République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés pharmaceutique

Thème

Valorisation des biomatériaux pour l'élimination des rejets pharmaceutiques

Proposé et dirigé par :

- Dr. YOUS Radhia
- Dr. ADOUCHE Kheira

Présentés par :

-ADMANE abdelmalek
- CHOUIDIDA Walid

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement

*Nous tiendrons tous d'abord à remercier en premier lieu **ALLAH**, le tous puissant de nous avoir donné autant de volonté, de courage de patience pour effectuer ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos promoteurs Dr.**YOUSRadhia** et **ADDOUCHE Kheira**, pour la confiance qu'elles nous ont apporté tout au long de cette année, pour leurres conseils, leurres connaissances et toutes les discussions scientifiques ou autres que nous avons partagées.*

Nous remercions également l'ensemble des membres de jury qui ont accepté de juger ce travail. Pr. CHERIFI Hakima et Dr. KHALLADI Razika.

*Un grand merci pour le directeur de laboratoire à **l'université de yahia farés** et le chef de département.*

Nous tenons à remercier tous ceux qui ont pris part à l'élaboration de ce travail de recherche scientifique.

Dédicaces

Avec tout respect et amour je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

Aux plus belles et merveilleuses sœurs

A mes chers frères

A tous mes amis Moumen Zinou ; Hamza Abdalah

. Nadji Yasser Mousseb et H3.92

Et surtout à mon copainqu'il était toujours avec moi,

me soutient et m'encouragé durant ces années d'études

Bilel

Amon binôme Abdelmalek ; merci pour tous les beaux

moments que nous avons passé ensemble.

A mes collègues Fadia et Ikram qui n'ont jamais

cessé de me soutenir.

Walid

Dédicaces

Avec tout respect et amour je dédié ce modeste travail

A mes chers parents

Aux plus belles et merveilleuses sœurs

A mes chers frères

A tous mes amis Adem Abderhman Tyeb ; Hamza et Abdrezek Yasser

Et surtout à mon copain qu'il était toujours avec moi, me soutient et m'encouragé durant ces années d'études Bilel

A mon binôme Walid ; merci pour tous les beaux moments que nous avons passé ensemble

A mes collegues Ikram et Fadia qui n'ont jamais cessé de me soutenir.

Abdelmalek

الملخص

في هذه الدراسة، نحن مهتمون بالتخلص (الإيبوبروفين) ، وهو مركب موجود في النفايات الصيدلانية نتخلص منه عن طريق الامتزاز على كتلة حيوية ناتجة عن الصناعة. هذه الكتلة الحيوية هي نفايات صناعية مهجورة في الطبيعة، وتستخدم كسماد في الزراعة.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو البحث عن ظروف التلامس المثلى لهذه النفايات على الكتلة الحيوية، أي وقت التلامس وتركيز المادة الممتزة وتركيز المادة الماصة ودرجة الحرارة. الحد الأقصى للكمية الممتصة تجريبياً حوالي 40.46 مجم / جم بعد وقت تلامس يقارب3 ساعات.

النتائج المتحصل عليها للنماذج الحركية حيث مثل نموذج الدرجة الثانية النظام المدروس بشكل أفضل. بالإضافة إلى ذلك، تُظهر دراسة إيسوثرم أن نموذج Freundlich يصف النتائج التي تم العثور عليها بشكل أفضل.

الكلمات المفتاحية : ايبوبرفين . الامتزاز، الكتلة الحيوية، المخلفات الصيدلانية، النمذجة.

Résumé :

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'élimination de (l'ibuprofène), un composé présent dans les déchets pharmaceutiques que nous éliminons par adsorption sur une biomasse issue de l'industrie. Cette biomasse est un rejet industriel abandonné dans la nature, et utilisé comme engrais dans l'agriculture.

L'objectif principal visé par ce travail est de chercher les conditions optimales de contactes de ces rejets sur la biomasse à savoir le temps de contact, la concentration de l'adsorbat, la concentration de l'adsorbant et la température. La quantité maximale adsorbées expérimentalement est d'ordre40.46 mg/g après un temps de contact 3heures.

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique où le modèle pseudo-second ordre représente au mieux le système étudié .De plus, une étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich d'écrit mieux les résultats trouvés.

Mots clés : l'ibuprofène, adsorption, biomasse, effluents pharmaceutiques, modélisation,

Abstract

In this study, we are interested in the elimination of (ibuprofen), a compound present in pharmaceutical waste that we dispose of by adsorption on a biomass resulting from the industry. This biomass is an industrial waste abandoned in nature, and used as fertilizer in agriculture.

The main objective of this work is to seek the optimal contact conditions for these discharges on the biomass, namely the contact time, the concentration of the adsorbate, the concentration of the adsorbent and the temperature. The maximum quantity adsorbed experimentally is around 40.46 mg/g after a contact time of approximately 3 hours.

The results obtained are subjected to kinetic modeling where the pseudo-second order model best represents the studied system. In addition, a study of the adsorption isotherms shows that the Freundlich model better describes the results found.

Keywords: ibuprofen, adsorption, biomass, pharmaceutical effluents, modeling.

Sommaire

Liste des abréviations : I

Liste des tableaux ..... I**Error! Bookmark not defined.**

Liste des figures ..... **Error! Bookmark not defined.**

Introduction Générale: 2

Chapitra I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques 6

I.1. Généralité sur les rejets pharmaceutiques 6

I.2. Voies d'émission des produits pharmaceutiques qui pénètrent dans l'environnement : 7

I.3.Surveillancedesrésidusdesproduitspharmaceutiques dansl'environnement : 9

I.4. Impact environnementale 9

I.5. État actuel des connaissances sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable : 10

I.6. Substances suspectées d'être à l'origine de l'écotoxicité des effluents liquides pharmaceutiques 10

I.6.1. Les anticancéreux : 10

I.6.2. Les antibiotiques 11

I.6.3. Les hormones 11

I.6.4. Les β-bloquants 12

I.6.5. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) 12

I.7. Ibuprofène 13

I.7.1. Définition 13

I.7.2. Présence dans l'environnement 13

I.7.3. Toxicité pour les organismes vivants 14

I.7.4. Les méthodes de traitement pour l'élimination des produits pharmaceutiques 15

