

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة البليدة 1
UNIVERSITE BLIDA 1



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

PROJET DE FIN D'ETUDE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

SPECIALITE : CHIME INDUSTRIELLE
OPTION : GENIE CHIMIQUE

ELIMINATION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE(BETA
BLOQUANT)PAR ADSORPTION

Réalisé par:

SMAIN ABDENOUR

Encadré par:

M^{me} :F. ATMANI

LES MEMBRED DU JURY:

Président:PrDAMARDJI

Examineur:DrOUZAN

Examineur:DrBOUCHERITE

2014

DEDICASES

A mon père.

A ma chère mère.

A mes sœurs : fahima Et Nadia

*A mes frères : Mouhamed Et Farid Et Karime Et Abdelmaleke Et
Anise*

Ainsi toute la famille Smain et Brahimi.

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers.

Et toute la promotion 2013-2014 chimie industrielle.

Abdenour.

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement ma promotrice M^{me} :F. ATMANI pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensables.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury ci-dessous qui ont bien voulu d'accepter de juger ce travail :

- Pr BOURAS
- Dr CHEKNANE
- Dr LEZHARI

Je remercie également toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Et je ne peux oublier tous mes enseignants et pour tous ceux qui m'ont aidé pour réaliser ce travail.

Enfin, je veux exprimer toute ma gratitude à ma famille qui m'a transmis la soif du savoir, de même que la discipline nécessaire pour atteindre mon objectif Et à tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.

Résumé

L'objectif de cette étude est la fixation de l'acébutolol sur un matériau macroporeux. Les résultats issus des essais d'adsorption en batch ont montré que les capacités de fixation les plus élevées (80%) ont été obtenues à température ambiante et à pH égal à 9. Les isothermes d'adsorption obtenues sont adéquatement décrites par le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélation élevés. Des modèles cinétiques ont été appliqués aux différentes cinétiques obtenues. Il a été montré que les cinétiques d'élimination de l'acébutolol sur la résine CG50 suivent l'ordre 2 pour les différents cas étudiés. L'analyse thermodynamique montre que la fixation de l'acébutolol est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$).

Mots clés : Adsorption, produits pharmaceutiques, acébutolol, résine CG50.

Abstract

The aim of this study is the removal of acebutolol on a macro porous material. The consequential results from the tests of adsorption in batch have shown that the highest adsorption capacities were obtained at ambient temperature and pH 9. The Freundlich isotherm model is found to be best represent the equilibrium with high correlation coefficient ($R^2=0,99$). Kinetic models were applied for various obtained kinetics. It was shown that the kinetics of acebutolol removal follow order 2 for the various studied cases. Thermodynamic tests indicate the spontaneous nature of sorption process ($\Delta G^\circ < 0$).

Key words : Adsorption, products Pharmaceuticals, acebutolol, résine CG50.

الهدف من هذه الدراسة هو إزالة أسيبوتولول من على مادة مسامية الماكرو. وقد أظهرت نتائج المترتبة من اختبارات الامتصاص أن أعلى قدرات الامتصاص تم الحصول عليها عند درجة حرارة الغرفة ودرجة الحموضة 9 وتم التوصل إلى أن نموذج الأيسوثرم فروندليتش يكون في أفضل تمثيل للتوازن عند معامل الارتباط العالي ($R^2=0,99$). عند تطبيق النماذج الحركية على مختلف الحركيات المتحصل عليها، أظهرت النتائج أن حركية - إزالة أسيبوتولول - تتبع النظام 2 لمختلف الحالات المدروسة. الاختبارات الحرارية تشير إلى طبيعة عفوية من عملية الامتصاص ($\Delta G^\circ < 0$).

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، والمنتجات الدوائية، أسيبوتولول، الراتنج CG50.

Sommaire

La liste des figures

La liste des tableaux

Nomenclature

Introduction générale 1

Chapitre I : Problématique liée à la présence de produits pharmaceutiques

I.1. Présence des médicaments dans l'environnement 2

I.2. Présence dans les stations d'épuration 5

I.3. Présence dans l'eau potable 6

I.4. Toxicité pour les organismes vivants 7

I.5. La gestion des risques (législation) 8

I.6. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux 8

I.6.1. Les procédés classiques 8

I.6.1.1. Procédés biologiques 8

I.6.1.2. Procédés physiques et physico-chimiques 9

I.6.1.3. L'incinération 9

I.6.2. Comparaison des procédés 9

I.7. Les molécules étudiées 10

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1. Définition 12

II.2. Type d'adsorption 12

-La physisorption 12

-La chimisorption 12

II.3. Mécanisme d'adsorption 13

II.4. Facteurs influençant l'adsorption 14

II.5. Modélisation des isothermes d'équilibre 14

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| ➤ Isotherme de Freundlich (1906) | 14 |
| ➤ Isotherme de Langmuir | 15 |
| ➤ Isotherme de Langmuir | 16 |
| II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption | 16 |
| II.6.1. Modèle du pseudo second ordre | 16 |
| II.6.2. Modèle d'Elovich | 17 |
| II.6.3. Modèle de diffusion | 17 |
| II.7. Etude thermodynamique de l'adsorption | 18 |
| II.8. Adsorbants | 19 |
| Chapitre III: Matériels et méthodes | |
| III.1. Matériels et méthodes | 20 |
| III.1.1 Produits | 20 |
| III.1.2 Appareillage | 20 |
| III.2. Caractérisation physicochimiques | 20 |
| III.2.1. Adsorbant | 20 |
| III.2.2. Adsorbat | 21 |
| III.3. Procédure expérimentale pour l'étude cinétique | 22 |
| Chapitre IV : Résultats et Discussions | 24 |
| IV.1. Etude paramétrique de l'élimination de l'acébutolol | 24 |
| IV.1.1. Influence du temps de contact | 24 |
| IV.1.2. Influence de la concentration en adsorbant | 25 |
| IV.1.3. Effet de la concentration initiale en acébutolol | 26 |
| IV.1.4. Effet de pH | 27 |
| IV.1.5. Influence de la température | 29 |
| IV.2. Etude de l'équilibre d'adsorption | 30 |
| IV.2.1. Application des modèles d'adsorption | 31 |
| IV.2.2. Comparaison des modèles d'équilibre | 33 |
| - Analyse statique | 34 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| - Analyse graphique | 35 |
| IV.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption | 37 |
| IV.3.1. Détermination de l'ordre de la réaction | 37 |
| IV.3.2. Modèle d'Elovich | 41 |
| IV.3.3. Application des modèles de diffusion intra-particulaire | 44 |
| IV.4. Evaluation des paramètres thermodynamiques | 46 |
| Conclusion générale | 49 |
| Références Bibliographiques. | |
| Annexes. | |

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement3

Tableau I.2. Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable..7

Tableau I-3. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.....10

Chapitre 2

Tableau II.1. Principales propriétés texturales des adsorbants19

Chapitre 3

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'Amberlite CG 50.....21

Tableau III.2 : Caractéristiques physicochimiques de l'acébutolol.....22

Chapitre 4

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin...32

Tableau IV.2: Les valeurs du paramètre d'équilibre R_L 33

Tableau IV.3 : Le test Khi-deux et écarts au carré entre l'expérience et les modèles
à deux paramètres35

Tableau IV.4: Evaluation des constantes de la réaction de pseudo-second
ordre en fonction des paramètres opératoires.....40

Tableau IV.5: Evaluation des constantes du modèle d'Elovich en fonction
des paramètres opératoires.....44

Tableau IV.6 : les paramètres du modèle Weber-Moris en fonction des conditions
opératoires46

Tableau IV.7 : Paramètres thermodynamiques.....47

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique4

Chapitre II

Figure II.1 : Description des différentes étapes du transfert de masse.....13

Chapitre III

Figure III.1 Visualisation de la résine CG50 par microscope électronique à balayage21

Figure III.2 : Formule chimique de l'acébutolol.....22

Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental.....23

Chapitre IV

Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur l'élimination de l'acébutolol ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_{ad} = 0,5\text{g/L}$, $\text{pH} = 9$, $T=23^\circ\text{C}$).....25

Figure IV.2 : Effet de la concentration en résine sur l'adsorption de l'acébutolol. ($T= 23^\circ\text{C}$, $C_0= 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=9$).....26

Figure IV.3: Evolution du rendement d'élimination de l'acébutolol par la résine CG50 à différentes concentrations en fonction de temps.....27

Figure IV.4 : Evolution du rendement d'élimination de l'acébutolol à différents pH ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_{ad}=0,5\text{g/L}$, $T=23^\circ\text{C}$).....28

Figure IV.5 : Evolution du rendement d'élimination de l'acébutolol à différents pH ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_{ad}=0,5\text{g/L}$, $T=23^\circ\text{C}$).....28

Figure IV.6 : Evolution de la quantité d'acébutolol adsorbée sur la résine à

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| différentes températures ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_{ad}=0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=9$)..... | 29 |
| Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption de l'acébutolol sur la résine ($\text{pH}=9$, $C_{ad}=0,5\text{g/L}$, $T^\circ=23^\circ\text{C}$)..... | 30 |
| Figure IV.8 : Isotherme de Freundlich à différentes températures..... | 31 |
| Figure IV.9 : Isotherme de Langmuir à différentes températures..... | 31 |
| Figure IV.10 : Isotherme de Temkin à différentes températures..... | 32 |
| Figure IV.11 : Représentation de valeurs prédites selon Freundlich, Langmuir et Temkin..... | 36 |
| Figure IV.12 : Cinétique du second ordre pour différentes concentrations initiales en acébutolol | 38 |
| Figure IV.13 : Cinétique du second ordre à différentes températures..... | 38 |
| Figure IV.14 : Cinétique du second ordre à différentes concentrations en adsorbant..... | 39 |
| Figure IV.15 : Cinétique du second ordre à différents pH..... | 39 |
| Figure IV.16 : Modèle d'Elovich pour différentes concentrations initiales en acébutolol | 41 |
| Figure IV.17 : Modèle d'Elovich pour différentes températures..... | 42 |
| Figure IV.18 : Modèle d'Elovich pour différents pH..... | 42 |
| Figure IV.19 : Modèle d'Elovich pour différentes concentrations en adsorbant..... | 43 |
| Figure IV.20 : Evolution de la capacité d'adsorption à différentes températures | 45 |
| Figure VI.21 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ | 48 |

I.1. Présence des médicaments dans l'environnement

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux Etats-Unis dans les années 70. Dans un premier temps les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à ce que, le lien a été fait entre le pharmaceutique ethynylestradiol et ses effets sur les poissons [1].

Depuis, une attention scientifique a été particulièrement dédiée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Ceci a abouti à un nombre croissant de détection de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, par exemple les effluents des stations d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines [2], l'eau potable [3] et l'eau de mer (carbamazépine 2ng/L, propylphénazone 0.6 ng/L et l'acide clofibratique 7.8 ng/L ont été mesurés en mer du Nord.

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'à $\mu\text{g/L}$ dans diverses matrices environnementales incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

Le tableau I.1 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Tableau I.1. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [4].

| Groupe | Produit Pharmaceutique |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Antibiotiques | Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxicillin, Spiramycin, Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin. |
| Antidépresseurs | Mianserin |
| Tranquillisants | Diazepam |
| Antiépileptiques | Carbamazepine |
| Anti-inflammatoires/ Analgésiques | Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phénazone, Fenoprofen, Paracetamol |
| Agents de contraste | Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine. |
| Estrogènes et Hormones | 17- β -estradiol, 17- α -éthynylestradiol, Diéthylstilbestrol, Estrone, Diéthylstilbestrol acetate |
| Beta-Bloquants | Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol |
| Anticancéreux | Cyclophosphamide, Ifosfamide |
| Diurétiques | Furosemide |
| Régulateurs lipidiques | Bézafibrate, acide Clofibrigue, Fénofibrate, Gemfibrozil |

Des efforts considérables ont été accomplis dans la mise au point de techniques d'analyse pour la détermination des produits pharmaceutiques dans des matrices complexes (y compris les eaux usées et les boues) et dans l'évaluation de leur devenir dans l'environnement (sorption, biodégradabilité). Actuellement, les techniques les plus couramment utilisées pour la détermination des produits pharmaceutiques dans l'environnement sont : GC-MS et LC-MS ou LC - MS-MS [5]. Malgré ces efforts, cette tâche analytique continue à être un composant limitant lors des études sur le devenir des micropolluants dans l'environnement. La difficulté

réside dans la complexité de la matrice (ex : eaux résiduaire), la grande diversité des molécules, ainsi que les faibles concentrations auxquelles ces molécules sont retrouvées.

La figure I.1 montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet [3].

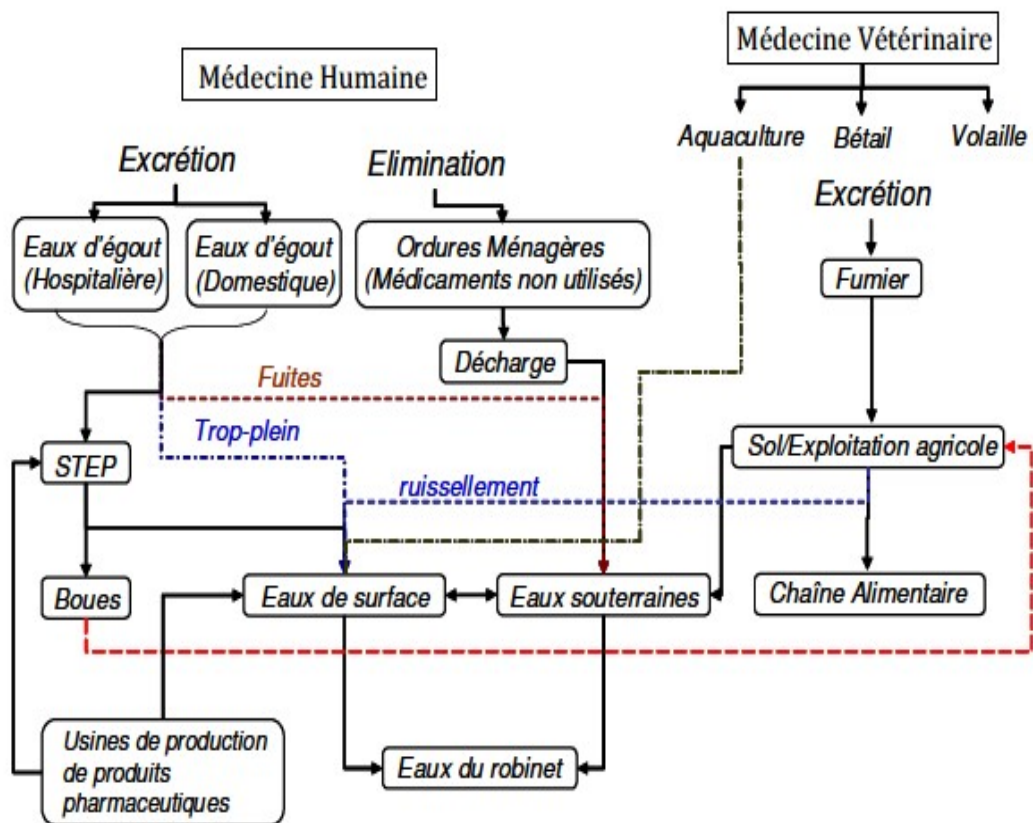


Figure. I.1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [3].

La plupart des molécules thérapeutiques subissent après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques.

Le taux d'excrétion de médicaments partiellement métabolisés varie avec la constitution physique des patients, la posologie et le mode d'administration [2].

De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : 60% de la dose administrée en 24 heures se retrouve dans les urines sous forme de métabolites et 10% sous forme inchangée. Au total 70% de la dose injectée ou ingérée est éliminée par les urines et les feces et se retrouve ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques.

Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse [6].

Certains métabolites de l'ibuprofène ont déjà été détectés dans l'environnement. La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure à celle des composés parents [7]. Certaines études de dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composés parents [8].

I.2 Présence dans les stations d'épuration

La majeure partie des produits pharmaceutiques arrivant jusqu'aux stations d'épuration (STEP) provient des eaux résiduaires domestiques ou hospitalières ainsi que des rejets industriels (laboratoires pharmaceutiques). La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement aquatique, dans les fumiers et dans les sols met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration et dans l'environnement. Effectivement, des études dont le terrain est la STEP montrent que plusieurs produits pharmaceutiques n'y sont pas complètement éliminés et sont rejetés sous forme de contaminants dans les eaux réceptrices [9]

Ainsi, des études récentes ont montré la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans des eaux de surface, avec des concentrations allant jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/L}$ [8].

