines cinétiques d'adsorption [34], elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée suivante :

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

La vitesse initiale d'adsorption h est donnée par l'équation :

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

Le temps de demi- vie est déterminé par l'équation suivante

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 Q_e} \dots \dots \dots (3)$$

Les droites données par les tracés des (t / Q_t) en fonction du temps pour les deux concentrations (8 mg. L⁻¹ et 10 mg. L⁻¹) en phénobarbital et en ibuprofène sont représentées sur les figures II.7 et II.8.

Les pentes de ces droites représentent $1/ Q_e$ et l'ordonnée à l'origine représente $1/K_2 Q_e^2$

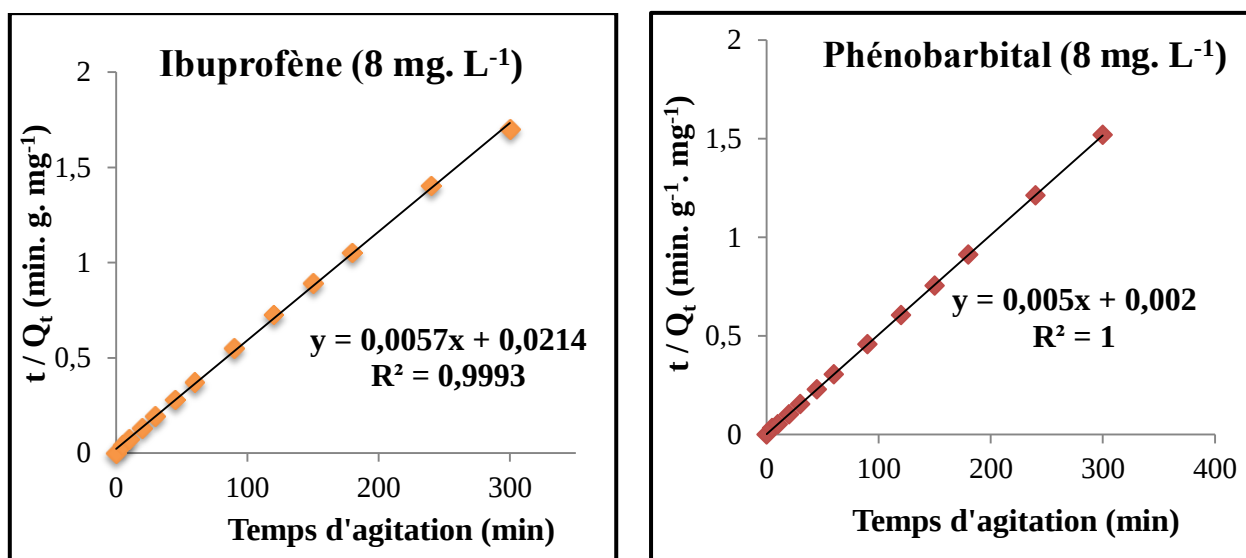


Figure II.7 : Courbes de pseudo-second ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L⁻¹, ($C_0 = 8 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 tr. min⁻¹)