Chapitre II : Phénomène d'adsorption 18

Introduction 18

II.1. Définition de l'adsorption 18

II.2. Types d'adsorption 19

II.2.1. L'adsorption physique « physisorption » 19

II.2.2. L'adsorption chimique « chimisorption » 19

II.3. Mécanisme d'adsorption 20

II.4.Isotherme d'adsorption 21

II.4.1.Le modèle de Freundlich 21

II.4.2. Le modèle de Langmuir 22

II.4.3. Classification des isothermes 22

II.5. Cinétique d'adsorption 23
II.5.1. Modèle de Lagergren (pseudo-premier-ordre) 24
II.5.2. Modèle de Ho et McKay (modèle pseudo-second-ordre) 24
II.6. Facteurs influençant l'adsorption 24
II.7. Les adsorbants 25
II.7.1 Les charbons actifs 25
II.7.2 Les zéolithes 25
II.7.3 Les argiles activées 26
II.7.4 Les alumines activées 26
II.7.5 Les gels de silice 26
II.8. Les Biomasse 26
II.8.1. Définition 26
II.8.2. Origine (sources) de la biomasse 26
II.8.3. Utilisation de la biomasse 27
II.8.4. Avantage de la biomasse 28
II.8.5. Contraintes liées à l'utilisation de la biomasse 28
II.8.6. Quelques exemples de biomasse issue de déchets industriels et ménagersLipides 29
Conclusion 29
Chapitre III : Matériels et méthodes 31
Introduction 31
III.1 Matériels et produits utilisés 31
III.1.1 Produits utilisés 31
III.1.2 Matériel et appareillage 31
III.2 Caractérisation du matériau 32
III.3 Méthode d'analyse 34
III.3.1 Analyse par spectrophotométrie UV-VISIBLE 34
III.3.2 Analyse par Infrarouge IR 36
III.4 Etude paramétrique 37
Chapitre IV : résultats et discutions 39
Introduction 40
IV.1 Courbe d'étalonnage 40
IV.2 Caractérisation de la biomasse utilisée 41
IV.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) 41
IV.2.2 Détermination de point de charge nulle (pHZéro) 43
IV.2.3 Caractérisation physico chimique de la biomasse 44

IV.3 Etude paramétrique de l'adsorption 44
IV.3.1 Effet de la concentration de l'adsorbat (ibuprofène) 44
IV.3.2 Effet de la concentration de l'adsorbant (la biomasse) 45
IV.3.3 Effet de la température 45
IV.4.Etude de la cinétique d'adsorption.....46
IV.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....47
IV.5.1 Modèle du pseudo-premier ordre 47
IV.5.2 Modèle du pseudo second ordre.....48
IV.6 Isotherme d'adsorption.....49
IV.6.1 Modèle de Langmuir 50
IV.6.2 Modèle de Freundlich 50
IV- 7 Etude comparative avec des travaux ultérieurs 52
Conclusion.....52
Conclusion générale.....54
Référence bibliographique 55

Liste des abréviations :

GC-MS/MS : *Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.*

STEP : Station d'Epuration

AINS : Anti Inflammatoires Non Stéroïdiens

CL : Concentration létale causant la mortalité de 50 % des individus testés

CMEO : Concentration minimale avec effet observé

pKa : Constante de dissociation acide-base

IR : infrarouge.

IRTF : spectres infrarouges par transformée de Fourier.

UV : Ultra-violet.

ABS : absorbance.

λ: Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

Ph : potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.

C_0 : concentration initiale d'adsorbat (mg/l).

C_A : concentration initiale d'adsorbant (g/l).

C_E : concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

Qe : quantité absorbée par unité de masse en équilibre.

E : le rendement (%).

R_2 : Coefficient de détermination.

K : coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

t : le temps (min).

T : température (°C).

% : pourcentag

Liste des tableaux

l'adresse	Page
Tableau I-1 : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement	12
Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques et structures de l'ibuprofène	14
Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	20
Tableau IV.1 : la valeur λmax de l'adsorbat.	40
Tableaux IV-2 : résultats des spectres IR avant et après l'adsorption.	43
Tableau IV-3 : résultats de caractérisation physico-chimiques d'adsorbant	44
Tableau IV-4 : Constantes cinétique du modèle pseudo premier et second ordre	49
Tableau IV.5: Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse	52
Tableau IV. 6:Résultats des travaux antérieurs sur l'élimination IBP sur différents types d'adsorbants.	52

Liste des figures

Figure I.1 : voies d'émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l'environnement	8
Figure I.2 : Les produits pharmaceutiques sont trouvés dans les eaux de surface du monde entier	9
Figure I.3 : Formule chimique de la molécule de l'ibuprofène	13
Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	18
Figure . II.2 : schéma de l'adsorption physique	19
Figure. II.3.Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	21
Figure III-1 : UV-Visible	35
Figure III-2 : La solution mère	35
Figure III-3 : pic de l'absorption maximale	35
Figure III-4 : les solutions diluées	36
Figure III-5 : infra rouge de type (SHIMADZU. FTIR-8400)	37
Figure III-6 : les étapes de la préparation de biomasse	38
Figure IV-1 : courbe d'étalonnage de l'ibuprofène	40
Figure IV-2 : spectre IR de biomasse avant l'adsorption.	42

Figue IV-3 : spectre IR après l'adsorption.	42
Figure IV.4:Représentation de la courbe pHZero	44
Figure IV-5 : l'effet de la concentration initiale sur la biomasse. CA=2g/L, T= 20°C	45
Figure IV-6 : l'effet de la concentration en biomasse sur la quantité et le taux d'élimination d'ibuprofène.C0 = 100 mg/L, T= 20°C	45
Figure IV-7 : Effet de la température sur l'adsorption de l'ibuprofène par la biomasse, C0= 100 mg/l, CA= 2g/l	46
Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse	47
Figure IV.9 : modèle cinétique du pseudo-premier ordre	48
Figure IV.10 : modèle cinétique du pseudo-premier ordre	48
Figure IV-11 : Isotherme d'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse utilisé, CA=2 g/l	50
Figure IV-12 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Langmuir.	51
Figure IV.13 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Freundlich.	51

Introduction Générale

Introduction Générale:

L'eau est considérée comme un patrimoine commun à toute l'humanité, et l'Homme, est dépendant de l'eau et des milieux aquatiques à la fois pour son alimentation et ses autres activités. L'augmentation des activités génératrices de pollution et la diversification des sources de contamination (secteur agricole, industrie, urbanisation, transports…) ont augmenté les pressions s'exerçant sur les milieux aquatiques, et accentué les problèmes de disponibilité et de qualité générale de l'eau [1]. La pollution de l'eau constitue un des problèmes environnementaux les plus sérieux car ce dernier est une ressource vitale pour tous les êtres vivants. De nombreuses activités humaines rejetant des eaux souillées dans la nature, puisque l'eau ne cesse jamais de circuler, elle transporte autour de la planète les polluants dont elle se charge que ce soit des pesticides, des bactéries ou des métaux lourds **[2]**.