Les composés les plus fréquemment détectés dans le STEP sont des antibiotiques, antiépileptiques, régulateurs de lipides, bêtabloquants et tranquillisants [7]. Or ces composés sont fortement différents dans leur structure chimique et leurs propriétés physico-chimiques.

Il faut remarquer que les concentrations détectées dans les effluents, voire dans les milieux naturels dépendent non seulement des caractéristiques et des performances de traitement des stations d'épuration, mais également des habitudes de consommation selon le pays. Par exemple, l'acide clofibrigue n'est pas détecté en France ; il s'agit du principal métabolite du clofibrate qui a été remplacé par le fenofibrate, le bezafibrate ou le gemfibrozil [8]

Trois devenir potentiels des produits pharmaceutiques et leurs métabolites dans les stations d'épuration ont été suggérés:

1. Minéralisation complète avec la production de CO₂ et d'eau comme produits finaux de transformation.
2. Si les composés ou le produit de transformation sont lipophiles : rétention des médicaments par la phase solide (boues/bio-solides).
3. Décharge de ces composés dans les eaux réceptrices soit sous forme inchangée ou comme un produit de dégradation.

I.3 Présence dans l'eau potable

Même si les procédés de traitement sophistiqués sont largement utilisés, des produits pharmaceutiques ont été trouvés dans l'eau potable (Tableau I.2).

Un métabolite du médicament diméthylaminophénazone, à des concentrations autour de 0,9 µg/L dans l'eau potable de Berlin a été trouvé [10]. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques à des procédés avancés de traitement

Tableau I.2. Concentrations de composés pharmaceutiques retrouvés dans de l'eau potable

| Composés | Pays | Concentration maximale retrouvée (ng/L) |
|--------------------|------------|-----------------------------------------|
| Bezafibrate | Allemagne | 27 |
| Bleomycine | Angleterre | 13 |
| Acide Clofibrrique | Angleterre | Identification qualitative |
| | Allemagne | 70 |
| | Allemagne | 165 |
| | Allemagne | 270 |
| | Allemagne | 170 |
| Carbamazepine | Italie | 5.3 |
| | Canada | 24 |
| Diazepam | Etats Unis | 258 |
| | Angleterre | 10 |
| Diclofenac | Italie | 23.5 |
| | Allemagne | 6 |
| Gemfibrozil | Canada | 70 |
| Ibuprofène | Allemagne | 3 |
| Phénazone | Allemagne | 250 |
| | Allemagne | 400 |
| Propylphénazone | Allemagne | 80 |
| | Allemagne | 120 |
| Tylosin | Italie | 1.7 |

1.4. Toxicité pour les organismes vivants

À ce jour, les principales études écotoxicologiques portent sur la toxicité aiguë de certaines molécules sur les organismes aquatiques. En général, la toxicité aiguë (EC50) pour ces organismes est de l'ordre de 1 à 100 mg/l, soit des valeurs bien supérieures aux concentrations détectées dans l'environnement.

Même si les résidus de produits pharmaceutiques sont en général présents dans les eaux de rivières à des concentrations inférieures à leur NOEC (concentration en dessous de laquelle

aucune toxicité n'a été mesurée), on ne peut écarter totalement le risque toxique puisque certains composés peuvent présenter des effets synergiques [7].

Ainsi le diclofénac et l'ibuprofène présentent un effet toxique pour les daphnies et les algues s'ils sont présents simultanément dans une eau, même chacun en concentration inférieure à sa NOEC respective.

Par ailleurs, on ne peut négliger le risque que certains composés pharmaceutiques puissent avoir un effet de perturbateur endocrinien. Les médicaments hormonaux (oestrogènes, progestatifs...) sont bien sûr à considérer [9].

I.5 La gestion des risques (législation)

Aux Etats-Unis, une procédure d'évaluation du risque environnemental a été développée par la Food and Drug Administration (FDA) pour les nouveaux médicaments mis sur le marché. Depuis 1995, le "Center for Drug Evaluation and Research" (CDER) a élaboré une nouvelle directive qui prévoit: *«même les anciennes spécialités pharmaceutiques devraient être soumises à cette réglementation lors de leur renouvellement afin de minimiser l'impact éventuel des médicaments sur l'environnement»*.

Dans L'Union Européenne et en France, différentes dispositions sont actuellement en vigueur tant au titre du droit national que du droit communautaire, introduisant le cas échéant des obligations issues de la ratification d'instruments internationaux.

Les dispositions concernent l'encadrement:

- Des conditions d'autorisation de mise sur le marché
- Des conditions d'utilisation en vue de préserver la santé publique et l'environnement;
- Des activités de production
- De l'élimination des déchets et de la gestion des effluents

I-6. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux

I-6-1. Les procédés classiques

I-6-1-1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [11]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces

que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

I-6-1-2. Procédés physiques et physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires [12], les techniques d'adsorption [13], et en particulier l'adsorption sur charbon actif, les procédés de coagulation et de floculation et les procédés d'oxydation avancées.

Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge.

I-6-1-3. L'incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Jones et al.(2002) [14] ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments avec de déchets de soin à 850 °C. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1,19%.

I-6-2. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau I-3 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I-3. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.

| Procédé | Biologique | Physico-chimique | Incineration |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Avantages</i> | Approprié pour les polluants insolubles | -Utilisation simple et rapide -Réduction significative de la DCO | - Efficacité de traitement exceptionnelle - Approprié pour les petits volumes de concentration élevée. |
| <i>Inconvénients</i> | - Grandes quantités de boues biologiques générées - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important | - Ajouts de produits chimiques nécessaire. - Produits d'oxydation inconnus. | -Coût de traitement très élevé. - Production de dioxines. - Délai d'attente longue - Transport jusqu'à l'usine d'incinération |

I.7. Les molécules étudiées

Les bêtabloquants font partie des médicaments les plus consommés mais dont la littérature scientifique fait peu d'état.

Les bêtabloquants sont des molécules exogènes. Ce sont des médicaments utilisés pour traiter l'hypertension, la tachycardie, l'insuffisance cardiaque chronique, la migraine et le glaucome. Ils permettent notamment de ralentir le rythme cardiaque, diminuer la pression artérielle et la pression intra-oculaire. Ce type de médicament doit être pris à vie de manière quotidienne. Les bêtabloquants sont constitués d'une structure aminoéthanol et de plusieurs groupes hydroxy.

En raison du nombre élevé de groupes fonctionnels présents dans leur structure, les bêtabloquants ont une polarité relativement élevée.

Les bêtabloquants sont des bases faibles avec des constantes d'acidité supérieures à 9. Dans l'eau, à des pH avoisinant 7, ils sont donc protonnés et chargés positivement.

Les bêtabloquants qui sont consommés ou produits par l'organisme, sont excrétés et transitent par les stations d'épuration avant de rejoindre le milieu aquatique.

Une étude exhaustive a été réalisée en compilant 115 articles de recherche durant une période allant de janvier 1997 à juin 2006 pour les études internationales [8]. Les résultats présentés sont issus d'échantillons moyens 24h.

Seules les données obtenues dans des STEP réelles ont été retenues (pas de pilotes ou d'expérimentation en réacteur).

Dans les effluents, les bêtabloquants sont quantifiés dans presque tous les échantillons. Les concentrations moyennes varient entre 154 ng/L (pour ATE) et 709 ng/L (pour BIS). Les concentrations les plus faibles (10,0 ng/L) sont mesurées pour ATE, MET et PROP alors que des concentrations peuvent atteindre 1430 ng/L pour BIS. Dans les effluents, c'est BIS qu'on retrouve en plus forte concentration, devant MET, PROP et ATE (respectivement 709, 338,341 et 154 ng/L en moyenne).

Dans le présent travail, nous nous sommes limités à décrire une méthode de séparation physique, l'adsorption ainsi que les bases théoriques concernant quelques modèles cinétiques et isothermes d'équilibre. Cette méthode d'épuration a été choisie à cause de la réduction efficace et rapide de la pollution. Cette technologie a montré son potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques.

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration de molécule d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface de solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique [15].

II.2 Type d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

-**La physisorption** met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les forces de liaisons créées peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 KJ/mol ce qui est considérée comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale.

-**La chimisorption** est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 KJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. La vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile.

II.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant, (figure II 1). Dans un milieu agité, ce processus s'opère en trois étapes :

-1- Transfert de masse externe (diffusion externe) : qui correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement.

-2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Cette étape est plus lente et implique la pénétration de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Dans ce cas, c'est l'étape de transfert de matière interne qui limite la vitesse d'adsorption.

-3- Adsorption : cette étape peut être rapide si l'adsorbant n'est pas poreux, dans ce cas, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption.

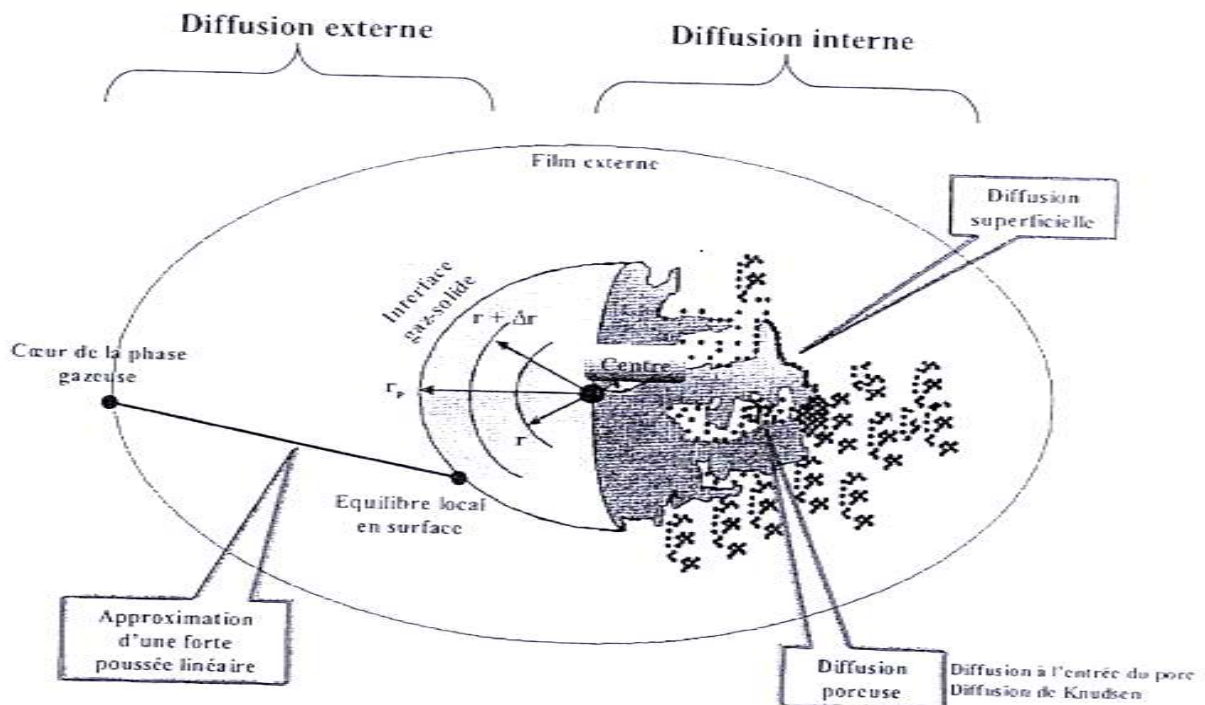


Figure II.1 : Description des différentes étapes du transfert de masse

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur une surface solide dépend des différentes interactions adsorbat-adsorbants. La capacité et la cinétique d'adsorption sont fonction des propriétés de l'adsorbat (taille, solubilité), des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant (aire spécifique, granulométrie et acidité de la surface) et des caractéristiques du milieu réactionnel (agitation, pH et température).

II.5 Modélisation des isothermes d'équilibre

La modélisation de l'adsorption d'un soluté consiste à représenter par des lois mathématiques d'une part l'équilibre existant entre la phase liquide et l'adsorbant pour une température donnée, et d'autre part son transfert de la phase liquide jusqu'aux sites actifs. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{II.1}$$

Où :

q_e : Quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbat (mg/L)

C_e : Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L)

V : volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenu en traçant la courbe q_e en fonction de C_e .

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

➤ Isotherme de Freundlich (1906)

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle

décrit bien les résultats d'adsorption des polluants par les solides tels que les charbons actifs et les argiles [16]. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{II.2}$$

K_F et n sont des constantes de Freundlich caractéristiques du système, ils sont des indicateurs respectivement de la capacité et de l'intensité d'adsorption. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad \text{II.3}$$

En traçant $\text{Ln} q_e$ en fonction de $\text{Ln} C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln} K_F$.

➤ Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse [17]. A une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption q_{\max} , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité b par l'équation II.4:

$$q_e = q_{\max} \left(\frac{bC_e}{1+b.C_e} \right) \quad \text{II.4}$$

La linéarisation de l'équation II. 4 conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{II.5}$$

En portant C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max}.b$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{\max} et b .

La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. L'isotherme de Langmuir présente l'avantage d'être simple, de reposer sur des bases physiques, et d'être de plus compatible avec le phénomène de saturation. Néanmoins il

présente plusieurs points faibles qui résident dans la considération d'une adsorption de type monocouche, d'une réversibilité dans les liaisons adsorbat-adsorbant.

➤ Isotherme de Temkin

L'équation de Temkin a été formulée pour l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par plusieurs auteurs [18]. Le modèle est basé sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur la couche extérieure d'adsorbant diminue linéairement avec le film dû aux interactions adsorbat-adsorbant.

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [19] :

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e) \quad \text{II.6}$$

L'équation I.6 peut être exprimée sous la forme linéaire donnée par l'équation II.7

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln K_T + \frac{RT}{B} \ln C_e \quad \text{II.7}$$

Où

K_T est la constante d'équilibre de liaison (L/mg) correspondant à l'énergie de liaison maximum et B est l'énergie d'adsorption liée à la chaleur d'adsorption (J/mole)

II.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Lorsqu'un matériau est mis en contact avec une solution et que des échanges doivent se produire, l'équilibre ne s'établit pratiquement qu'au bout d'un certain temps, pouvant aller de quelques secondes à plusieurs jours. Cet équilibre dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposé au transfert). On admet que se sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [15]. Il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption, nous citons :

II.6.1 Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté sous la forme suivante [20] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{II.8}$$

Où

K_2 : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en g /mg.min

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre en mg/ g

q_t : quantité de soluté adsorbée à l'instant t en mg /g

Après intégration de l'équation I.12 pour les conditions aux limites $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$ la forme de l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{II.9}$$

Le terme $k_2 q_e^2$ représente la vitesse initiale d'adsorption h.

Les constantes de ce modèle peuvent être déterminées en traçant t/q_t en fonction du temps

II.6.2 Modèle d'Elovich

Ce modèle décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface énergétiquement hétérogène [21]. La présence de groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant implique l'existence d'interactions entre le soluté et l'adsorbant. Le phénomène est décrit par l'équation II.10

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_{el} \exp(-\beta_{el} q_t) \quad \text{II.10}$$

Teng et Hsieh (1999) ont déduit que les constantes α_{el} et β_{el} sont respectivement attribuées à la vitesse initiale d'adsorption (mg/g min) et à la surface de recouvrement. Cette équation est largement utilisée pour déterminer la cinétique de l'adsorption des gaz sur des surfaces solides hétérogènes.

L'intégrale de l'équation II.10 avec l'application des conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$, donne l'équation présentée ci-dessous :

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad \text{II.11}$$

Le tracé de q_t en fonction de $\ln t$ permet d'accéder à α_{el} et β_{el}

II.6.3 Modèle de diffusion

Pour décrire la cinétique d'adsorption, des modèles de diffusion ont été établies tels que :

Le modèle de transfert de matière interne

Weber et Morris (1963) [22] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire en supposant cette dernière dominante. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe est négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption. Ce modèle permet de déterminer la constante de vitesse de diffusion K_i , il s'écrit :

$$q_t = K_i t^{1/2} + L \quad \text{II.12}$$

On évalue les valeurs de k_i et L en portant q_t en fonction de la racine carrée du temps. Les valeurs de L donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

II.7 Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques qu'on peut déterminer expérimentalement en appuyant sur des relations mathématiques sont : l'enthalpie, l'entropie, l'enthalpie libre et l'énergie d'activation. La variation de l'enthalpie libre est donnée par :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{II.13}$$

Les constantes de vitesse de pseudo second ordre sont employées pour déterminer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius.

$$\ln K_2 = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{II.14}$$

Avec :

E_a : Energie d'activation (J/mol)

K_2 : constante de vitesse de la réaction de pseudo second ordre (g/ mg min)

K_0 : facteur d'Arrhenius qui dépend de la température (g/mol min)

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

T : température de la solution (K)

L'énergie d'activation est déterminée à partir de la représentation de $\ln K_2$ en fonction de $1/T$.