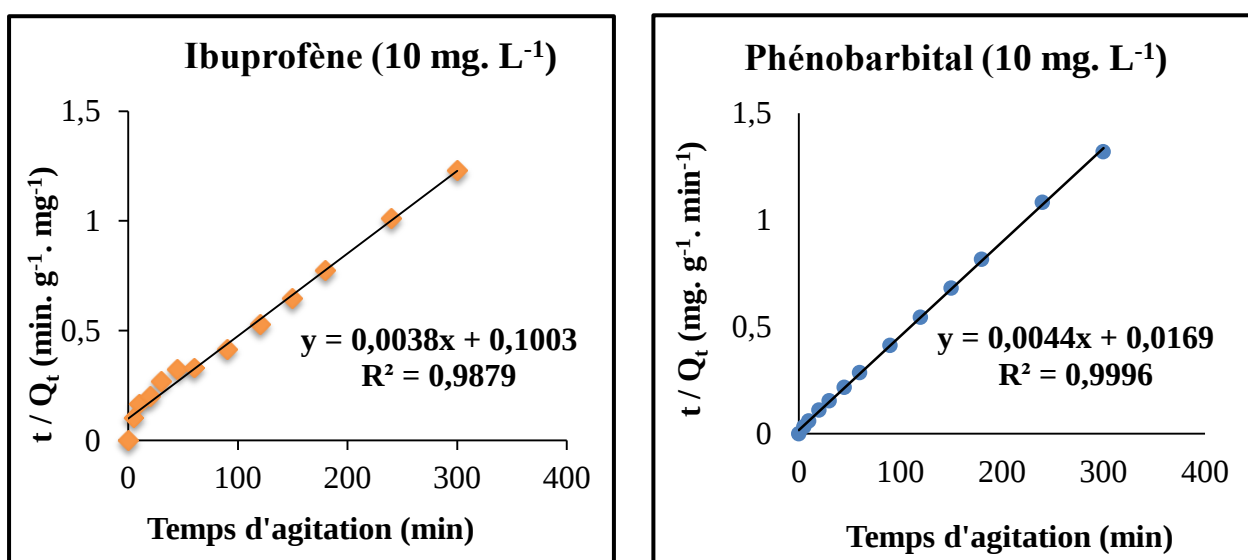


Figure II.8 : Courbes de pseudo-second ordre de Lagergren pour l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP à 40 mg.L⁻¹, ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 tr. min⁻¹).

Les figures II.7 et II.8 montrent que les valeurs des coefficients de corrélation des régressions linéaires (R^2) très proches de l'unité, ceci implique que l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur CAP sont bien ajustées par le modèle de cinétique de pseudo second ordre.

Ces résultats sont confirmés par les valeurs des capacités d'adsorption calculées qui sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ainsi, des résultats similaires ont été obtenus par **Porkodi [56]**

Les coefficients de corrélation des régressions linéaires (R^2), les capacités d'adsorption à l'équilibre (expérimentales et calculées), les vitesses initiales d'adsorption (h), les temps de demi-vie et les valeurs de K_2 sont présentées dans le tableau II.4

Tableau II.4 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo – second ordre de l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène (8 mg. L^{-1} et 10 mg. L^{-1}) sur CAP (40 mg.L^{-1}).

	$C_0 = 8 \text{ mg. L}^{-1}$		$C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$	
	PHE	IBU	PHE	IBU
$K_2 (\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,518 \cdot 10^{-3}$	$1,145 \cdot 10^{-3}$	$1,439 \cdot 10^{-4}$
R^2	1	0,9993	0,9996	0,9879
$h (\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	500	46,722	59,142	9,965
$t_{1/2} (\text{min})$	0,4	3,759	3,85	26,4
$Q_{e, \text{calc}} (\text{mg.g}^{-1})$	200	175,439	227,273	263,158
$Q_{e, \text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$	194,922	165,393	220,051	227,379

Au vu des résultats de tableau précédent, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale prouvant que la concentration initiale fournit une force d'entraînement puissante pour surmonter la résistance de transfert de masse entre la solution et les sites d'adsorption sur le CAP [57]. Il doit également mentionner que dans la gamme des concentrations initiales à étudier, les valeurs

de $t_{1/2}$ présentées par le phénobarbital sont presque indépendantes de la concentration initiale C_0 et toujours plus petites que ceux obtenus avec l'ibuprofène.

Pour la même concentration initiale, les valeurs de K_2 et les vitesses initiales (h) obtenues pour le phénobarbital sont toujours plus supérieures que celles obtenues pour l'ibuprofène surtout à une concentration de 8 mg. L^{-1} , ceci peut être expliqué par l'insolubilité du phénobarbital dans l'eau pure [10]. Il est connu que les CAP ont plus d'affinité pour les produits les plus hydrophobes [58]

Les valeurs de K_2 , h et $t_{1/2}$ du phénobarbital montrent que, la forte adsorption de ce dernier sur le CAP est due probablement au volume des micropores de ce dernier (pores de transport) qui favorise la diffusion d'adsorbât (phénobarbital) sur la structure poreuse [59]

II.3. Etude comparative entre l'adsorption du phénobarbital et l'ibuprofène

D'après les essais expérimentaux des cinétiques d'adsorption des deux médicaments sur le charbon actif en poudre réalisées en réacteur discontinu, on peut comparer entre le processus de la cinétique d'adsorption du phénobarbital et celui de l'ibuprofène pour les différentes concentrations étudiés.