Des molécules pharmaceutiques ont été détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80, mais ce n'est que récemment que des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux. Ceci a eu pour conséquence un intérêt plus accru pour le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement et la santé de ces produits. [3,4]

Les composés pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement proviennent principalement de l'élimination de ces molécules et leurs métabolites par les hommes ou les animaux sous traitement thérapeutique. Leurs concentrations dans les eaux, variables d'un site à l'autre mais également d'un composé à l'autre, sont généralement faibles. Cependant, des concentrations non négligeables de ces composes, de quelques nano grammes par litre a quelques centaines de microgrammes par litre ont parfois été observées.

Les connaissances actuelles indiquent que les résidus des produits pharmaceutiques sont très répandus dans les milieux aquatiques. En effet, ils ont même été détectés dans l'eau destinée à la consommation. L'importance des milieux aquatiques, par rapport aux autres réservoirs de l'environnement, réside dans deux faits majeurs : d'abord le fait que les résidus de médicaments sont évacués principalement via les eaux usées domestiques vers les eaux de surface, et deuxièmement, en raison de leur nature polaire et de leur caractère non volatil ce qui fait qu'ils restent dans le milieu aquatique Les risques potentiels due à la présence de ces substances dans les eaux sont mal connus et l'effet cumulatif de cette pollution sur la santé humaine et l'environnement reste encore difficile à évaluer. Ainsi des travaux d'étude et de

recherche sont nécessaires pour mieux connaitre les dangers et caractériser les expositions. Concernant l'homme, la production d'eau potable à partir d'eaux polluées, pourrait constituer une voie d'exposition à de tels polluants. En matière de Sante Publique, une évaluation du devenir des composes pharmaceutiques au cours de la filière de traitement des Eaux est donc essentielle, notamment pour les professionnels de l'eau [5].

Parmi les molécules retrouvées en concentrations les plus élevées dans les résidus médicamenteux figurent le paracétamol, l'ibuprofène et une large gamme d'anti-inflammatoires et antidépresseurs.

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier. Même si l'ibuprofène peut être dégradé par voie biologique, le risque environnemental de sa présence dans l'eau reste toujours élevé à cause de la formation des produits intermédiaires générés au cours de la dégradation biologique [6].

Dans cette étude, le procédé d'adsorption a été opté. Ce procédé est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. S'est avéré la meilleure technique de traitement des effluents pharmaceutique en raison du coût, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques [7].

L'objectif principal de ce travail est de tester l'efficacité d'une bous active pour l'élimination par adsorption d'un polluant pharmaceutique « Ibuprofène ».

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales :

Une partie théorique qui est subdivisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique relative à la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement ainsi que leurs risques potentiels associés à ces composés réfractaires, et des généralités sur l'ibuprofène.
- Chapitre II: notion de base sur le phénomène d'adsorption, les différents paramètres Influençant sur ce phénomène, les isothermes, la cinétique d'adsorption et la biomasse.

Une partie expérimentale qui est subdivisée aussi en deux chapitres :

- Chapitre III: représente le matériels et les méthodes, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
- Chapitre IV: consiste à donner des discussions et des interprétations des résultats d'étude de quelques paramètres influençant l'adsorption.

Nous terminons ce travail par une conclusion rassemblant les principaux résultats et les perspectives préconisées.

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques

Chapitra I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques

I.1. Généralité sur les rejets pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et parfois de leurs propriétés intrinsèques. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes. La contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques fait pour cela l'objet d'études de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années [8].

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants [9]. Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont en effet utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent.

Des résidus médicamenteux ont été retrouvés dans les eaux superficielles, eaux souterraines, eaux résiduaires, boues de station d'épuration mais aussi dans certains échantillons d'eau de boisson [10].Par rapport aux nombreux autres polluants environnementaux (pesticides, métaux lourds, hydrocarbures. . etc.), le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations [11]. Si certains effets sur la faune et la flore sont aujourd'hui assez bien connus (résistance bactérienne liée aux antibiotiques ; effets perturbateurs endocriniens des hormones et molécules apparentées ; génotoxicité de nombreux médicaments anticancéreux...) [12]. Les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées [13].

La complexité du problème est par ailleurs aggravée par la très grande diversité de molécules utilisées, rejetés essentiellement par voie fécale ou urinaire. Les sources de dissémination sont nombreuses, à la fois diffuses (population générale traitée à domicile) et ponctuelles (industrie pharmaceutique, établissements de soins) [14]. Dans la majorité des cas, les résidus médicamenteux sont éliminés dans les réseaux d'eaux usées urbaines pour aboutir aux stations d'épuration des eaux usées (STEP) qui, par définition, ne sont pas conçues pour éliminer les médicaments, et dont l'efficacité est extrêmement variable, entre 0% pour certains composés et plus de 90% pour d'autres molécules. Le Comité d'Organisation de Giens a pris conscience de ces enjeux et a inscrit ce thème méconnu au sein des Ateliers de Giens 2010, thème que nous avons eu le privilège de développer avec des représentants des Autorités, des industriels et des experts [15].

I.2. Voies d'émission des produits pharmaceutiques qui pénètrent dans l'environnement :

Après le passage dans le corps, les substances actives contenues dans les produits pharmaceutiques sont excrétées soit sous une forme active inchangée soit sous la forme d'une substance métabolisée. Les eaux d'égouts municipaux collectent toutes sortes de produits pharmaceutiques humains (et leurs métabolites) administrés dans les ménages, les hôpitaux et dans les soins aux personnes âgées.

Les médicaments non utilisés qui sont éliminés de façon inappropriée dans les éviers et les toilettes terminent eux aussi dans les eaux d'égouts municipaux.

Les installations conventionnelles de traitement des eaux d'égout, y compris les procédés par boues activées, n'éliminent pas complètement les produits pharmaceutiques des eaux usées: les taux d'élimination oscillent entre moins de 20 % et plus de 80 % pour certains produits pharmaceutiques. Ainsi, les résidus sont déversés dans les rivières, les lacs et les nappes souterraines aquifères [16].

De plus, il a été démontré que les installations de fabrication des produits pharmaceutiques déversent des substances actives dans les cours d'eau avoisinants.

Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'élevage animal sont rejetés dans les sols dans lesquels le fumier est utilisé comme engrais. Avec le temps, les résidus de ces médicaments s'accumulent dans le sol ou s'écoulent dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surface, ils peuvent également être assimilés par les plantes.

Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'aquaculture pénètrent directement dans les eaux de surface. Au niveau de l'environnement, les réactions de transformation et de dégradation modifient la mobilité, la persistance et le devenir des résidus des produits pharmaceutiques [16].



Figure I.1 : voies d'émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l'environnement

I.3.Surveillance des résidus des produits pharmaceutiques dans l'environnement :

Des méthodes avancées sont nécessaires pour surveiller les produits pharmaceutiques dans différentes matrices environnementales (par ex. les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols) à des concentrations pertinentes, dans certains cas de quelques nano grammes par litre. L'équipement requis telle qu'une chromatographie gazeuse ou une chromatographie liquide couplée à une spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS or LC-MS/MS) – est relativement onéreux à la fois à acquérir et à maintenir. Tandis que des méthodes fiables ont été établies dans des laboratoires à travers le monde, il n'existe pour le moment aucun protocole analytique standardisé au niveau international pour les produits pharmaceutiques. Un tel protocole pourrait contribuer à garantir la qualité et la comparabilité des données [16].



[16]

Figure I.2 : Les produits pharmaceutiques sont trouvés dans les eaux de surface du monde entier

I.4. Impact environnementale :

Les produits pharmaceutiques sont des substances biologiquement actives qui affectent les mécanismes de contrôle des organismes vivants, par exemple en régulant le métabolisme, en influant sur l'équilibre hormonal ou en atténuant la transmission de signaux entre les cellules. Une fois rejetée dans l'environnement, cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur la faune et la Flor (les « organismes nonciblés ») et altérer la santé des écosystèmes. Cet effet peut se produire parl'intermédiaire de divers mécanismes, parmi lesquels certains ont été démontrés en laboratoire et dans le cadre d'observations de terrain [16].

I.5. État actuel des connaissances sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable :

Les produits pharmaceutiques ont aussi été détectés dans l'eau potable à des concentrations de plusieurs ordres de grandeur en dessous des doses thérapeutiques minimales. Les marges de sécurité considérables pour les substances individuelles montrent que des effets défavorables sensibles sur la santé humaine sont très peu probables aux niveaux actuels d'exposition dans l'eau potable. Cependant, au niveau local, la production de produits pharmaceutiques a conduit à des concentrations relativement élevées dans l'eau des puits qui est utilisée comme eau potable.

Les programmes de surveillance systématique sont rares et il existe peu d'études systématiques détaillées sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable. Ce manque de données représente un défi capital pour l'évaluation des risques potentiels sur la santé d'une faible exposition à long terme à des produits pharmaceutiques dans l'eau potable, en particulier pour les sous-populations vulnérables telles que les nourrissons et les malades chroniques.
En outre, la fréquence de détection des produits pharmaceutiques dans l'eau potable même à des concentrations inférieures à ce qui est considéré comme nuisible peut entrainer une perte de confiance dans la qualité générale de l'eau potable pour le public. Le principe de précaution requiert des mesures destinées à minimiser la présence des produits pharmaceutiques dans l'eau potable [16].

I.6. Substances suspectées d'être à l'origine de l'écotoxicité des effluents liquides pharmaceutiques

I.6.1. Les anticancéreux :

Les médicaments anticancéreux se retrouvent de façon sporadique dans les effluents des STEP via les eaux d'égouts domestiques car leur demi-vie d'élimination corporelle est assez longue. Un des problèmes à résoudre est qu'ils ne semblent pas bien éliminés par les stations d'épuration. Ces médicaments sont, de plus, très persistants dans l'environnement car très peu biodégradables **[17].**
Des médicaments anticancéreux excrétés par des malades sont présents dans les effluents de centres hospitalo-universitaires à des concentrations moyennes de 146 et 109 ng/L avec des pointes de 4 500 et 3 000 ng/L respectivement pour le cyclophosphami de et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 ng/L pour le platine **[18, 19].**

Le cyclophosphami de et l'ifosfami de ont été détectés dans les affluents de stations d'épuration municipales à des concentrations à peu près identiques à celles d'effluents, ce qui démontre la faible biodégradation de ces composés avec des teneurs maximales de 149 ng/L pour le cyclophosphami de comme l'ont rapporté **[20**] Et de 1,91 µg/L pour l'ifosfami **[17**]. Le cyclophosphami de et l'ifosfami de (jusqu'à 2900 ng/L) mais aussi le cis-platine et la bléomycine (de 10 à 19 ng/L) ont été aussi retrouvé sen sortie des stations d'épuration par **[21].**

I.6.2. Les antibiotiques

Un antibiotique est une substance d'origine naturelle ou synthétique, ayant la capacité d'arrêter la multiplication des bactéries, mais également d'autres agents infectieux. Certains sont également capables de détruire les microbes. La présence de traces de résidus d'antibiotiques dans les eaux est une réalité. Des antibiotiques ont été détectés dans les effluents d'élevage industriel ce qui n'est pas surprenant car on peut trouver jusqu'à plusieurs mg de tétracyclines par gramme de lisier **[22].** C'est le cas aussi des fluors quinolones **[23].**

I.6.3. Les hormones

Les concentrations en estrogènes sont plus élevées dans les effluents domestiques que dans les effluents industriels **[24**]. Les stéroïdes sont facilement adsorbés sur les sédiments et peuvent, comme de nombreux composés non polaires, s'accumuler dans les organismes des poissons ou d'autres organismes du milieu aquatique ou dans les boues des stations d'épuration **[25].**Des composés comme le 17β-estradiol, le 17α-estradiol,l'estrone, le 17α- éthinylestradiol sont présents dans les effluents des STEP**[26, 27]**. Plus de 80 % sont éliminés dans les boues activées mais il se produit aussi des transformations d'estrogènes dans les STEP qui permettent de dé conjuguer et d'oxyder des métabolites pour revenir aux molécules libres qui sont présentes dans les effluents **[27 ,28].**

I.6.4. Les β-bloquants :

Les β-bloquants ont en commun la propriété d'occuper les récepteurs bêta-adrénergiques et d'inhiber ainsi les effets bêta-adrénergiques des catécholamines. Les β-bloquants sont tous des antagonistes compétitifs comportant parfois une activité agoniste partielle. Ces médicaments se distinguent les uns des autres par la présence d'effets pharmacologiques s'ajoutant à l'action sur les récepteurs bêta-adrénergiques ou par des particularités de leur pharmacocinétique. .La plupart des béta-bloquants comme le propranolol sont retrouvés dans les effluents des STEP sur le continent européen **[29, 30,31]**et américain **[32]**voire dans les eaux de surface**. [33]** indiquent des concentrations dans les effluents de trois STEP en Finlande de 910 à 1 070 ng/L pour le métoprolol et de 40 à 440 ng/L pour l'aténolol.