Les paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 peuvent être estimées en utilisant la constante d'équilibre K_d à différentes températures.

L'expression de ΔG^0 est donnée par l'expression :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{II.15}$$

Et les valeurs de ΔH^0 et de ΔS^0 sont données par la relation de Vant'hoff

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{II.16}$$

Les valeurs négatives de ΔG^0 indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de ΔH^0 , impliquent que l'adsorption est exothermique, si par contre elles sont positives, alors l'adsorption est endothermique. Les valeurs positives de l'entropie montrent l'irréversibilité du processus d'adsorption et révèlent l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide

II.8 Adsorbants

Les choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption exprimée généralement en mg polluant/g d'adsorbant, elle –même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total. En effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant considéré est efficace.

On peut classer les adsorbants en cinq familles principales : les charbons actifs, les alumines activées, les zéolites, les gels de silice et les bioadsorbants ou adsorbants naturels. Ces derniers sont fabriqués à partir des résidus naturels tels que les chitosanes, la mousse de tourbe, les algues, les noix, de coco etc..... Le tableau II.2 représente les principales propriétés texturales des adsorbants [23].

Tableau II.1. Principales propriétés texturales des adsorbants

| Adsorbant | Surface spécifique (m ² /g) | Taille des pores (nm) | Porosité interne |
|-------------------|-------------------------------------------|-----------------------|------------------|
| Charbons actifs | 400-2000 | 1,0-4,0 | 0,4-0,8 |
| Alumines activées | 200-400 | 1,0-6,0 | 0,3-0,6 |
| Zéolithes | 500-800 | 0,3-0,8 | 0,3-0,4 |
| Gels de silice | 600-800 | 2 ,0-5,0 | 0,4-0,5 |
| bioadsorbant | <200 | --- | --- |

Dans ce chapitre, nous exposons le matériel et les produits utilisés, ensuite nous présentons les caractéristiques physicochimiques du matériau adsorbant ainsi que l'adsorbat utilisés.

III.1. MATERIELS ET METHODES

Les produits et le matériel utilisés lors de nos différentes manipulations sont les suivants :

III.1.1 Produits

- ✓ Acébutolol ;
- ✓ La soude caustique NaOH (0,1N) ;
- ✓ Acide chlorhydrique HCl (0,1N) ;
- ✓ Eau distillée.

III.1.2 Appareillage

- ✓ Les mesures sont effectuées avec un pH mètre avec affichage de température, modèle HANNA HI 8224, muni d'une électrode de pH et d'une cellule de conductivité standard. Le pH des solutions est ajusté avec des solutions acides (HCl) ou basiques u NaOH.
- ✓ La concentration de l'acébutolol est déterminée par la méthode colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, modèle (UV-1800 SHIMADZU), à la longueur d'onde de 233 nm ;
- ✓ Une balance analytique de précision 0,0001g ;
- ✓ Un agitateur magnétique ;
- ✓ Une étuve, modèle (MEMMERT) pour le séchage ;
- ✓ Une centrifugeuse, modèle (HETTICH) ;
- ✓ Un bain thermostaté

III.2 Caractérisation physicochimiques

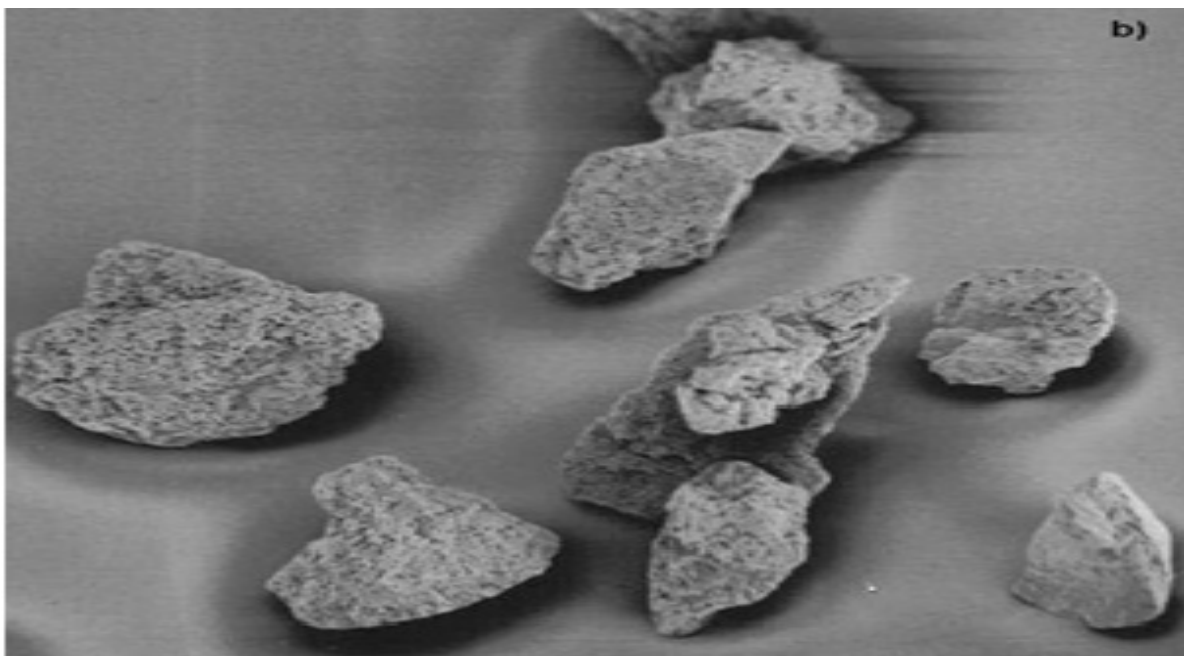
III.2.1 Adsorbant

Le choix d'une résine pour une opération de séparation est orienté par des considérations sur la structure de la matrice de la résine. Les résines macroporeuses possèdent des propriétés mécaniques et hydrauliques : résistance aux chocs dus aux cycles adsorption/régénération qu'elles subissent.

Le nom commercial de la résine utilisée pour notre étude est Amberlite CG 50. C'est une résine macroporeuse, anionique faiblement acide. Le tableau III.1 regroupe quelques caractéristiques

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'Amberlite CG 50

| Caractéristiques | Résine CG50 |
|--------------------|-------------------------------------|
| Etat physique | Poude |
| Aspect | Blanc cassé |
| Odeur | Inodore |
| Stabilité | Stable dans les conditions normales |
| granulométrie | 75 – 100 μm |
| Humidité | 10% |
| Matrice | Macroporeux |
| Groupe fonctionnel | COO ⁻ |

Figure III.1 : Visualisation de la résine CG50 par microscope électronique à balayage [24]

III.2.2 L'adsorbat

La molécule utilisée dans cette étude est : l'acébutolol

Les caractéristiques et la formule semi-développée de cette molécule sont représentées respectivement sur la figure III.2 et le tableau III.2

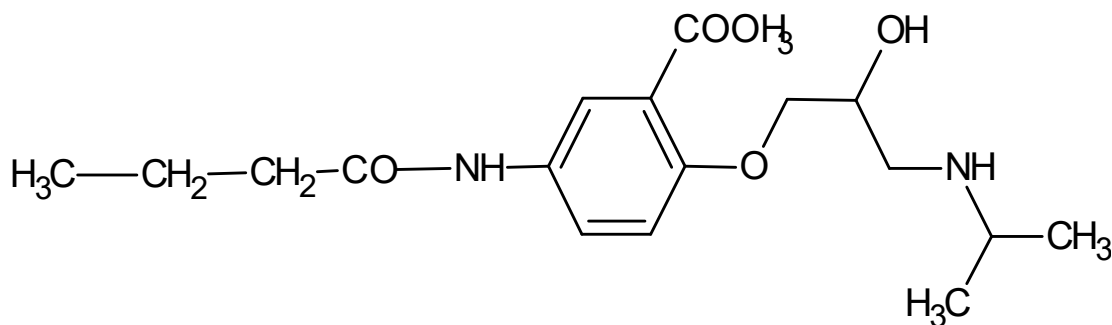


Figure III.2 : Formule chimique de l'acébutolol

| Caractéristiques | Acébutolol |
|------------------------|----------------------|
| Classe pharmacologique | Bétabloquant |
| Classe thérapeutique | Cardiologie |
| Formule brute | $C_{18}H_{28}N_2O_4$ |
| Poids moléculaire | 336,43 g /mol |
| Température de fusion | 119 à 125 °C |
| Solubilité dans l'eau | 259mg /L |
| Longueur d'onde | 233nm |

Tableau III.2 : Caractéristiques physicochimiques de l'acébutolol

III.3 Procédure expérimentale pour l'étude cinétique

La résine (Amberlite CG50) est ajoutée au temps initial à la solution dopée de l'acébutolol (figure III.3). Les études cinétiques sont menées et des prélèvements de 10 ml sont effectués régulièrement, la solution est ensuite centrifugée pendant 20 mn et analysée par spectrophotométrie UV-Visible. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption est obtenue par balayage. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre.

Le rendement d'élimination et la capacité de fixation de l'acébutolol sont déterminés par les relations suivantes :

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (\text{III.1})$$

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{c_{ad}} \quad (\text{III.2})$$

q_t : la capacité de fixation de l'adsorbant (mg/g) ;

C_0 : la concentration initiale de l'acébutolol (mg/L) ;

C_t : la concentration résiduelle de l'adsorbant (mg/L)

C_{ad} : la concentration de l'adsorbant (g/L) ;



Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental

NOMENCLATURE

Abréviations

ACE : Acébutolol

GC : Chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography)

LC : Chromatographie en phase liquide (Liquid Chromatography)

PPs Produits pharmaceutiques

SM/MS : Spectrométrie de M-masse (Mass Spectrometry)

STEP : Station d'épuration

Lettres latines

b : Constante de Langmuir

B : Constante de Temkin

C_0 : Concentration initiale de l'acébutolol (mol/ L)

C_o : Concentration molaire du traceur lorsque la dissolution est totale (mol/l)

C_e : Concentration à l'équilibre de l'acébutolol (mol/ L)

C_{ad} : Concentration de l'adsorbant (g/l)

d_p : Diamètre moyen de la particule (cm)

K_i : Constante de vitesse de diffusion ($\text{mg/ gmin}^{0.5}$)

K_F : Constante de Freundlich

K_T : Constante de Temkin

K_2 : Constante de vitesse du second ordre (g/mg.min)

K_d : Constante d'équilibre

L : Constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide

N : Vitesse d'agitation (tr/min)

m : masse de l'adsorbant (g)

n : constante de Freundlich

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$q_{e,cal}$: Capacité d'adsorption calculée à l'équilibre (mg/g)

$q_{e,exp}$: capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre (mg/g)

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

q_{max} : capacité d'adsorption maximale de Langmuir (mg/g)

R^2 : coefficient de corrélation

R : constante des gaz parfaits (8,314 J /mol. K)

T : Température de la solution (K)

t : Temps (min)

V : volume de la solution (L)

Lettres grecques

β_{EI} : Constante d'Elovich (mg/ g)

α_{EI} : Vitesse initiale selon le modèle d'Elovich (mg/ g. min)

χ^2 : Khi-deux

ΔG^0 : Energie libre standard de Gibbs (KJ/mol)

ΔH^0 : Enthalpie standard (KJ/mol)

ΔS^0 : Entropie standard ((KJ/mol. K)

IV.1. Etude paramétrique de l'élimination de l'acébutolol

L'étude en batch de l'adsorption de l'acébutolol débute par une étude paramétrique qui consiste en une optimisation des paramètres d'études tels que le temps de contact, la concentration initiale en acébutolol, la concentration en adsorbant, la température et le pH du milieu.

Cette étude débute par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. Afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres, les expériences ont été réalisées en faisant varier un paramètre tout en maintenant les autres constants. Les domaines de variation des conditions opératoires sont :

Concentration initiale de la solution 1-20 mg/L

Température de la solution 23-50°C

Concentration en adsorbant 0,2-1 g/L

pH de la solution initiale 4-10,4

Vitesse d'agitation 250 tr/min

IV.1.1 Influence du temps de contact

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption de l'acébutolol est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. De la mise en contact d'une suspension de la résine avec la molécule médicamenteuse résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées avec des concentrations en acébutolol égales à 10 mg/L.

La figure IV.1 représentant l'évolution du rendement d'élimination de l'acébutolol en fonction du temps met en évidence trois phases :

- Une première phase consiste en une adsorption très rapide avec un taux d'adsorption de l'ordre de 53% au bout de 10 minutes. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de la résine, est beaucoup plus important que celui restant après un certain temps.

- La deuxième phase de plus en plus lente, traduit une pénétration de l'acébutolol à l'intérieur de la résine pour produire un recouvrement uniforme.

- la dernière phase, représentée par un palier correspond à l'établissement d'un équilibre. Le taux d'adsorption relevé après 60min de contact est de 80% correspondant à une quantité en acébutolol égale à 16 mg/g.

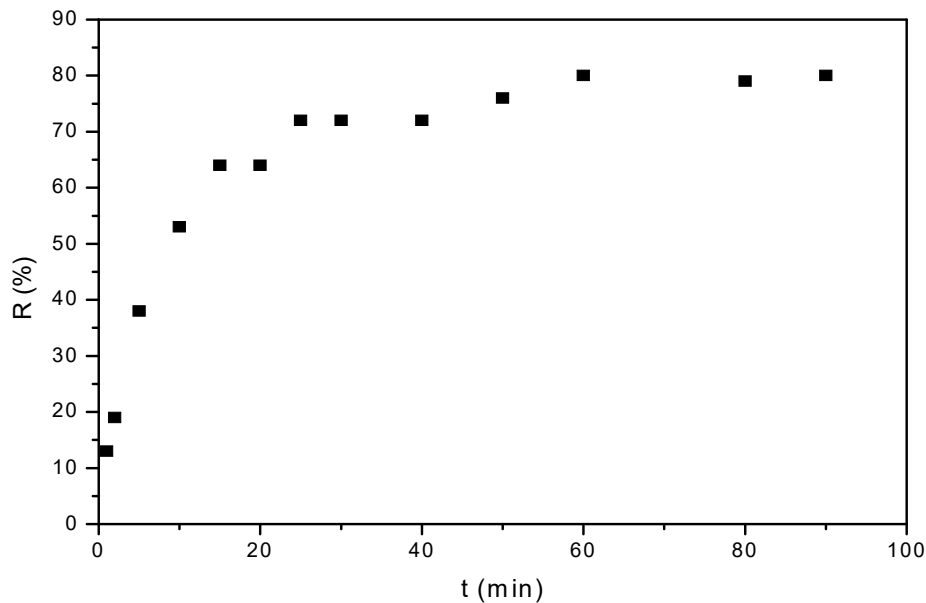


Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur l'élimination de l'acébutolol

$$(C_0=10\text{mg/L}, C_{ad} = 0,5\text{g/L}, \text{pH} = 9, T=23^\circ\text{C})$$

IV.1.2 Influence de la concentration en adsorbant

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration de la résine, l'adsorption de l'acébutolol a été étudiée en faisant varier cette concentration de 0,2 à 1 g/L. En représentant le pourcentage d'élimination de l'acébutolol en fonction de la concentration en résine (Figure VI.2), nous remarquons que l'augmentation de la masse rend le rendement de fixation important. Une plus grande masse offre une surface spécifique plus grande d'où une élimination plus rapide et un pouvoir de fixation plus élevé. Cependant, un palier commence à apparaître à partir de 0,5 g/L. Le rendement d'élimination de l'acébutolol passe de 49% à 80% pour une concentration en adsorbant de 0,2 à 0,5g/L.