A partir des résultats rassemblés dans le tableau II.5, on peut conclure :

Les ajustements linéaires des valeurs expérimentales obtenues lors des essais des cinétiques d'adsorption des deux molécules sur CAP par le modèle de pseudo-second ordre a permis d'obtenir des coefficients de régression linéaire très proches de l'unité ($R^2 \geq 0,99$). Ces résultats montrent que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de l'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène sur le charbon actif en poudre.

Le processus d'adsorption des deux médicaments à 8 mg. L^{-1} sont toujours plus rapide que celles de 10 mg. L^{-1} , ceci est confirmé par les valeurs des vitesses initiales d'adsorption et les valeurs de taux d'adsorption à l'équilibre, cela peut être expliqué par la rapidité d'adsorption du phénobarbital par rapport à l'ibuprofène.

Ces résultats montrent clairement que la concentration à 8 mg. L^{-1} donne des résultats meilleurs, pour les deux composés et notamment pour le phénobarbital.

Tableau II.5 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du phénobarbital et de l'ibuprofène (8 mg. L⁻¹ et 10 mg. L⁻¹) sur CAP (40 mg.L⁻¹)

	Concentration (mg. L ⁻¹)	8		10	
	Molécule	PHE	IBU	PHE	IBU
	Temps d'équilibre (min)	20	120	120	120
	Vitesse d'adsorption à l'équilibre (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	9,75	1,37	1,83	1,89
	Taux d'adsorption à l'équilibre (%)	97,5	89,2	87,2	90,51
	Q _{e, exp} (mg. g ⁻¹)	194,922	165,393	220,051	227,379
	Q _{max} (mg. g ⁻¹)	197,529	176,249	227,289	243,930
Cinétique du 1 ^{er} ordre	K ₁ (min ⁻¹)	0,3884	0,0421	0,0428	0,0306
	Q _{e, calc} (mg.g ⁻¹)	219,181	51,320	107,469	247,324
	R ²	0,9892	0,8278	0,94	0,9497
Cinétique du 2 ^{eme} ordre	K ₂ (g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)	1,25.10 ⁻²	1,518.10 ⁻³	1,145 .10 ⁻³	1,439.10 ⁻⁴
	h (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	500	46,722	59,142	9,965
	t _{1/2} (min)	0,4	3,759	3,85	26,4
	Q _{e, calc} (mg.g ⁻¹)	200	175,439	227,273	263,158
	R ²	1	0,9993	0,9996	0,9879

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif, l'étude de l'adsorption de deux médicaments largement utilisés (le phénobarbital et l'ibuprofène) sur le charbon actif en poudre.

Les essais expérimentaux ont été réalisés en utilisant un procédé d'adsorption en réacteur discontinu pour comparer les performances d'adsorption des deux médicaments.

Nous avons déterminé les cinétiques d'adsorption et observé l'influence de la concentration initiale en phénobarbital et l'ibuprofène sur les taux d'adsorption de ces derniers.

Les résultats acquis au bout de ce travail montrent que :

- ✓ le processus d'adsorption des deux molécules est rapide et celui du phénobarbital est plus rapide que celui de l'ibuprofène, ceci peut être expliqué par la grande affinité de CAP à l'adsorption du phénobarbital. Ce résultat indique que le phénobarbital est le produit pharmaceutique le mieux adsorbé sur CAP,
- ✓ Les cinétiques d'adsorption se sont déroulées en deux parties : une partie correspondant à une phase très courte (transfert de masse externe), où la fixation est très rapide et une phase longue (transfert de masse interne) où le taux d'adsorption est relativement faible ; Cette dernière est bien représentée par un palier,
- ✓ Le taux d'adsorption varie de façon inverse avec les concentrations initiales étudiées pour les deux médicaments,
- ✓ La quantité adsorbée des deux médicaments augmente avec l'augmentation de la concentration initiale,
- ✓ Un état d'équilibre est atteint au bout de 120 minutes pour l'adsorption de l'ibuprofène avec un taux d'adsorption égal à 89,2% et 90, 51% pour des concentrations de 8 mg. L⁻¹ et 10 mg. L⁻¹ respectivement,
- ✓ Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour l'adsorption du phénobarbital est 120 minutes avec un taux d'adsorption égal à 87,2 % et 20 minutes avec un taux d'adsorption égal à 97,5% pour des concentrations 10 mg. L⁻¹ et 8 mg. L⁻¹ respectivement,