I.6.5. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Les taux de destruction dans les stations d'épuration d'eaux usées varient de 26 % à 92 % respectivement pour le diclofénac et l'ibuprofène d'après leurs mesures en amont et en avalmais ces taux peuvent varier fortement d'une station d'épuration à l'autre **[34]**et aussi en fonction de l'âge des boues activées **[35**], ce qui ne facilite pas l'évaluation des risques. Le diclofénac est assez mal éliminé, avec des taux variables de 17 à 70 % dans les stationsd'épuration, ce qui explique sa présence assez fréquente dans les eaux de surface **[36, 37].**

Tableau I-1 : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement

Group	Produit pharmaceutiques
Antibiotiques	**Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Steptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, Exythromycin, N4-Acety-Sulfamerthoxazole ,Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin**
Antidépressifs	**Mianserin**
Tranquillisants	**Diazpam**
Antiépileptiques	**Carbamazepine**
Anti-inflammatoires/Analgésiques	**Acide asetylsalicylique(aspirine), Diclofenac, Ibuprofène, Acetaminophene, Metamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, phenazone, Fenoprofen, paracetamol**

Agent de contraste	**Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, iopronide, Acide Iothalamine, Acide Iothalamine**
Estrogénes et Hormones	**17-β-estradiol, 17-α-ethinylestradiol, Diethylstibestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate**
Beta-Bloquants	**Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol.**
Anticancéreux	**Cyclophosphamide, Ifosfamide**
Diurétiques	**Furosemide**
Régulateurs lipidiques	**Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil**

L'ibuprofène est le composé type des anti-inflammatoires non stéroïdiens retrouvés dans l'environnement. Il n'est pas entièrement métabolisé chez l'homme et peut donc entrer dans l'environnement sous forme de composé initial ou de métabolites **[38].**

I.7. Ibuprofène

I.7.1. Définition

L'ibuprofène (Figure I.3) est un produit analgésique et anti-inflammatoire non stéroïdien utilisé en médecine humaine pour fluidiser le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite [39]. L'action de ce médicament provoque l'inhibition de la cyclo-oxygénase et de la synthèse des prostaglandines; ces deux produits de l'organisme humain sont responsables de la douleur et de l'inflammation [39].

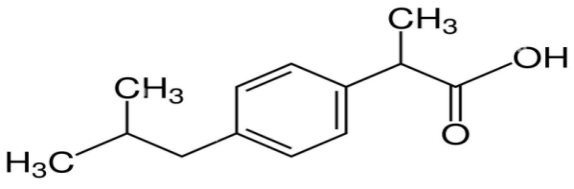
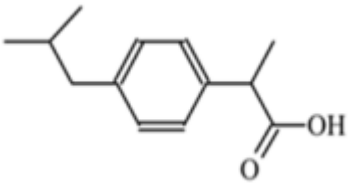


Figure I.3 : Formule chimique de la molécule de l'ibuprofène

I.7.2. Présence dans l'environnement

La présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. Ces sources de rejets sont difficiles à quantifier et peu d'études ont été réalisées à ce sujet. Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux n'est pas bien connu, mais peut être estimé à partir de ses caractéristiques physico-chimiques (tableau I.1) et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration de la matière en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau. Ainsi, l'ibuprofène se caractérise par une faible solubilité dans l'eau et un coefficient de partage octanol-eau élevé (log KOW), ce qui indique son caractère lipophile. En plus des conditions d'écoulement et de la persistance, la sorption constitue l'un des facteurs clés contrôlant l'entrée, le transport et la transformation de cette substance dans l'environnement aquatique et dans le sous-sol**[40,41].**

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques et structures de l'ibuprofène

Formule moléculaire	C13H18O2
Formule développée	
Nom chimique	acide(±)2-(4-isobutyphényl)propionique
Masse molaire	206,3 g mol^{-1}
Solubilité dans l'eau à 23°C	21 mg L^{-1}
logKow	3,97
T de fusion	75 °C
PKa	4,91

I.7.3. Toxicité pour les organismes vivants

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent fragmentaires. Selon les données disponibles, la crevette mysidé

(*Mysidopsisbahia*) est l'espèce aquatique la plus sensible à l'ibuprofène; une CL50 de 2,55 mg/l a été déterminée pour cette espèce à la suite d'une exposition à l'ibuprofène pendant 96 heures [**42**]. Lorsque la puce d'eau (*Daphnia magna)* et le crapet arlequin (*Lepomismacrochirus)* sont exposés à l'ibuprofène pendant 48 heures et 96 heures respectivement, les CL50 de ce médicament correspondent à 38 et 173 mg/l [**43,44**].

La littérature consultée indique que le gammare (*Gammaruspulex*) est l'espèce aquatique la plus sensible; une CMEO de 10 ng/l en ibuprofène réduit l'activité biologique de cette espèceà la suite d'une exposition pendant 1,5 heure[**45,46**] ont mesuré des CMEO de 1 µg/l en ibuprofène pour la lentille mineure (*Lemma minor*) et la cyanobactérie *Synechocystis*sp exposées pendant 5 jours à ce médicament. Une stimulation de la croissance a alors été observée chez la cyanobactérie alors que l'effet inverse est survenu chez la lentille d'eau [**46**].

Chez l'homme, en tant que médicament hydrophile, l'ibuprofène peut avoir une très faible biodisponibilité et une incidence dans la toxicité gastro-intestinale et l'ulcération.

I.7.4. Les méthodes de traitement pour l'élimination des produits pharmaceutiques

Parmi les substances actuellement retrouvées dans les divers systèmes aquatiques, on trouve les composés pharmaceutiques. Ces composés font l'objet de nombreuses problématiques, aussi bien dans le domaine environnemental qu'en termes de santé publique. En 1980, les résidus médicamenteux ont été détectés dans les milieux aquatiques. La présence de ces polluants a conduit les scientifiques à s'interroger sur ses effets sur la santé humaine et l'environnement**[47].**

Les produits pharmaceutiques contenant de l'eau et leurs produits de transformation doivent être traités chimiquement ou physiquement en utilisant un procédé efficace pour les effets néfastes de l'eau contaminée. Plusieurs méthodes ont été étudiées pour éliminer les produits pharmaceutiques de l'eau contaminée comme la biodégradation, la photocatalys, et les procédés d'oxydation avancés électrochimiques. Au cours de processus d'oxydation avancés des contaminants, y compris les produits pharmaceutiques, des intermédiaires sont générés, leur toxicité peut même être supérieure à celle des contaminants d'origine. Les techniques physiques restent l'option de traitement la plus appropriée. Parmi eux, l'adsorption est la plus prometteuse puisqu'elle est efficace. La méthode d'adsorption a suscité un intérêt considérable

en raison de sa plus grande efficacité pour l'élimination les polluants inorganiques/organiques dangereux présents dans les effluents**[48,49].**

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies lesplus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définirl'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les élémentsinfluant l'adsorption.