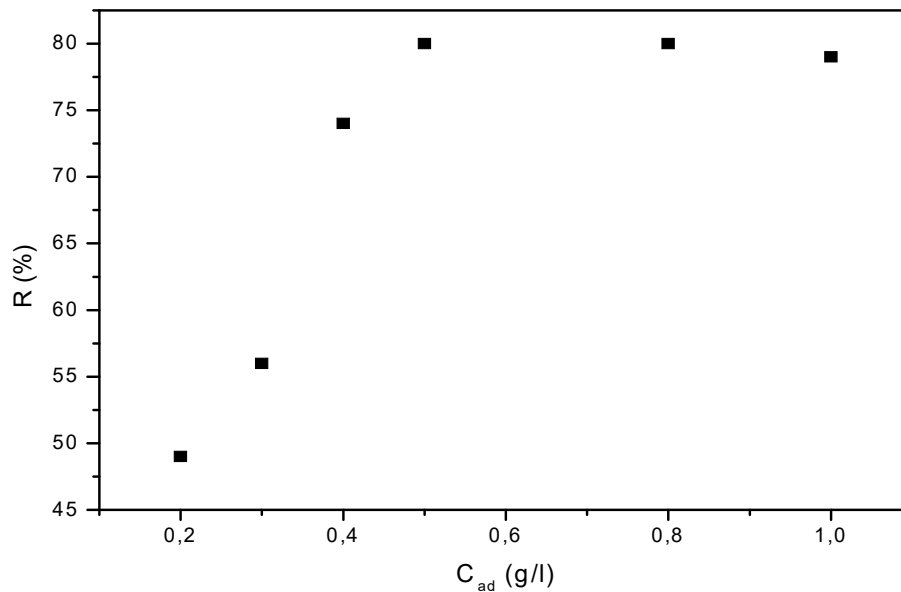


Figure IV.2 : Effet de la concentration en résine sur l'adsorption de l'acébutolol. ($T= 23^{\circ}C$, $C_0= 10\text{mg/L}$, $pH=9$)

IV.1.3. Effet de la concentration initiale en acébutolol

Pour réaliser cette étude, nous avons retenu cinq concentrations initiales en acébutolol (1, 5, 10, 15, 20 mg/L).

Le tracé de la quantité fixée en fonction du temps pour les teneurs en acébutolol considérées (Figures IV.3) montre que la capacité d'adsorption de l'acébutolol augmente avec la concentration initiale. En effet, la capacité d'adsorption à l'équilibre passe de 2,9 à 28 mg/g pour une concentration initiale en acébutolol passant de 1 à 20mg/L.

D'après cette figure, nous constatons que le temps d'équilibre est influencé par la concentration, l'équilibre est d'autant plus rapide que la concentration est faible. Pour une concentration de 1mg/L, l'adsorption de l'acébutolol est très rapide et l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 15 minutes, ce temps est multiplié par 3 pour une concentration de 20 mg/L.

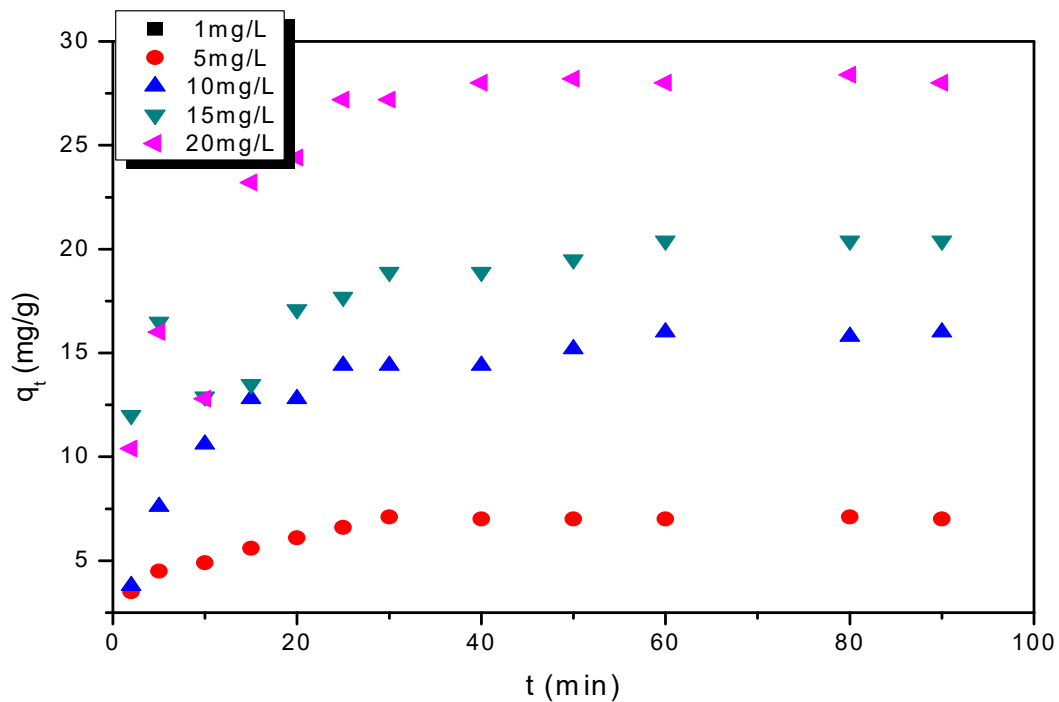


Figure IV.3: Evolution de la quantité d'acébutolol adsorbée sur la résine CG50 à différentes concentrations en fonction de temps

IV.1.4.Effet du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et contrôle le phénomène d'adsorption. Cette étude a été réalisée en utilisant la résine CG50 et en faisant varier les valeurs des pH initiaux de 4 à 10,4 pour une concentration initiale de 10 mg/L en acébutolol et une dose de 0,5g/L de la résine. Les solutions de l'acébutolol sont ajustées à des pH initiaux de valeurs désirées par l'ajout de l'acide chloryhdrique ou de la soude.

Les résultats obtenus illustrés par la figure IV.4 font état d'une augmentation du rendement d'élimination avec le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 80% à pH=9.

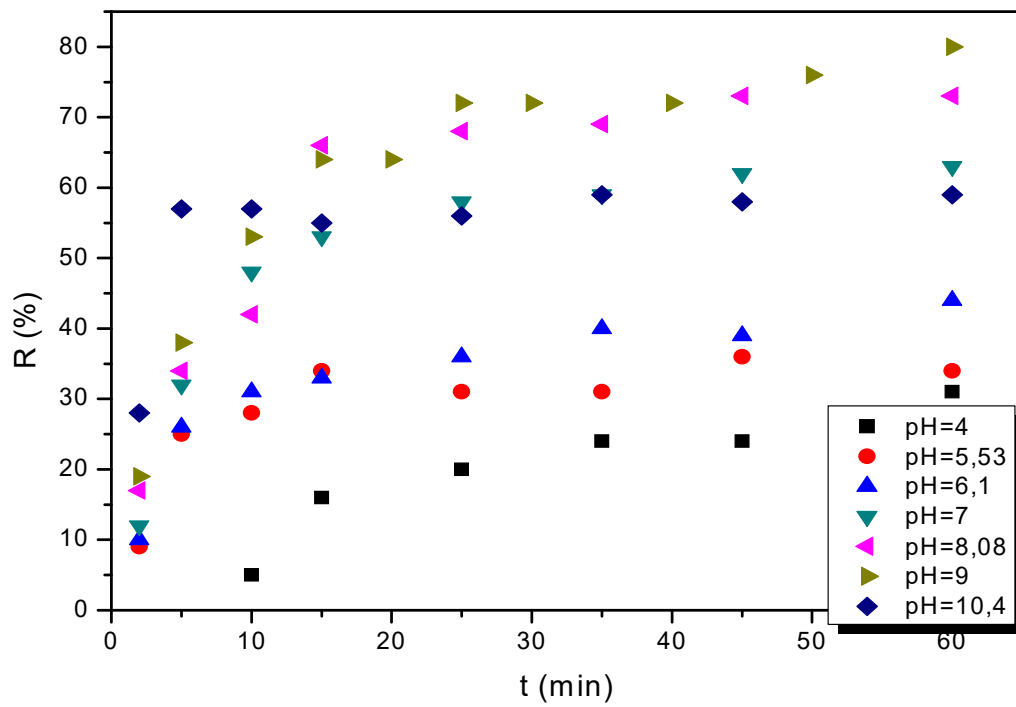


Figure IV.4 : Evolution du rendement d'élimination de l'acébutolol à différents pH
 ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_{ad}=0,5\text{g/L}$, $T=23^\circ\text{C}$)

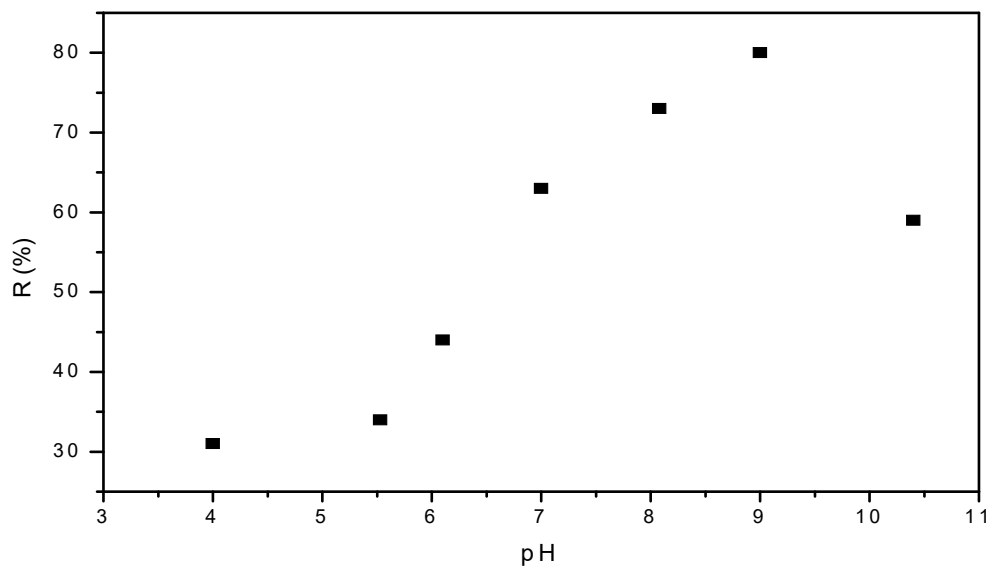


Figure IV.5 : Evolution du rendement d'élimination de l'acébutolol à différents pH
 ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_{ad}=0,5\text{g/L}$, $T=23^\circ\text{C}$)

La diminution de la capacité d'adsorption de l'acébutolol à pH acide, peut être due à la compétition de la molécule médicamenteuse avec les protons de la solution pour les sites actifs. La résine contient à sa surface des groupements fonctionnels carboxyliques. Il a été rapporté par Ofama et Ho [25], que ce groupement fonctionnel s'ionise en milieu aqueux ce qui le rend en partie responsable de la rétention de l'acébutolol chargé positivement. L'apparition des charges électriques à la surface de l'adsorbant dépend donc du pH de la solution.

IV.1.5. Influence de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé les capacités d'adsorption de l'acébutolol en fonction du temps en considérant six températures (23, 30, 35, 40, 45 et 50 °C). Les autres paramètres ont été maintenus constants.

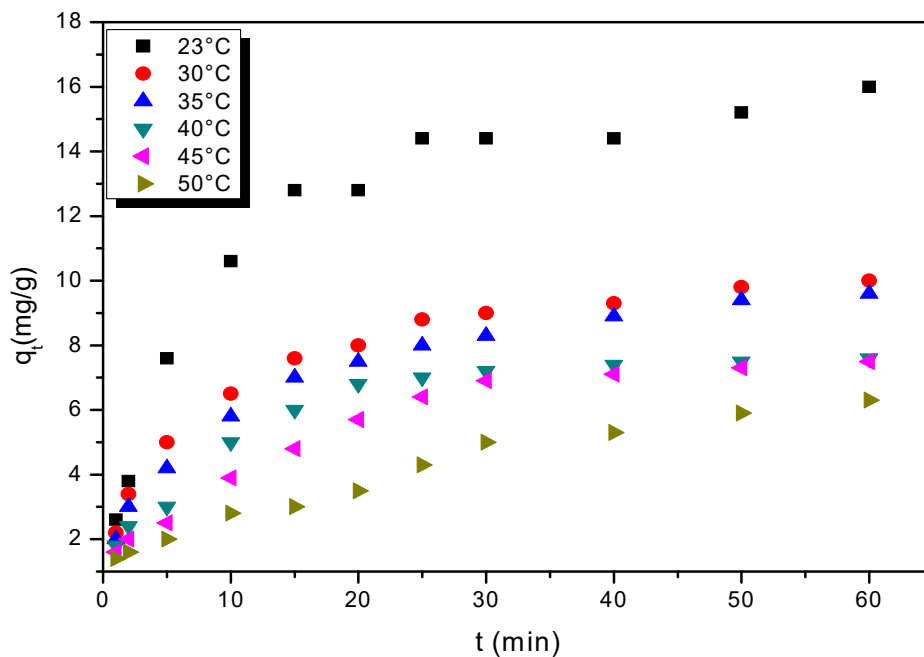


Figure IV.6 : Evolution de la quantité d'acébutolol adsorbée sur la résine à différentes températures ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_{ad}=0,5\text{g/L}$, $\text{pH}=9$)

Les résultats représentés par la figure IV.6, montrent que la quantité fixée augmente lorsque la température diminue. Ce qui signifie que le processus d'adsorption pour le système étudié est exothermique et s'accompagne donc d'une libération de chaleur comme c'est le cas pour la

majorité des processus d'adsorption où les températures élevées provoquent un déplacement dans le sens inverse de l'équilibre d'adsorption et favorise dans ce cas la désorption [26].

Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites sur l'adsorbant et la molécule étudiée. Les conditions optimales d'adsorption sont obtenues à une température ambiante égale à 23°C correspondant à un rendement d'élimination de l'ordre de 80 % et une capacité d'adsorption égale à 16 mg/g.

IV.2. Etude de l'équilibre d'adsorption

La représentation des isothermes d'adsorption pour la fixation de l'acébutolol sur la résine peut s'appuyer sur des modèles largement utilisés dans la littérature. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ (figure IV.7).

Les constantes des isothermes peuvent être obtenues facilement par une linéarisation. Pour chaque expérience, nous avons cherché à modéliser les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles classiques à deux paramètres (Langmuir, Freundlich et Temkin). Les coefficients des différentes équations ont été déterminés en utilisant des régressions linéaires.

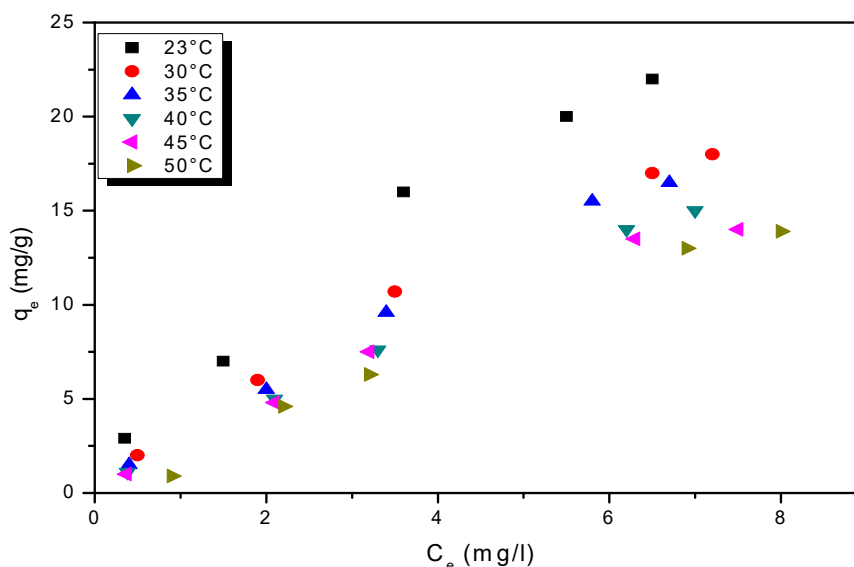


Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption de l'acébutolol sur la résine

($pH = 9$, $C_{ad} = 0,5g/L$, $T^\circ = 23^\circ C$)

IV.2. 1 Application des modèles d'adsorption

L'étude des isothermes par les linéarisations de Freundlich (figure IV.8), Langmuir (figure IV.9), et Temkin (figure IV.10) donne les coefficients de régression linéaire rassemblés dans le tableau IV.1.