- ✓ La variation de la concentration initiale en phénobarbital et en ibuprofène influe sur les taux d'adsorption qui sont excellents pour une concentration de 8 mg. L^{-1} ,
- ✓ La cinétique de pseudo-second ordre paraît modéliser convenablement les cinétiques d'adsorption de l'ibuprofène et du phénobarbital sur CAP.
- ✓ Les cinétiques d'adsorption des deux médicaments sur CAP indiquent que l'adsorption est du type chimisorption avec la formation de liaison.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: A. S. Mestre, J. Pires, J. M. F. Nogueira, A. P. Carvalho, 2007; **Activated carbons for the adsorption of ibuprofen**, *Carbon*, vol. 45, p.1979-1988.
- [2] : J. Ankri, 1999 ; **Médicament et santé publique** ; Université de Paris.
- [3]: P. Clive Page, J. Michael Curtis, C. Morley Sutter, J. Michael Walker, B. Brian Hoffman, 1997; **Pharmacologie intégrée**, 1^{ère} Edition.
- [4]: Z. Yasiry, S. D. Shorvo, 2012; **The centenary how phenobarbital revolutionized epilepsy therapy : The story of phenobarbital therapy in epilepsy in the last 100 years**, *Epilepsia*, vol.53, pp. 26–39
- [5]: M. Bialer, 2012; **The centenary how did phenobarbital's chemical structure affect the development of subsequent antiepileptic drugs (AEDs)**, *Epilepsia* ,vol. 53, pp.3-11
- [6]: Sneader, Walter, John Wiley and Sons, 2005; **Drug Discovery**, p. 369
- [7]: R. Sheremeta Pepling, 2005; **Phenobarbital**, *Chemical and Engineering News*, vol. 83.
- [8]: P. Kwan, M. J. Brodie, 2004; **Phenobarbital for the Treatment of Epilepsy in the 21st Century : A Critical Review**, *Epilepsia*, vol. 45, pp. 1141–1149
- [9]: L. Ouattara, 1989 ; **Effet d'un inducteur, le phénobarbital sur la pharmacocinétique de la sulfadimidine chez les caprins du sahel** ; Ecole Inter-Etats des sciences et médecine vétérinaire ; Université Cheik ANTA, BURKINA FASO. (Thèse de doctorat)
- [10] : P. Lechat, G. Lagier, B .Rouveix, M .Vincens, S .Weber, 1982 ; **Pharmacologie médicale** ; 4^e édition revue et augmentée. MASSON, Paris
- [11]: M. Cazenave, 1975 ; **Guide thérapeutique vétérinaire** ; 2^e Edition revue et augmentée Librairie Maloine S.A Editeur, Paris
- [12]: P.W. Daykin, 1960; **Veterinary applied pharmacology and therapeutics**, Baillière, Tindall et Cassel, London
- [13]: Microsoft® Encarta® 2009.
- [14]: H. Guedidi, L. Reinert, J. Le, Y. Soneda, N. Bellakhal, and L. Duclaux, 2012; **The effects of the surface oxidation of activated carbon , the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen**, *Carbon*, vol.4

- [15]: Clarke's, 2005; **Analysis of drugs and poisons**, *Pharmaceutical Press*, Electronic Version, London
- [16]: J.M. Pépin, 2006 ; **Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement**, Centre universitaire de formation en environnement ; université de Sherbrooke, Canada
- [17]: Beaver, WT, 2003; **Review of the analgesic efficacy of ibuprofen**, *Int J Clin Pract Suppl*, pp. 13-7
- [18] : O. Bazar, 2011 ; **Les médicaments dans les eaux: présence et impact écotoxicologique. Exemple de trois molécules : ibuprofène, carbamazépine et éthinyloestradiol** ; Université Henri Poincaré, NANCY 1. (Thèse de Doctorat)
- [19]: F. Edeline ; **l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie**, 2^e édition entièrement revue et complétée.
- [20] : H. Boushaba et al ; **Dimensionnement et réalisation d'une machine frigorifique solaire à adsorption d'ammoniac sur charbon actif**, *Renewable Energy*, pp. 2-7.
- [21] : M .Jelly, Lurgi ; **Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération**, *information chimique*
- [22]: J.I. Ajona, A. Vidal, *Solar Energy*, vol.68, pp. 109-120.
- [23]: J.C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, 1990 , *Environ. Sci. Technol*, vol.24, pp. 990-996
- [24]: Bahnemann, 2004 ; *SolarEnergy*, vol.77, pp. 445-459
- [25] : R. Desjardins, 1990 ; **Le traitement des eaux**, 2^{ème} édition revue ; Édition de l'école polytechnique de Montréal
- [26] : Chitour, C.E, 2004 ; **Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide -solide**, *OPU*, vol.2, Alger
- [27] : C. Cardot, 1999 ; **Les traitements de l'eau –Procédés physico-chimiques et biologiques**, *Edition Ellipses. Technosup*, Paris
- [28]: N. Yahiaoui, 2012 ; **Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif** ; Université de Tizi Ouzou. (Mémoire de magister)