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [**50**] .

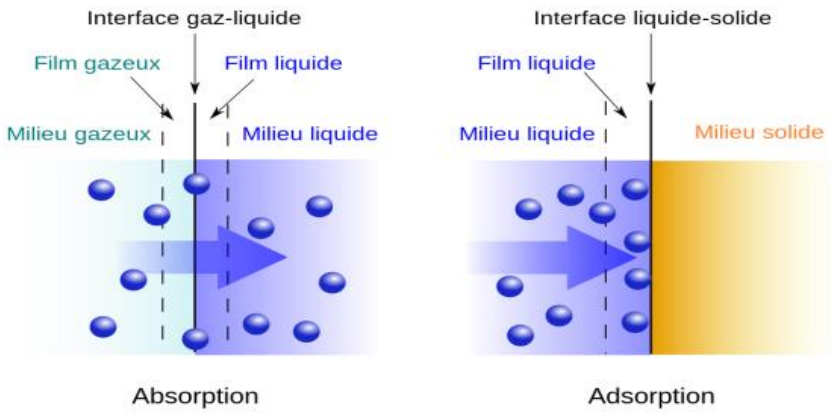


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

II.2. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre l'adsorbat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».

II.2.1. L'adsorption physique « physisorption »

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.2). Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé,
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité **[51].**

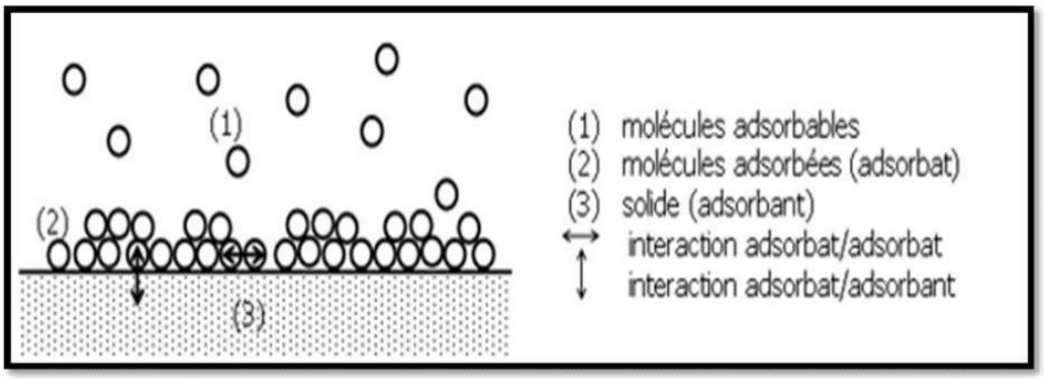


Figure II.2 : schéma de l'adsorption physique

II.2.2. L'adsorption chimique « chimisorption »

C'est une adsorption de type chimique qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons , il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les et les sites actifs de l'adsorbant . La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.

- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, La non –réversibilité,
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbants.
- Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique **[51].**

Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaisons	Liaison de Van der waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbai	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbas
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide. indépendante de la température	Très lente
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

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 l'adsorbant.

Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes :

1)- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2)- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieure des pores. Elle dépend du gradient de Concentration du soluté.

3)- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des

molécules (gaz, métaux, molécules organiques…) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide **[52].**

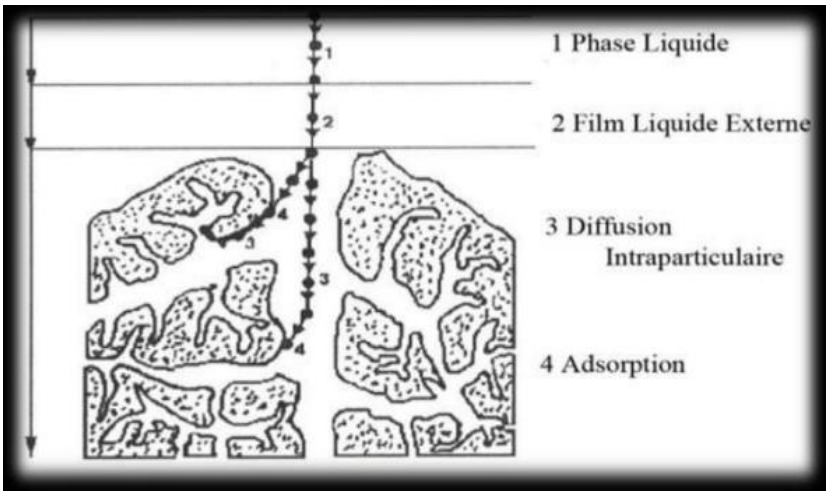


Figure. II.3.Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

II.4.Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation à une température constante entre la quantité de soluté adsorbée sur le solide (q_e) et la concentration à l'équilibreen soluté (C_e). On peut calculer la quantité de soluté adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathbf{q = (C_0 - C_e)\ V/m} \text{(II.1)}$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

C_0: Concentration initiale de soluté en (mg/l) ;

C_e: Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l) ;

V : volume du soluté en litre (l) ;

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

II.4.1.Le modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Ce modèle est décrit par La formule empirique suivante**[53]** :

$$q = k_f Ce^{1/n} \text{(II.2)}$$

Avec :

q: Quantité d'adsorption en (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

C_e : Concentration à équilibre du soluté en (mg/l)

1/n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

II.4.2. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption [**54**].
- Il n y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution.
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{KLMCe}{1+KLCe} \text{(II. 3)}$$

Avec:

K_L: content de Langmuir.

M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g).