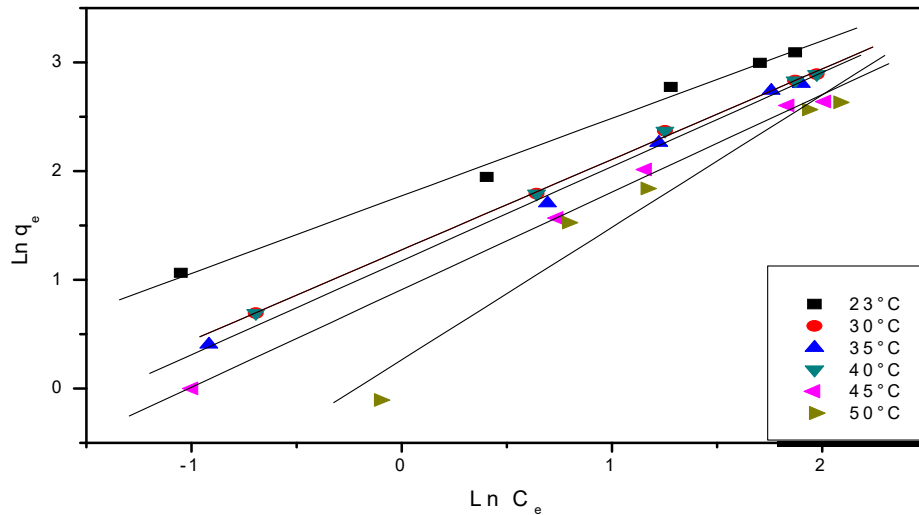


Figure IV.8 : Isotherme de Freundlich à différentes températures

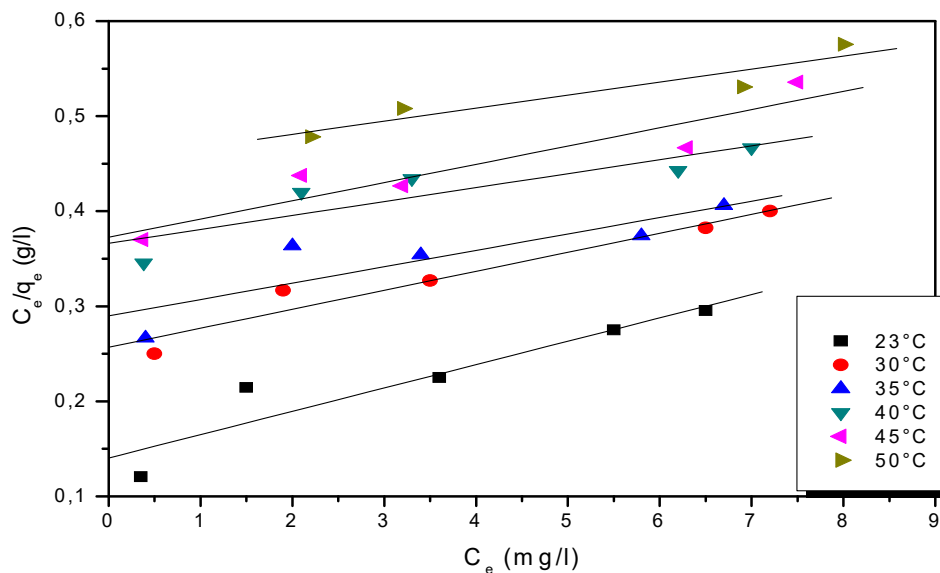


Figure IV.9 : Isotherme de Langmuir à différentes températures

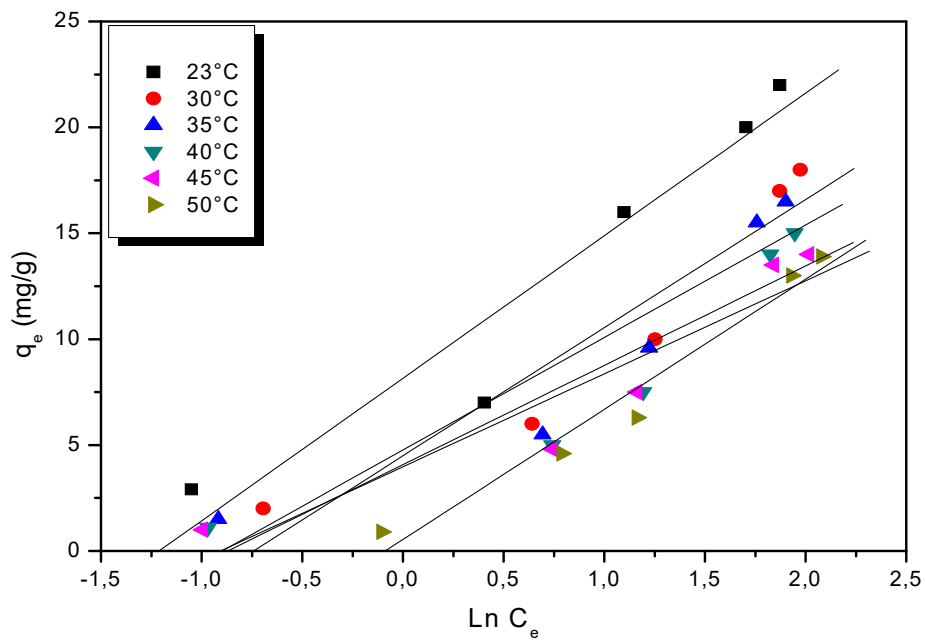


Figure IV.10 : Isotherme de Temkin à différentes températures

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin

| T (°C) | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | | Modèle de Temkin | | |
|--------|-----------------------|----------|----------------|----------------------|------|----------------|------------------|-------|----------------|
| | q _m (mg/g) | b (L/mg) | R ² | K _f | n | R ² | K _T | B | R ² |
| 23 | 40,7 | 0,175 | 0,938 | 5,88 | 1,41 | 0,996 | 3,36 | 366,2 | 0,962 |
| 30 | 35,5 | 0,077 | 0,972 | 3,58 | 1,20 | 0,999 | 2,11 | 416,6 | 0,955 |
| 35 | 30,1 | 0,059 | 0,865 | 3,24 | 1,15 | 0,999 | 2,45 | 482,6 | 0,942 |
| 40 | 25,2 | 0,040 | 0,886 | 3,57 | 1,20 | 0,999 | 2,38 | 556,0 | 0,931 |
| 45 | 21,9 | 0,051 | 0,935 | 2,48 | 1,11 | 0,998 | 2,47 | 602,7 | 0,943 |
| 50 | 19,5 | 0,030 | 0,939 | 1,30 | 0,82 | 0,979 | 1,09 | 437,7 | 0,982 |

Il ressort de ces résultats et pour les trois modèles utilisés, que les coefficients de corrélation les plus élevés ($0,979 < R^2 < 0,999$) sont obtenus pour le modèle de Freundlich. Les coefficients

de régression de Temkin et de Langmuir ($0,865 < R^2 < 0,982$) sont acceptables et assez suffisants pour l'applicabilité des deux modèles.

Par ailleurs, la détermination des constantes des modèles d'adsorption permet de connaître les propriétés de la surface de l'adsorption. Ainsi, l'affinité de l'adsorbant vis à vis de l'adsorbat est représentée par la constante b de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption, celle-ci nous permet de calculer la constante adimensionnelle R_L donnée par l'équation (IV.1) [27].

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (\text{IV.1})$$

Où b est la constante de Langmuir (L/mg) et C_0 , la concentration initiale de l'acébutolol (mg/L).

Cette constante, appelée paramètre d'équilibre indique le type d'isotherme. Elle est irréversible pour $R_L=0$, favorable si $0 < R_L < 1$, linéaire pour $R_L=1$, et défavorable si $R_L > 1$.

Les valeurs de R_L , calculées pour les différentes concentrations initiales en acébutolol (tableau IV.2) indiquent que l'adsorption sur la resine CG50 est favorable, confirmé par les valeurs des constantes de Freundlich n obtenus, ou facteur d'hétérogénéité qui est supérieur à 1 indiquant une adsorption favorable.

Tableau IV.2 Les valeurs du paramètre d'équilibre R_L

| T (°C) | R_L | | | | |
|--------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| | 1 (mg /L) | 5 (mg /L) | 10 (mg /L) | 15 (mg /L) | 20 (mg /L) |
| 23 | 0,857 | 0,533 | 0,363 | 0,276 | 0,222 |
| 30 | 0,928 | 0,722 | 0,565 | 0,464 | 0,394 |
| 35 | 0,944 | 0,772 | 0,629 | 0,530 | 0,459 |
| 40 | 0,961 | 0,833 | 0,714 | 0,625 | 0,555 |
| 45 | 0,952 | 0,811 | 0,665 | 0,571 | 0,546 |
| 50 | 0,971 | 0,869 | 0,769 | 0,689 | 0,625 |

IV.2. 2 Comparaison des modèles d'équilibre

Jusqu'à présent, et pour la plupart des isothermes à deux paramètres, l'exactitude de l'ajustement d'un modèle d'isotherme aux données expérimentales est évaluée en se basant sur l'importance du coefficient de corrélation (R^2). Une valeur de R^2 proche de 1 implique un meilleur ajustement mais dans certains cas ce coefficient ne joue pas un rôle important dans la

validation ou l'invalidation d'un modèle [28], alors un test statique ou graphique est nécessaire pour quantifier de façon objective l'adéquation ou la proximité entre la prédiction d'un modèle et les résultats expérimentaux associés.

➤ Analyse statique

L'analyse statique permet d'optimiser et de tirer le modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales. L'analyse statique effectuée à l'aide des fonctions d'erreurs ci-dessous conduit aux résultats regroupés dans le tableau IV.3.

Le test de Khi-deux :

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad \text{IV.2}$$

La somme des écarts relatifs au carré :

$$SUM1 = \sum_{i=0}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2 \quad \text{IV.3}$$

La somme des écarts absolus au carré :

$$SUM2 = \sum_{i=0}^n \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2 \quad \text{IV.4}$$

D'après le tableau IV.3, le non applicabilité de l'isotherme de Temkin apparaît clairement avec des valeurs élevées de χ^2 . En prenant la valeur moyenne de χ^2 , nous pouvons classer l'applicabilité des trois modèles comme suit : Freundlich, Langmuir et enfin Temkin. La valeur moyenne SUM2 converge vers le même classement, par contre, la valeur moyenne de SUM1 donne un classement différent, ceci rend la discrimination entre les modèles difficile. Une autre technique peut être appliquée pour valider un modèle, il s'agit de l'analyse graphique qui peut être plus représentative.

Tableau IV.3 : Le test Khi-deux et écarts au carré entre l'expérience et les modèles à deux paramètres

| T (°C) | Modèle de Freundlich | | | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Temkin | | |
|--------|----------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|
| | x^2 | <i>SUM1</i> | <i>SUM2</i> | x^2 | <i>SUM1</i> | <i>SUM2</i> | x^2 | <i>SUM1</i> | <i>SUM2</i> |
| 23 | 0,200 | 2,269 | 0,019 | 0,393 | 2,621 | 0,082 | 4,411 | 20,13 | 0,690 |
| 30 | 0,040 | 0,851 | 0,003 | 0,041 | 0,381 | 0,009 | 10,87 | 14,27 | 0,990 |
| 35 | 0,061 | 0,862 | 0,008 | 0,116 | 0,855 | 0,027 | 23,67 | 17,02 | 1,208 |
| 40 | 0,060 | 0,989 | 0,043 | 0,046 | 0,642 | 0,012 | 3,350 | 16,37 | 0,695 |
| 45 | 0,037 | 1,790 | 0,012 | 0,078 | 1,112 | 0,093 | 2,176 | 11,98 | 0,687 |
| 50 | 0,041 | 1,014 | 0,194 | 0,573 | 1,341 | 1,311 | 6,812 | 3,871 | 0,869 |

➤ Analyse graphique

Une autre façon de valider un modèle, s'appuie sur la confrontation directe des résultats théoriques avec l'expérimentation. Cette confrontation a donné les diagrammes de parité de la figure IV.11.

Nous avons représenté les valeurs des prédictions obtenues à l'aide des modèles en fonction des valeurs des points de mesure. Nous remarquons que l'ensemble des points obtenus s'aligne autour de la première bissectrice, il existe une corrélation bien linéaire entre les résultats expérimentaux et numériques. Ce qui indique à priori que les modèles représentent bien l'expérimentation effectuée. La dispersion des points autour de la droite, est plus limitée avec le modèle de Freundlich qu'avec les autres modèles, ceci implique que la prédiction du modèle de Freundlich est plus précise. Ce résultat est en accord avec les résultats de l'analyse numérique.

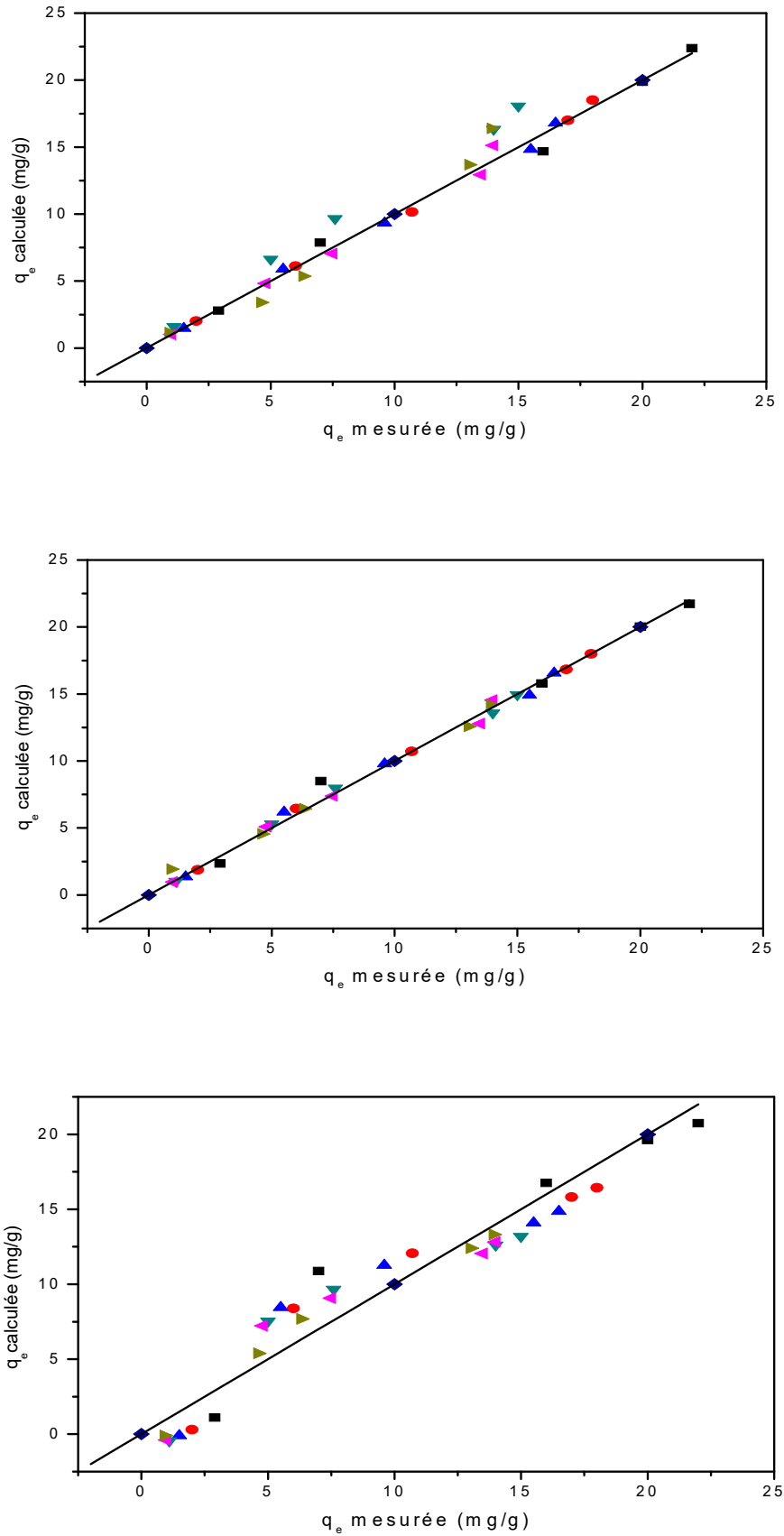


Figure IV.11 : Représentation de valeurs prédites selon Langmuir, Freundlich et Temkin

IV.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption de l'acébutolol sur la résine CG50.

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. La capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps, en faisant varier la température, le pH, la concentration de l'adsorbant ainsi que la concentration initiale du polluant. La constante de vitesse d'adsorption, les paramètres d'Elovich et la constante de diffusion intraparticulaire sont déduits à partir de modèles simples qui sont souvent applicables dans le phénomène d'adsorption.