- [29] : F. Bouchemal, S. Achour, 2007 ; **Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre**, *Laryss journal*, pp. 81–89
- [30]: Q. Riaz, R. Abdul Hameed; **A study of adsorption of phénol by activated carbon from aqueous solutions**, *Turk J Chem*, vol.26, pp.357-361.
- [31]: S. Gendrault Derveaux, 2004 ; **Etude d'un traitement combiné bio-physicochimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine** ; Ecole Doctorale Chimie Procédés et Environnement de Lyon, France. (Thèse de Doctorat)
- [32] : M. Hemati ; **L'adsorption industrielle** ; INP, ENSIACET
- [33]: S. Lagergren, Zur, 1898; **Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe** *kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, vol. 24, pp.1-39
- [34]: Quek, S.Y, Wase, D.A.J, Forster, C.F, 1998; **The use of sago waste for the sorption of lead and copper** ,*Water SA*, vol.24, pp. 251-256
- [35]: N. BOUZIANE, 2007 ; **Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre** ; Université Mentouri Constantine. (Thèse Magistère)
- [36]: J. Matos, J. Laine, J. M. Herrmann, D. Uzcategui, J.L. Brito, 2007; *J. Appl. Catal B: Environ*, vol. 70, pp. 461–469
- [37]: W. J. Masschelin, 1996 ; **Processus unitaires du traitement de l'eau potable**, CEBEDOC
- [38] : 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** ; Université de Jean Monnet, St-Etienne. (Thèse de Doctorat).
- [39]: T. Otawa, R. Tibata, M. Itoh, 1993; **Production and adsorption characteristics of maxsorb high surface area active carbon**, vol.7, pp. 241-245
- [40]: M. Smisek, S. Cerney, 1970; *Elsevier Publishing Company Amsterdam*
- [41]: De Laat J, 1988 ; **Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation** ; Université de Poitiers. (Thèse de doctorat)

- [42]: J.T. Cookson, 1978; Adsorption **Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon**, in "**carbon adsorption Haud book**"; Edited by chrimsinoff P. N. and Ellerbush F; *Ann Arbor science*, USA
- [43]: V. L. Snoyink, W. J. Weber, 1967; *J. Environ Sci.Tech*, vol. 1, pp. 228-234
- [44]: J.S. Matson, H. B. Mark, 1971; **Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution**. *Marcel Dekker*, Inc. New York
- [45]: 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** ; Université Mohammed V, Maroc. (Thèse Doctorat)
- [46]: M. Jelly, 1997; *Information Chimique*, vol. 166, pp. 157-171
- [47]: S. Brunauer, P. H. Emmett, T. J. Teller, 1938 ; *J. Amer. Chem. Soc*, vol. 60, pp. 309-320,
- [48]: N. BARKA, 2004 ; **Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro- polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif** ; Université IBN ZOHR faculté des sciences AGADIR, Maroc. (Mémoire d'Etudes Supérieures Approfondies)
- [49]: L. D. Benefield, J.F. Judkins, B. L. Weand, 1982; *Prendice Hall Inc*, Englewood Cliff (N.J) 07632, p. 510
- [50]: www.asseau.com/fr103_9.htm
- [51]: J. Ayele, V. Leclerc, P. Coullault , 1998; **Efficiency of three activated carbon for the adsorption of atrazine and diuron-use of some models**, *J Water SRT-Aqua*, vol.47, pp. 41-45.
- [52]: Pr. SAFI Mohamed, 2008; **Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)** ; Université Hassan II – Mohammedia
- [53] : 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.
- [54] : A. S. Mestre, J. Pires, J. M. F. Nogueira, J. B. Parra, A. P. Carvalho, and C. O. Ania, 2009 ; **Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution : Role of surface chemistry and pore structure**, *Bioresour. Technol*, vol. 100, pp. 1720–1726