II.4.3. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption les plus couramment exploitées en phase liquide peuvent être classées en quatre types sont illustrées sur la figure (II-4) :

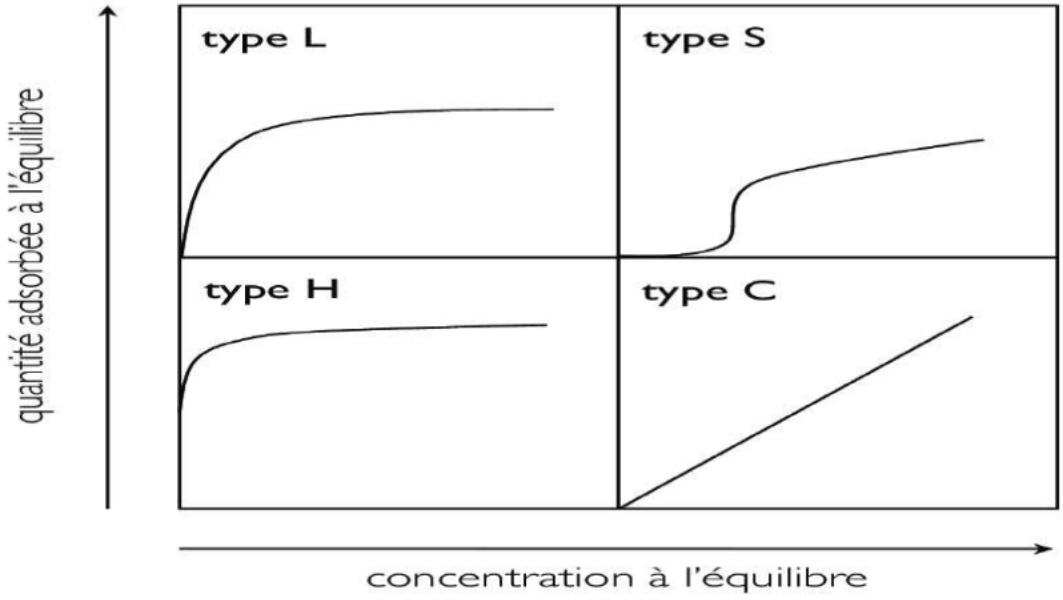


Figure II.4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide

- **La forme du type L, dite de « Langmuir »**

la forme « L » sont les plus fréquents. Correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat**[55].**

- **La forme du type H, dite de « haute affinité »**

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L » s'obtiennent lorsqu'il y'achimisorption du soluté où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le solutéexhibe une forte affinité pour le solide**[55].**

- **La forme du type S, dite de « sigmoïdale »**

La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [**55].**

- **La forme du type C, dite de « partition constante »**

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport /(coefficient de distribution) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles[**55].**

II.5. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés pour l'étude du processus d'adsorption, les plus utilisés. Le modèle du premier ordre et Le modèle du deuxième ordre.

II.5.1. Modèle de Lagergren (pseudo-premier-ordre)

Ce modèle suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différent entre la quantité adsorbée à l'équilibre Qeq et à adsorbée à cet instant et l'adsorption est réversible [**56].**

Ce qui signifie que la sorption est plus rapide lorsque le système est loin de l'équilibre.

L'équation de la loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dqt}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \textbf{(II 5)}$$

k_1 : est un paramètre de vitesse, il a la dimension de l'inverse du temps (t).

Q_{eq} : peut être exprimée par une isotherme linéaire ou par une isotherme de Freundlich.

L'intégration de l'équation (5) donne :

$$Log(Q_e - Q_t) = LogQ_e - \frac{k}{2.303}t \qquad \textbf{(II 6)}$$

II.5.2. Modèle de Ho et McKay (modèle pseudo-second-ordre)

Ce modèle [**57,58**], est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQt}{dt} = k_2(Q_{eq} - Q_t)^2 \textbf{(II 7)}$$

L'intégration de l'équation (7) donne :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \qquad \textbf{(II 8)}$$

II.6. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

- **La 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 5-20°C.

- **Le pH :** Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qui 'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat 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 connaitre l'efficacité de l'adsorption à différents pH, l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6.
- **La surface spécifique :** L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique Chapitre : I Phénomène d'adsorption 7 d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption.
- **Facteurs caractérisant l'adsorbat :** Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre.

II.7. Les adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle[59].

II.7.1 Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des adsorbants organophi les amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur[**60**].

II.7.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO4 et AlO4, de formule globale (AlO2M, nSiO2) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des pros rites adsorbants. Ils sont sous forme de

poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m2 /g mais, il sprésentent une bonne sélectivité [61].

II.7.3 Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [**60**].

II.7.4 Les alumines activées

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [**60**].

II.7.5 Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH) 4 en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m2 /g [62]

II.8. Les Biomasse

II.8.1. Définition

La biomasse désigne l'ensemble des matières organiques pouvant se transformer en énergie. On entend par matière organique aussi bien les matières d'origine végétale [**63**].

II.8.2. Origine (sources) de la biomasse

La majorité de la biomasse utilisée pour la production d'énergie provient des forêts, de l'agriculture ou des déchets. L'agroforesterie et l'utilisation des algues sont deux sources émergentes de biomasse. Les sources de biomasse sont divisées en six sections selon la figure (II-5).