IV.3.1 Détermination de l'ordre de la réaction

Afin de déterminer la vitesse de la réaction, nous avons testé l'ordre 1 et l'ordre 2. Pour l'ordre 1, les résultats ne sont pas présentés dans cette étude car le tracé a donné des profils non linéaires. Par contre la loi cinétique d'ordre 2 peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée de l'acébutolol dans la résine

Nous constatons que la variation de t/q_t en fonction du temps est linéaire pour les différents paramètres (figures IV.12- IV.15) ce qui signifie que la cinétique d'adsorption de l'acébutolol est du second ordre. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que la fixation de l'acébutolol sur la résine est en majeure partie imputable à la réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les pentes des droites obtenues correspondent aux capacités de fixation à l'équilibre (q_e) et les ordonnées aux origines aux vitesses initiales ($h=k_2q_e^2$), k_2 est la constante de vitesse d'adsorption. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.4.

Le calcul des constantes de vitesse d'adsorption donne des valeurs variant entre $17,77 \times 10^{-2}$ à $0,63 \times 10^{-2}$ g/mg.min respectivement pour des concentrations initiales en acébutolol allant de 1 à 20 mg/L. Les coefficients de corrélation R^2 obtenus sont compris entre 0,998 et 0,999. Nous remarquons que les constantes de vitesses diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en acébutolol, les valeurs des capacités de fixation à l'équilibre varient de 2,82 à 30,32 mg/g. Il en résulte que pour le système étudié, la capacité d'adsorption croit en fonction de l'augmentation de la concentration initiale en acébutolol.

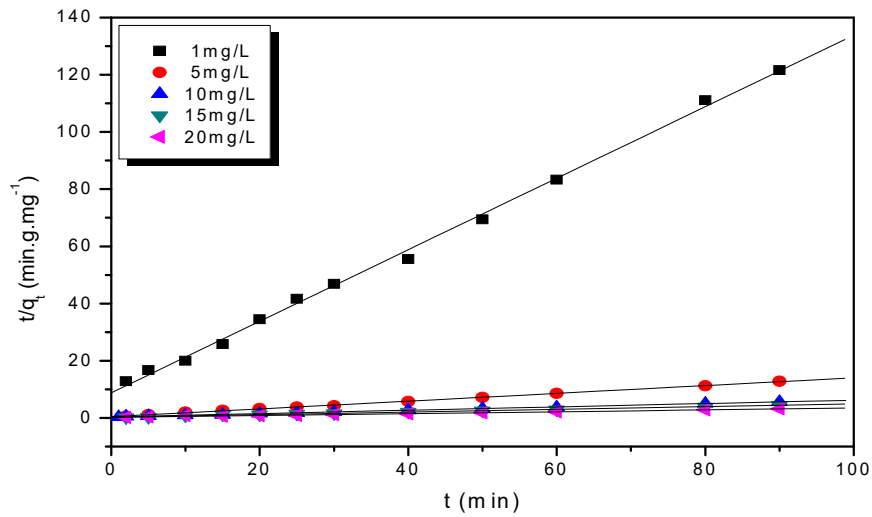


Figure IV.12 : Cinétique du second ordre pour différentes concentrations initiales en acébutolol

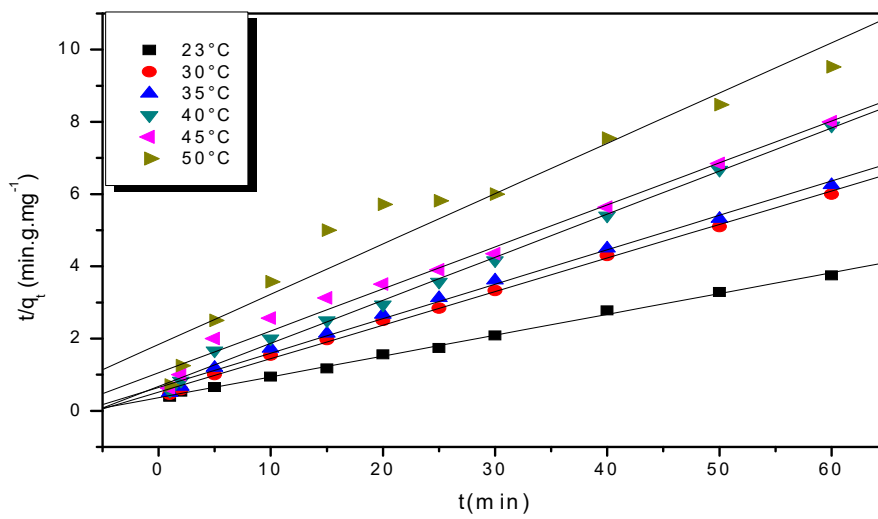


Figure IV.13 : Cinétique du second ordre à différentes températures

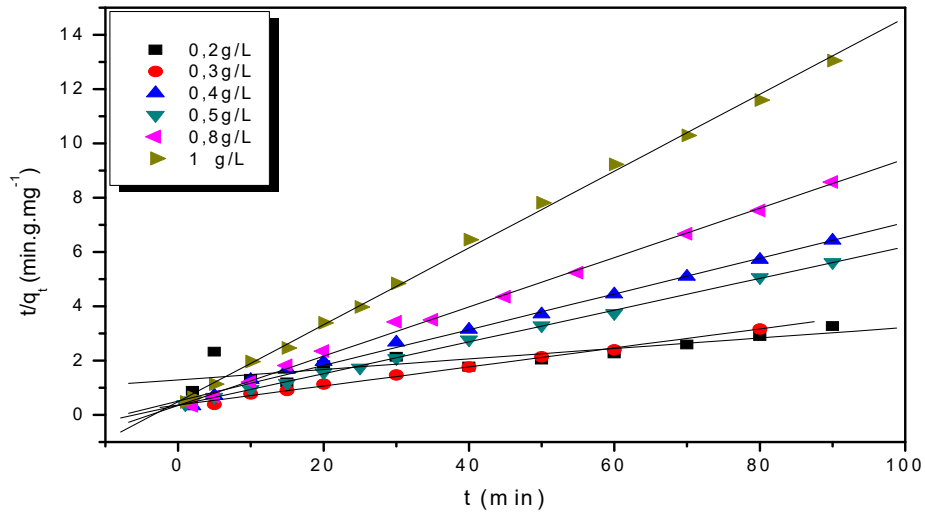


Figure IV.14 : Cinétique du second ordre à différentes concentrations en adsorbant

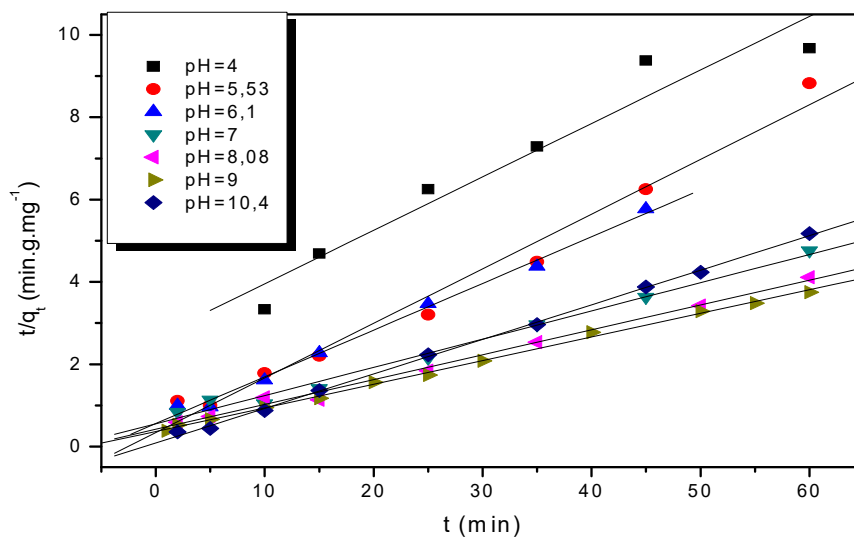


Figure IV.15 : Cinétique du second ordre à différents pH

Les résultats présentés au tableau VI.4 indiquent que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration initiale en acébutolol

Le tableau VI.4, fait apparaître aussi une diminution de la capacité de fixation de l'acébutolol quand les températures augmentent de 23 à 50°C comme il a été trouvé dans l'étude paramétrique. Les valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre q_e calculées à partir du modèle concordent avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

Tableau IV.4: Evaluation des constantes de la réaction de pseudo-second ordre en fonction des paramètres opératoires

| C_0 (mg/L) | q_e (mg/g) | $q_e(\text{exp})(\text{g/g})$ | $k_2 \cdot 10^2$ (g/mg.min) | h (mg/g.min) | R^2 |
|-----------------|--------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|
| 1 | 2,82 | 2,90 | 17,77 | 0,11 | 0,999 |
| 5 | 7,35 | 7,10 | 4,26 | 2,31 | 0,999 |
| 10 | 17,11 | 16 | 0,98 | 2,85 | 0,999 |
| 15 | 20,46 | 20,0 | 0,97 | 4,65 | 0,998 |
| 20 | 30,32 | 28 | 0,63 | 5,81 | 0,995 |
| C_{ad} (g/L.) | | | | | |
| 0,2 | 51,75 | 275 | 0,029 | 0,77 | 0,842 |
| 0,3 | 28,57 | 2566 | 0,337 | 2,76 | 0,997 |
| 0,4 | 15,20 | 14 | 0,85 | 1,97 | 0,997 |
| 0,5 | 17,11 | 16 | 0,98 | 2,85 | 0,999 |
| 0,8 | 11,01 | 105 | 2,36 | 2,94 | 0,998 |
| 1 | 7,06 | 69 | 4,17 | 2,05 | 0,999 |
| pH | | | | | |
| 4 | 7,70 | 62 | 0,63 | 0,37 | 0,970 |
| 5,53 | 7,53 | 68 | 5,1 | 2,93 | 0,990 |
| 6,1 | 7,49 | 78 | 3,18 | 1,78 | 0,997 |
| 7 | 14,6 | 126 | 0,84 | 1,79 | 0,994 |
| 8,08 | 16,55 | 146 | 0,87 | 2,38 | 0,997 |
| 9 | 17,11 | 16 | 0,98 | 2,85 | 0,999 |
| 10,4 | 11,92 | 116 | 7,88 | 11,19 | 0,999 |
| T (°C) | | | | | |
| 23 | 17,11 | 16 | 0,98 | 2,85 | 0,999 |
| 30 | 10,77 | 10 | 1,67 | 1,94 | 0,998 |
| 35 | 10,49 | 96 | 1,40 | 1,55 | 0,998 |
| 40 | 8,39 | 76 | 0,96 | 1,48 | 0,998 |
| 45 | 8,68 | 75 | 1,28 | 0,95 | 0,992 |
| 50 | 7,18 | 63 | 1,10 | 0,54 | 0,965 |

IV.3.2 Modèle d'Elovich

L'existence du groupement chimique sur la résine, nous a amené à examiner l'applicabilité d'un modèle adapté aux surfaces hétérogènes, tel que le modèle d'Elovich. La vitesse initiale d'adsorption est déterminée en traçant q_t en fonction de $\ln t$. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures IV.16 - IV.19 et rassemblés dans le tableau IV.5.

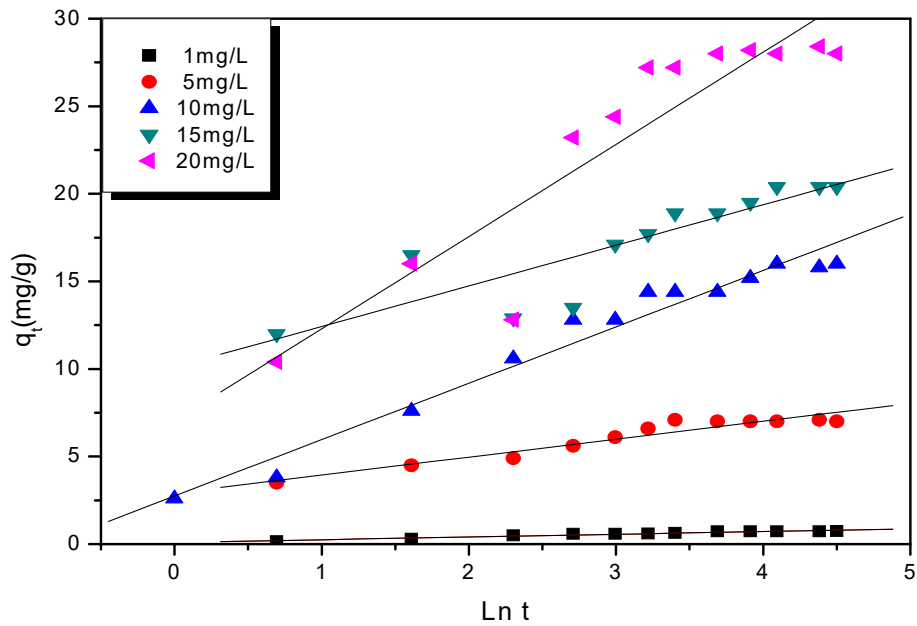


Figure IV.16: Modèle d'Elovich pour différentes concentrations initiales en acébutolol