- [55] : M.L. Zhou, 1992 ; **Modélisation de l'adsorption sur charbon actif** ; Université de Rennes, France. (Thèse de Doctorat N°724)
- [56] : 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* ,vol.143, pp. 11-327.
- [57]: W.T. Tsai, C.W. Lai, T.Y. Su, 2006; **Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents**, *J Hazard Mater*, vol. B134, pp.169–75
- [58]: J. Beausse, 2004; **Selected drugs in solid matrices: A review of environmental occurrence, determination and properties of principal substances**, *HORIZONTAL 26 Pharmaceuticals, Saint-Maurice cedex*
- [59]: A. S. Mestre, A. S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M. L. Pinto, I. Matos, I. M. Fonseca, and A. P. Carvalho, 2011; **Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution**, *Bioresour.Technol*, vol.102, pp. 8253–8260.

المخلص

العمل المقدم يختص بدراسة الامتزاز للمادتين الصيدليتين الفينوباربيتال والايبيروفان على المسحوق التجاري الفحم النشط. التجارب التي قمنا بها تتبع النظام الغير المستمر ومن أجل اجراء حركية الامتزاز نثبت كمية الفحم النشط والتراكيز الابتدائية عند 8 مغ. ل⁻¹ و 10 مغ. ل⁻¹. كما نقوم بتتبع حركية الامتزاز من أجل الرتبة الشبه الاولى والثانية. النتائج المتحصل عليها تبين أن النسب المئوية للمادتين الصيدليتين جيدة ومقبولة خاصة عند التركيز الابتدائي 8 مغ. ل⁻¹، حيث تصل حالة توازن الايبيروفان الى 120 دقيقة والفينوباربيتال الى 20 دقيقة. نلاحظ أيضا أن امتزاز الفينوباربيتال أسرع من الايبيروفان ويتبع حركية شبه الدرجة الثانية في كل الحالات. القدرات القصوى لامتزاز الفينوباربيتال تصل الى 194,92 مغ. غ⁻¹ والى 165,39 مغ. غ⁻¹ لامتزاز الايبيروفان.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الفينوباربيتال، الايبيروفان، الفحم النشط، حركية الامتزاز.

Résumé

Le travail présenté concerne l'étude de l'adsorption de deux médicaments, le phénobarbital et l'ibuprofène sur du charbon actif en poudre.

Les expériences sont menées en réacteur discontinu, dans le but d'étudier la cinétique, on fixant la masse d'adsorbant et la concentration initiale (8 mg. L⁻¹ et 10 mg. L⁻¹) en phénobarbital et en ibuprofène. Les résultats ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Les résultats obtenus montrent que les taux d'adsorption des deux médicaments sont importants, surtout à une concentration de 8 mg. L⁻¹, l'équilibre s'établit après 120 minutes pour l'ibuprofène et après 20 minutes pour le phénobarbital.

L'adsorption du phénobarbital est très rapide que celui de l'ibuprofène, et suit une cinétique de pseudo-second ordre et dans tous les cas. Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont égales à 194,92 mg.g⁻¹ pour le phénobarbital et 165,39 mg.g⁻¹ pour l'ibuprofène.

Mots clés : Adsorption, Phénobarbital, Ibuprofène, Charbon actif en poudre, Cinétique d'adsorption.

Abstract

The work presented concerns the study of the adsorption of two drugs, phenobarbital and ibuprofen on powder activated carbon.

The experiments undertaken out of discontinuous engine, for the determination of the kinetics, were carried the mass of adsorbent and the initial concentration (8 mg. L⁻¹ and 10 mg. L⁻¹) out of phenobarbital and ibuprofen. The results were modeled according to the kinetic equations of the pseudo-first order and pseudo-second order.

The experimental results show that the rates of adsorption of the two drugs are significant, especially when it acts of a concentration of 8 mg. L⁻¹. The equilibrium is reached after 120 min for ibuprofen and 20 min for phenobarbital.

The adsorption of phenobarbital is very fast that of ibuprofen, and follows pseudo-second order kinetics. The maximum capacities of adsorption obtained are equal to 194, 92 mg. g⁻¹ for phenobarbital and 165,39 mg. g⁻¹ for ibuprofen.

Key words: Adsorption, Phenobarbital, Ibuprofen, Powder activated carbon, Adsorption kinetics.