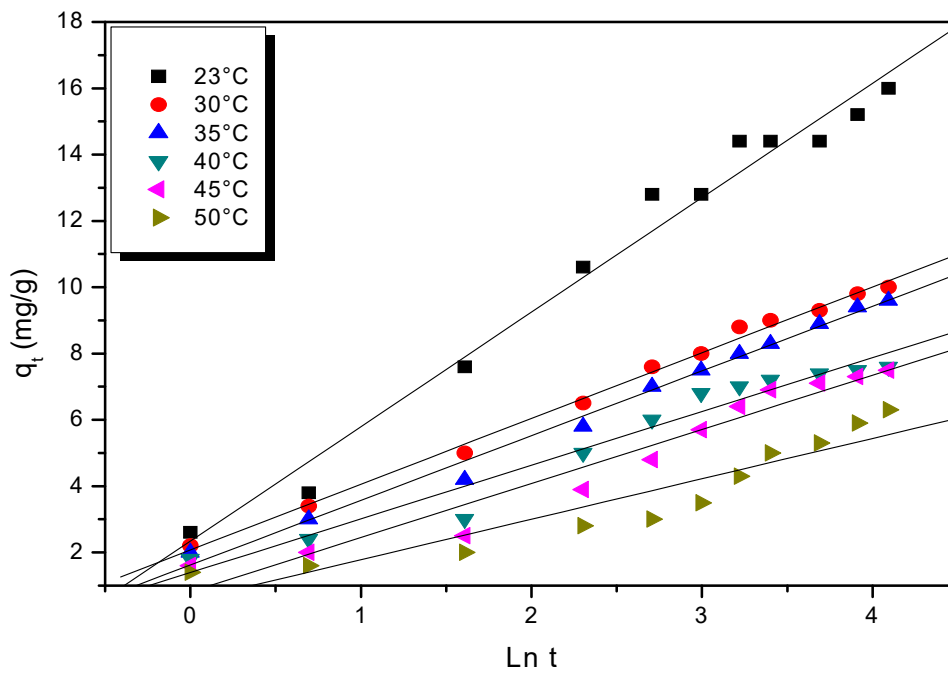


Figure IV.17: Modèle d'Elovich pour différentes températures

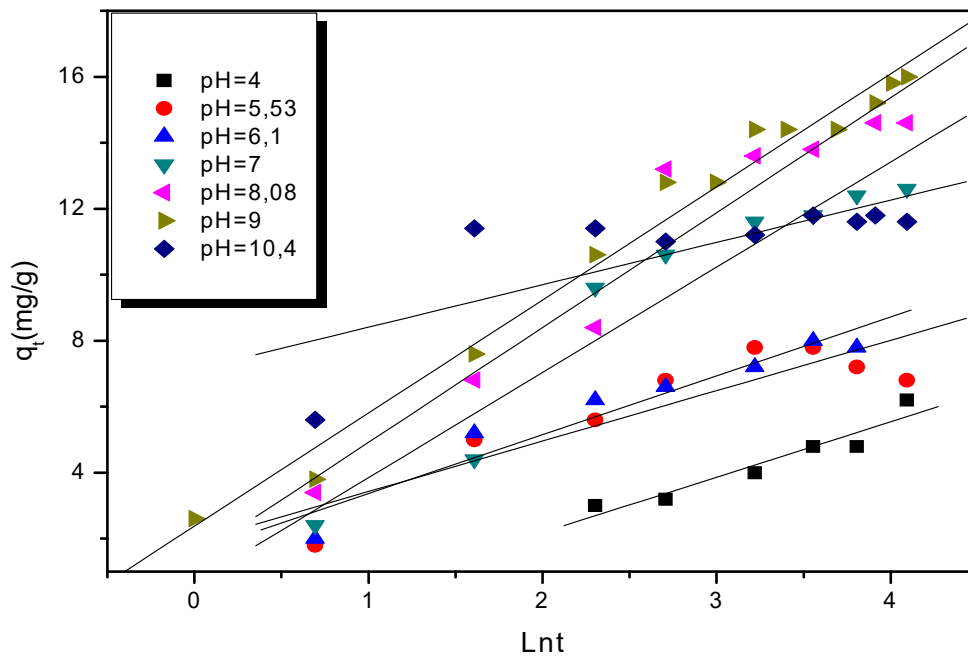


Figure IV.18: Modèle d'Elovich pour différents pH

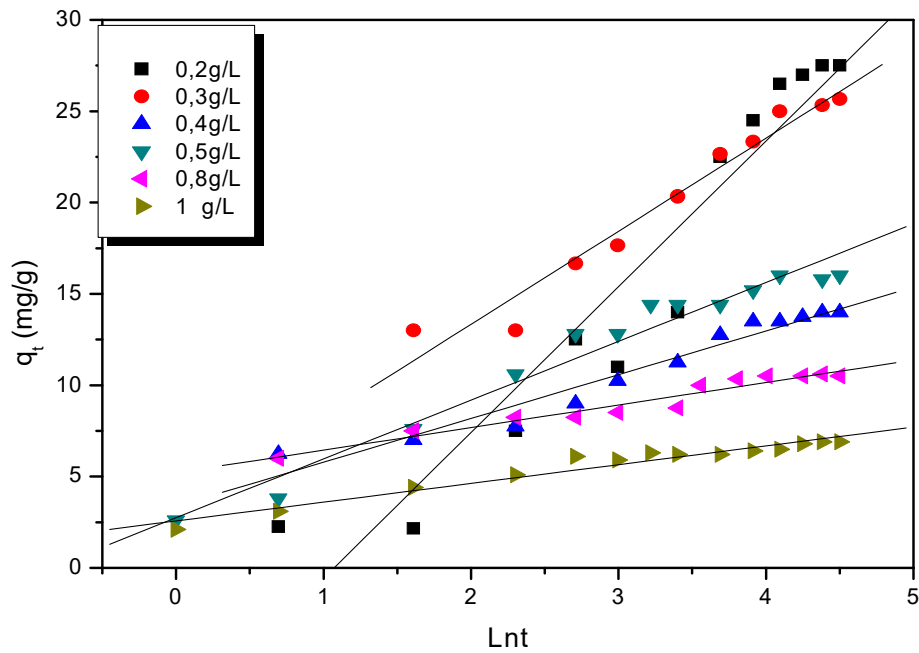


Figure VI.19: Modèle d'Elovich pour différentes concentrations en adsorbant

Pour le système étudié, les vitesses initiales (α_{EI}) et les constantes relatives à la surface de recouvrement (β_{EI}) varient en fonction des conditions opératoires. Il a été observé que les valeurs des vitesses initiales calculées selon le modèle d'Elovich sont supérieures à celles trouvées par le modèle du pseudo second ordre obtenues précédemment.

Les valeurs différentes des vitesses initiales calculées selon les deux modèles laissent supposer la présence d'un autre phénomène autre que la réaction chimique. Il s'en suit que cette dernière n'est pas l'étape déterminante de l'adsorption de l'acébutolol sur la résine. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier un autre phénomène tel que la diffusion.

Tableau IV.5: Evaluation des constantes du modèle d'Elovich en fonction des paramètres opératoires

| C_0 (mg/L) | β_{EL} (g/mg) | α_{EL} (mg/g min) | R^2 |
|--------------------|---------------------|--------------------------|-------|
| 1 | 1,418 | 0,285 | 0,972 |
| 5 | 0,975 | 17,53 | 0,959 |
| 10 | 0,289 | 6,798 | 0,983 |
| 15 | 0,437 | 18,61 | 0,875 |
| 20 | 0,190 | 20,27 | 0,917 |
| C_{ad} (g/L.) | | | |
| 0,2 | 0,125 | 2,911 | 0,956 |
| 0,3 | 0,196 | 5,792 | 0,979 |
| 0,4 | 0,417 | 13,92 | 0,974 |
| 0,5 | 0,289 | 6,798 | 0,989 |
| 0,8 | 0,810 | 35,52 | 0,971 |
| 1 | 0,971 | 31,99 | 0,975 |
| pH | | | |
| 4 | 0,595 | 0,583 | 0,956 |
| 5,53 | 0,654 | 6,567 | 0,823 |
| 6,1 | 0,560 | 3,854 | 0,963 |
| 7 | 0,313 | 0,802 | 0,959 |
| 8,08 | 0,287 | 2,158 | 0,963 |
| 9 | 0,289 | 6,798 | 0,989 |
| 10,4 | 0,778 | 1,823 | 0,753 |
| T (°C) | | | |
| 23 | 0,289 | 6,798 | 0,989 |
| 30 | 0,505 | 5,888 | 0,998 |
| 35 | 0,513 | 3,718 | 0,995 |
| 40 | 0,617 | 3,278 | 0,979 |
| 45 | 0,613 | 1,356 | 0,973 |
| 50 | 0,831 | 0,891 | 0,937 |

IV.3.3. Application des modèles de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra particulaire est décrite par le modèle de Weber et Morris (1963) [22]. Ce modèle consiste à tracer la capacité de fixation q_t en fonction de la racine carrée du temps et permet de calculer la constante de vitesse de diffusion. Les travaux antérieurs ont montré que le tracé de q_t en fonction de racine carrée du temps présente une multi linéarité [29].

Dans cette étude, l'évolution de la capacité de fixation de l'acébutolol sur la résine pour différentes températures a été présentée comme un exemple (Figure IV.20). Le reste des figures est donné en annexe 1 (figures 1-3).

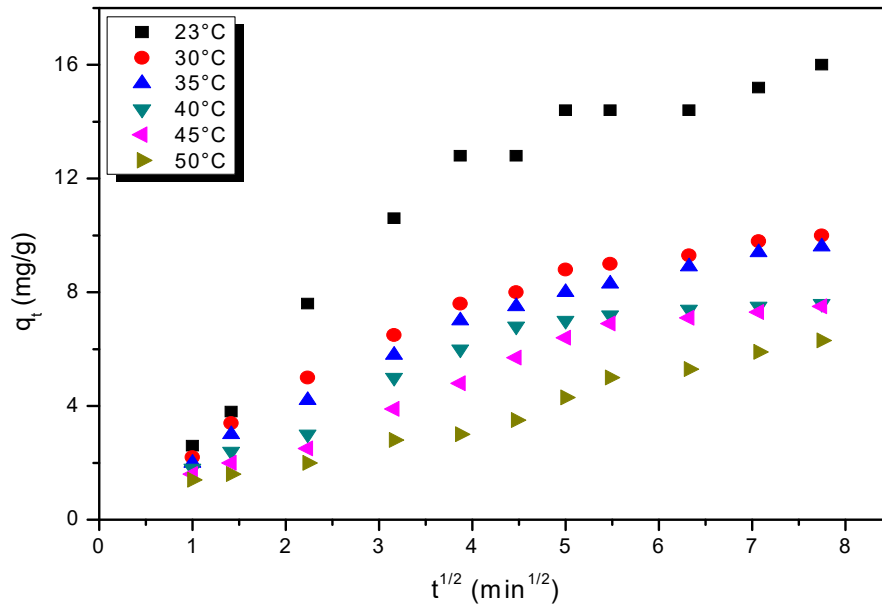


Figure IV.20 : Evolution de la capacité d'adsorption à différentes températures

Pour tous les cas étudiés, nous observons deux phases distinctes. Le profil linéaire de la première partie permet d'évaluer la constante de diffusion intra particulaire (K_i). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.6 (et représentés par les figures 4-7 données en Annexe 1)

Les tracés de ces profils linéaires ne passent pas par l'origine. L'ordonnée à l'origine est due à la présence d'une résistance de transfert de matière externe [30]. Les constantes de vitesse de diffusion ont été évaluées afin de déterminer l'étape prédominante du procédé. Il a été observé d'après le tableau IV.6 que les constantes de vitesse de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale en acébutolol. En effet pour des concentrations initiales comprises entre 1 et 20 mg/L en acébutolol, les valeurs de K_i varient de 0,12 à 4,62 $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$. Nous remarquons que pour tous les systèmes étudiés (tableau IV.5), les constantes de vitesse de diffusion diminuent quand la température varie de 23°C à 50°C. Ce qui n'est pas étonnant car nous avons vu précédemment dans l'étude paramétrique et l'étude

de l'équilibre d'adsorption que la température a un effet négatif sur l'adsorption, ce qui a pour conséquence donc, une diminution de la diffusion du polluant dans l'adsorbant.

Tableau IV.6 : Les paramètres du modèle Weber-Moris en fonction des conditions opératoires

| C_0 (mg/L) | k_{ink} (mg.g ⁻¹ .min ^{0,5}) | L (mg/.g) | R ² |
|-----------------|-----------------------------------------------------|-----------|----------------|
| 1 | 0,12 | 0,022 | 0,952 |
| 5 | 0,82 | 2,427 | 0,993 |
| 10 | 2,99 | 0,182 | 0,983 |
| 15 | 3,13 | 5,12 | 0,637 |
| 20 | 4,62 | 3,45 | 0,918 |
| C_{ad} (g/.L) | | | |
| 0,2 | 3,63 | 3,94 | 0,929 |
| 03 | 2,31 | 7,13 | 0,914 |
| 04 | 1,27 | 4,20 | 0,978 |
| 05 | 2,99 | 0,18 | 0,983 |
| 08 | 0,76 | 5,39 | 0,914 |
| 1 | 1,01 | 1,65 | 0,962 |
| Ph | | | |
| 4 | 0,55 | 1,15 | 0,979 |
| 5,53 | 1,54 | 0,54 | 0,946 |
| 6,1 | 1,32 | 1,29 | 0,896 |
| 7 | 2,76 | 0,95 | 0,949 |
| 8,08 | 2,98 | 0,29 | 0,961 |
| 9 | 2,99 | 0,18 | 0,983 |
| 10,4 | 1,19 | 6,36 | 0,659 |
| T (°C) | | | |
| 23 | 2,99 | 0,18 | 0,983 |
| 30 | 1,63 | 1,08 | 0,990 |
| 35 | 1,51 | 0,78 | 0,994 |
| 40 | 1,39 | 0,34 | 0,991 |
| 45 | 1,22 | 0,15 | 0,994 |
| 50 | 0,68 | 0,60 | 0,985 |

VI.4 Evaluation des paramètres thermodynamiques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des paramètres thermodynamiques tels que :

L'enthalpie libre (ΔG°), la chaleur d'adsorption (ΔH°) et l'entropie (ΔS°). Ces paramètres peuvent être estimés en utilisant la constante d'équilibre qui peut être assimilée dans le cas de

la réaction d'adsorption au coefficient de distribution K_d du soluté entre les deux phases solides (adsorbant) et liquide (solution). Elle est déterminée par la relation suivante :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{IV.5})$$

Avec C_0 , la concentration initiale de l'ion métallique (mg/L) ;

C_e , la concentration de l'ion métallique dans la solution à l'équilibre (mg/L).

La variation de l'enthalpie libre standard est :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV.6})$$

Elle se rattache à la constante d'équilibre (coefficient de distribution) K_d par la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{IV.7})$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température (K).

ΔH° et ΔS° sont obtenues en traçant la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure IV.21).

Tableau IV.7 : Paramètres thermodynamiques.

| | | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T (K) | 296 | 303 | 308 | 313 | 318 | 323 |
| ΔG° (kJ/mol) | -1,386 | -1,578 | -1,715 | -1,851 | -1,988 | -2,185 |
| ΔH° (kJ/mol) | 6,715 | | | | | |
| ΔS° (J/mol) | 27,37 | | | | | |
| R^2 | 0,996 | | | | | |

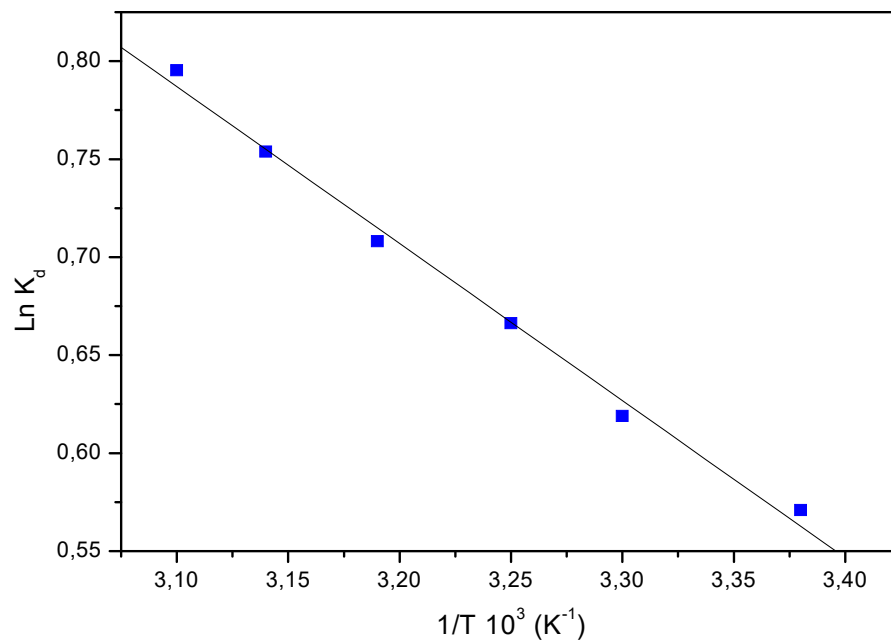


Figure IV.21 : Variation de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$

Les valeurs négatives de ΔG° (Tableau IV.6) montrent que l'adsorption de l'acébutolol sur la résine CG50 est spontanée. Nous notons aussi que la variation de l'énergie libre augmente en fonction de la température. Généralement, dans le cas d'une physisorption, les valeurs de la variation de l'énergie libre standard se situent entre -20 et 0 KJ/ mol, alors que pour une chimisorption, elles sont comprises entre -80 to -400 KJ/mol; l'adsorption de l'acébutolol sur la résine peut être donc, considérée comme une physisorption. De plus, les valeurs positives de ΔS° traduisent l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption, et par conséquent, l'affinité de la résine envers la molécule médicamenteuse [31].

1- Modèle de la diffusion intra particulaire

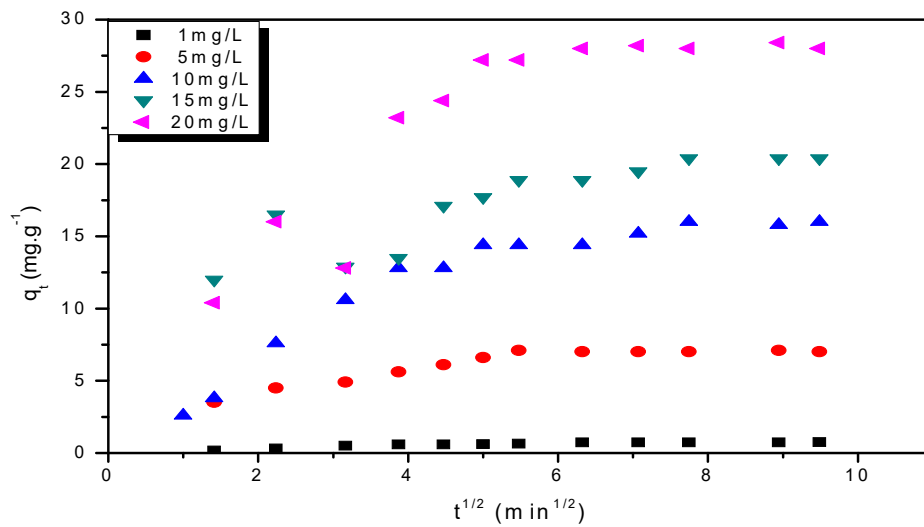


Figure 1 : Evolution de la capacité d'adsorption à différentes concentrations en acébutolol

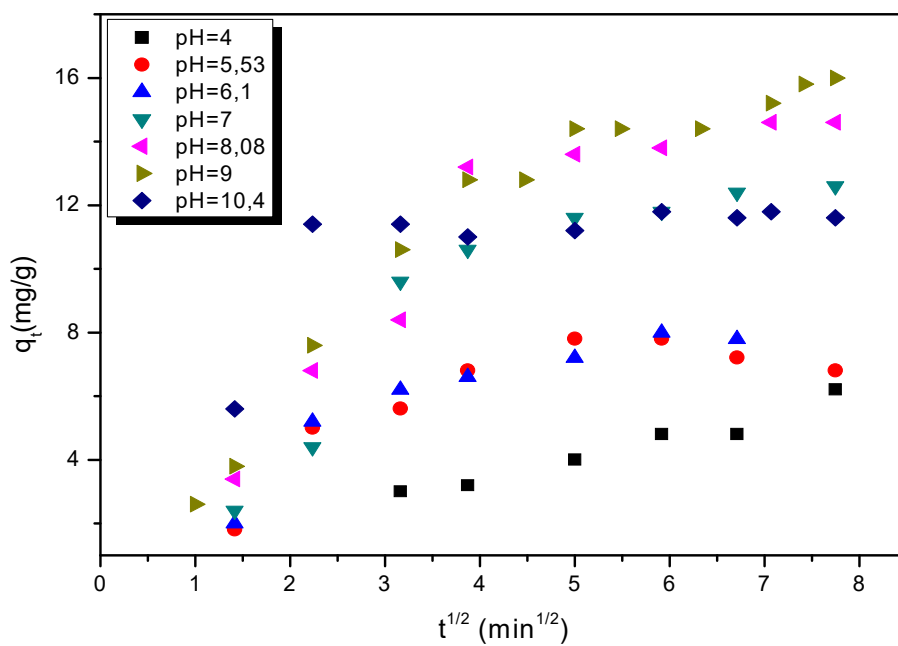


Figure 2 : Evolution de la capacité d'adsorption à différents pH

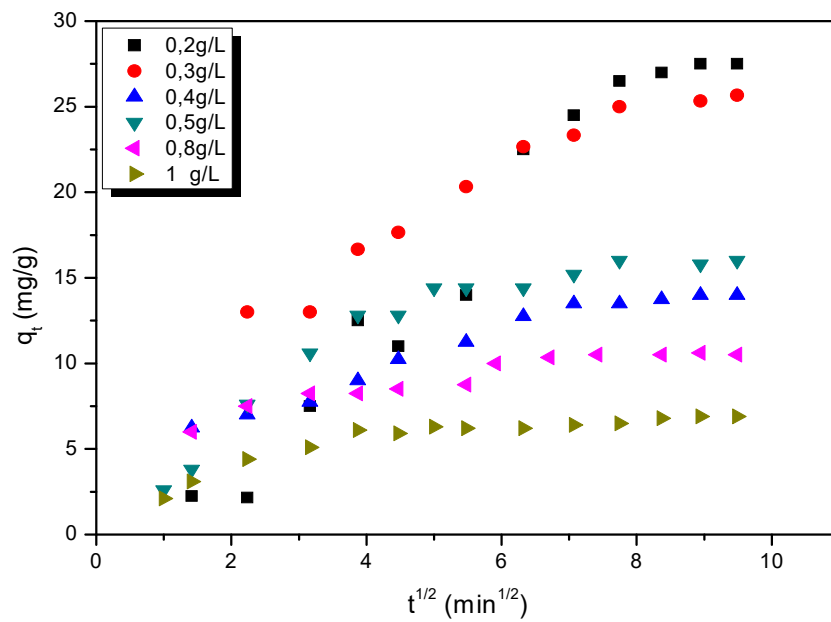


Figure .3 : Evolution de la capacité d'adsorption à différentes concentrations en adsorbant

2-Application du modèle simplifié de la diffusion intra particulaire

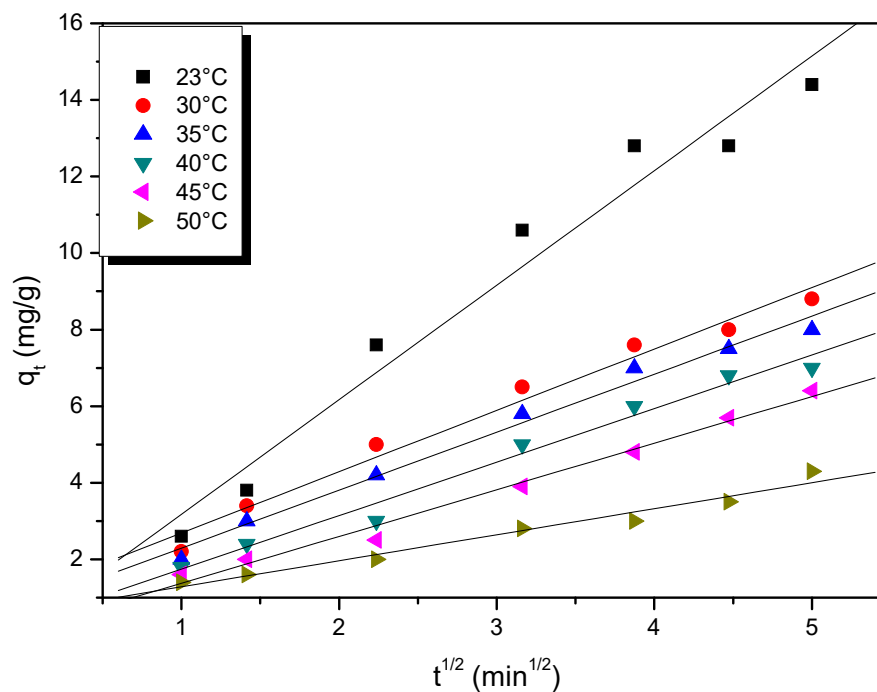


Figure 4 : Application du modèle simplifié diffusion intraparticulaire à différentes températures

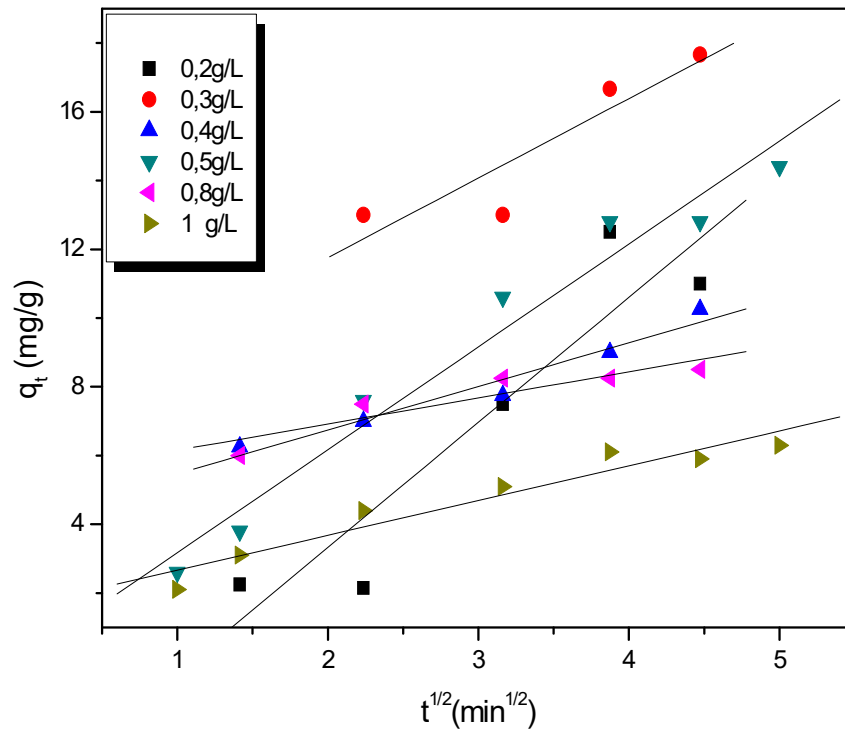


Figure 5 : Application du modèle simplifié diffusion intraparticulaire à différentes concentrations en adsorbant

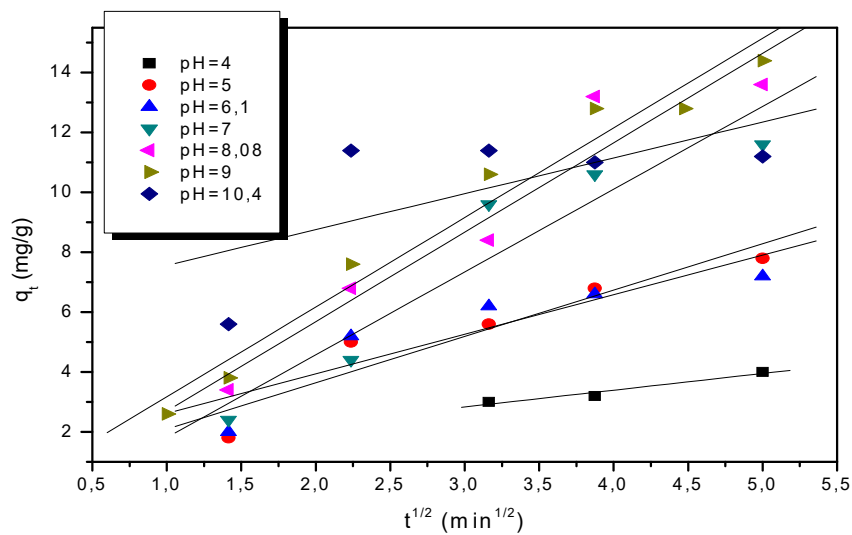


Figure 6 : Application du modèle simplifié diffusion intraparticulaire à différents pH

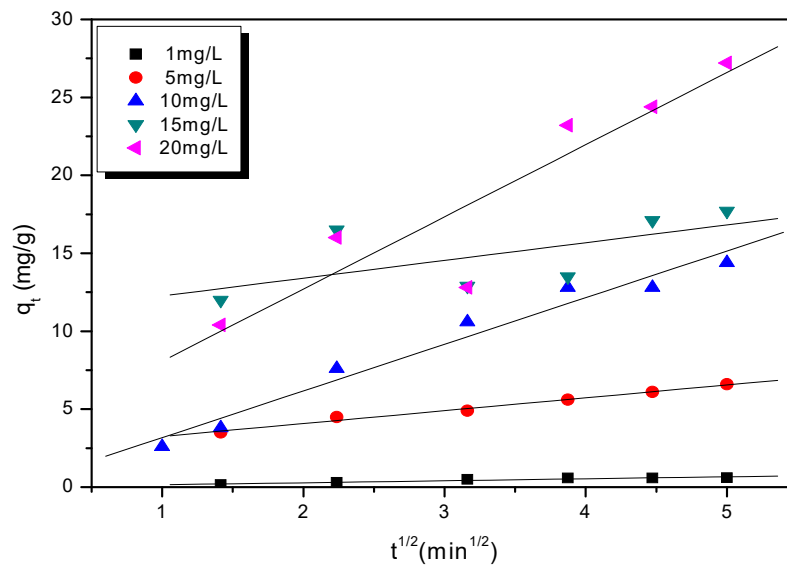


Figure 7 : Application du modèle simplifié diffusion intraparticulaire à différentes concentrations initiales en acébutolol

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Kim S., Cho J., Kim In S., Vanderford B. J., Snyder S.A.. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41 (2007) 1013 – 1021.
- [2] Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R. and Fanelli, R.. A strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 1241-1248.
- [3] Kummerer K.. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45, (2001) 957-969.
- [4] Reddersen, K., Heberer, T., Dunnbier, U.. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*, 49 (2002) 539-544.
- [5] Holbrook R.D., Love N.G., Novak J.T.. Sorption of 17 β estradiol and 17 α -ethinylestradiol by colloidal organic carbon derived from biological wastewater treatment systems. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3322–3329.
- [6] Ognier S., Wisniewski C., Grasmick A. Characterisation and modelling of fouling in membrane bioreactors. *Desalination*, 146, (2002) 141-147.
- [7] Quintana Jose Benito, Weiss Stefan, Reemtsma Thorsten. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* 39 (2005) 2654-1664.
- [8] Castiglione S., Bagnati R., Fanelli R., Pomati F., Calamari D., Zuccato E.. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.* 40,(2006) 357-363.
- [9] Carballa M., Fink G., Omil F., Lema J.M., Ternes T.. Determination of solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water research.* (2007).
- [10] Chen J., Huang X., Lee D.. Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry* (2008) 451-456.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [11] Xiaowei. L, Tuqiao. Z, Yongchao. Z, Lei. F, Yu. S, Degradation of atenolol by UV/peroxymonosulfate: Kinetics, effect of operational parameters and mechanism, *Chemosphere* 93 (2013) 2717–2724.
- [12] Manuela. B, Tobias , Karsten. N, Jesús, Carlos. A ,Fate of b-blockers in aquifer material under nitrate reducing conditions:Batch experiments *Chemosphere* 89 (2012) 1272–1277.
- [13] Vesna. R, Nevenka. R, Aleksandra. D, Aline. A, The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin, *Microporous and Mesoporous Materials* 166 (2013) 185–194.
- [14] Jones, O. A., Voulvoulis, N. & Lester, J. N.. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res* 36, (2002) 5013-5022
- [15] Chitour. C. E, *Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, 2^{ème} édition augmentée, tome 2(2004), Alger.*
- [16]Calvet. R, Terce. N, Arvieu. J. C, *Argon* 31 (1980) 239-257.
- [17] Stumm. W, Morgan. J.J, *Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J, Wiley& Sons* (1981).
- [18] Ayranci. E, Duman. O, Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, *Journal of Hazardous Materials*, 124 (2005) 125-132.
- [19]Mall. I.D, Srivastava. V.C, Agarwal. N.K, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210–223.
- [20] Ho. Y. S, Review of second order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 681-689.
- [21] Chien. S. H, Clayton. W. R, Application of Elovich equation to the kinetic of phosphate release and sorption in soil. *J. Am. Soil. Sci. Soc*, 44(1980) 265-268.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [22] Weber. W. J, Morris. W. E, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, J. Sanit. Eng. Div. Proc. Annual Soc. Civil Eng. 89 (1963) 31.
- [23] Sun. L, Meunier. F, Baron. G, Adsorption : Process and application. Technique de l'ingénieur, J2731, Paris (2005).
- [24] Maria. P, Michela. S, Girolamo. D, Raffaella. B, Solid phase extraction of copper(II) by fixed bed procedure on cation exchange complexing resins. Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 1208–1218.
- [25] Ofama. A. E, Ho. Y. S, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by malm kernel fibre as sorbent. Dye and Pigments, 74 (2007) 60-66.
- [26] Barka. N, Assabane. A, Nounah. A, Laanab. L, Ait Ichou. Y, Removal textile dyes from aqueous solution by natural phosphate as new adsorbent. Desalination (2008).
- [27] Akkaya. G, Ozer . A, Adsorption of acid red 274 on *Dicranella varia* : Determination of equilibrium and kinetic model parameters. Process Biochemistry, 40(11). (2005) 3550-3568
- [28] Ho. Y. S, Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods, Polish. J. Environ 15 (2006) 81-86.
- [29] Srihari. V, Das. A, The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons, Desalination 225 (2008) 220-234.
- [30] Walker. G. M, Hansen. J. A, Allen. S. J, Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomite sorbents. Water Research, 37 (2003) 2081-2089.
- [31] Yonghui. L, Xingbing. H, Guomin. H, Qijian. T, Wenyong. H, Removal of crystal violet from aqueous solution using powdered mycelia biomass of *Ceriporia lacerate* P2, Journal of Environmental Sciences, 23(12) (2011) 2055-2062.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis d'explorer la résine dans l'élimination de l'acébutolol.

L'étude cinétique a montré la rapidité du processus d'élimination de l'acébutolol. Un temps d'équilibre de 60minutes a été noté.

L'étude paramétrique de l'adsorption de l'acébutolol par la résine CG50 a permis de mettre en évidence la dépendance de sa capacité des paramètres opératoires (pH, concentration initiale de l'acébutolol, concentration de l'adsorbant et température).

En effet, l'étude de l'influence du pH initial du milieu sur l'adsorption de l'acébutolol indique que les meilleurs rendements d'élimination ont été obtenus à pH 9 avec un rendement d'élimination de 80%.

Par ailleurs, nous notons que la fixation de la molécule médicamenteuse est favorisée à une température de 23°C.

L'analyse de l'équilibre d'adsorption de l'acébutolol par la résine a révélé que les deux modèles de Langmuir et Freundlich décrivent adéquatement l'adsorption, cependant le modèle de Freundlich est le modèle le plus représentatif.

- L'application de modèles cinétiques, nous a permis de montrer que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2. Cette conclusion est basée sur les coefficients de corrélation élevés et la concordance des valeurs des capacités d'adsorption calculées à partir du modèle du second ordre avec celles déterminées expérimentalement pour la plupart des expériences effectuées.

L'analyse thermodynamique montre que la fixation de l'acébutolol est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$). Elle a révélé également une intensification du désordre à l'interface solide-liquide durant l'adsorption ($\Delta S^\circ > 0$).