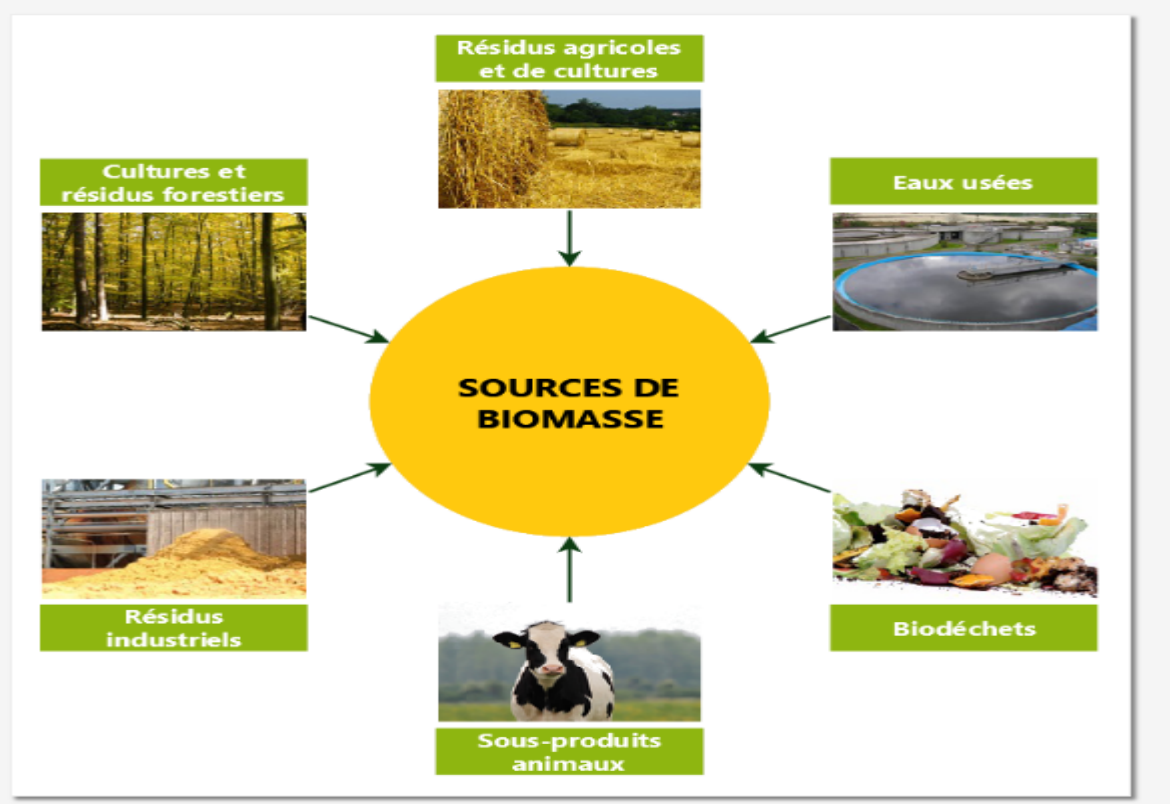


Figure II-5 : les différant source de la biomasse

II.8.3. Utilisation de la biomasse

Les utilisations de la biomasse sont

II.8.3.1. Matière Première

- Biomolécules (glucides, lipides, protéines, enzymes) et matière organique de base pour la synthèse chimique.
- Ingrédients (substrat riche en C, N, O, H) pour milieux de fermentation (synthèse microbienne et biochimique) [**64**].

II.8.3.2. Produit fini et semi fini

- Source de principe actif et bioproduits à usage chimique, agriculture, pharmaceutique et para pharmaceutique à usage humain ou animal.
- Source de produits alimentaires de base à usage humain ou animal **[64].**

II.8.3.3. Source d'énergie

- Biocombustible: - Production de chaleur par combustion directe pour le chauffage classique, - Production d'énergie thermique transformée en électrique (centrale à vapeur, à gaz), ou en énergie mécanique (machine à vapeur).
- Production de Biocarburants: transformation en bioéthanol, biogaz….Alternatifs aux énergies fossiles (gaz naturel, pétrole, charbon…) **[64].**

II.8.3.4. Biomatériau

Usage Brut (Ex. Bois).

- Usage après traitement (Ex. Matériau d'isolation thermique, acoustique, électrique, papier..).
- Biosorbants **[64].**

II.8.4. Avantage de la biomasse

La valorisation énergétique de la biomasse peut permettre d'augmenter la part des énergies renouvelables dans un mix énergétique et de réduire la dépendance au pétrole ou au gaz. La diversité des matières organiques constituant la biomasse permet à de nombreux pays d'avoir accès à cette ressource. Elle peut donc favoriser leur indépendance énergétique.

De plus, la biomasse participe à la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre dans la mesure où le CO_2 dégagé par la combustion des bioénergies est compensé par le CO_2 absorbé par les végétaux lors de leur croissance. La récupération du biogaz dans les décharges permet par ailleurs de capter le méthane issu de la biomasse, gaz à très fort effet de serra **[63].**

II.8.5. Contraintes liées à l'utilisation de la biomasse

❖Dégagement excessif du CO2 dans certains cas (bois). Etablir un bilan détaillé afin déjuger sur l'efficacité écologique et énergétique.

❖Une surexploitation de la biomasse peut entrainer une déforestation importante et donc un danger pour l'environnement.

❖Déstabilisation du cycle biologique des forets et des terres agricoles. Effet négatif sur la biodiversité.

❖Le coût de production des biocarburants est parfois élevé.

❖Les coûts et les impacts du transport pour amener la biomasse (Ex. Bois, déchets ménagers….) là où la ressource manque.

❖Leur rendement énergétique est assez faible lorsqu'on les utilise à l'état brut en tant que biocombustible.

❖Pour produire de l'énergie biomasse il faut occuper des terres arables (cultivables) et donc baisser la production agricole. (Compétition) **[64].**

II.8.6. Quelques exemples de biomasse issue de déchets industriels et ménagers Lipides

- Industrie de la matière grasse ;
- Industrie alimentaire (Viande, Poisson,…..) ;
- Déchets d'amidon, polysaccharides, sucres ;
- Déchets d'agrumes, fruits et légumes (pectine), (industrie agroalimentaire: conserves, produits transformés) ;
- Industrie laitière : Lactosérum ;
- Industrie papetière : Papier (Matière Cellulosique) ;
- Industrie pharmaceutique ; Biomasse bactérienne, champignons ;

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement un phénomène de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons dévoilé aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et les modèles cinétiques, avec une présentation des biomasses, l'adsorbant utilisé dans cette étude.

Chapitre III :
Matériels et méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre, traite l'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse dans une solution aqueuse.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption de la biomasse, et de modéliser la cinétique de sorption. Pour se faire, nous avons étudié l'influence de que laques paramètres sur la capacité d'adsorption à savoir : le temps de contact, la concentration de l'adsorbat (ibuprofène), la dose d'adsorbant (biomasse), la température et le pH. Les valeurs optimales obtenues de ces différents paramètres sont appliquées pour déterminés. Desanalyses physico-chimiques sont effectuées avant et après le traitement par a biomasse.

Ce chapitre présente le matériel et l'ensemble des expériences effectuées, ainsi que les méthodes d'analyse réalisées. Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées au niveau des laboratoires du Hall Technologique de l'université Dr Yahia Farès de Médéa.

III.1 Matériels et produits utilisés

III.1.1 Produits utilisés

- l'ibuprofène ;
- Solution de l'hydroxyde de sodium NaOH (0.1M) ;
- Ethanol C_2H_6O ;
- L'eau distillée ;
- Acide chlorydrique HCl

III.1.2 Matériel et appareillage

a)Appareillage électrique :

- ✓ pH mètre : HANNA instruments HI8519N ;
- ✓ Balance analytique : Sertorius LP620P (Précision 0.001g) ;
- ✓ Agitateur OVAN model MCGI5E ;
- ✓ thermomètre ;
- ✓ Une centrifugeuse (Hettich UNIVERSAL 2 S) ;
- ✓ Spectrophotomètre UV- visible de type SHIMADZU (UV mini 1240) l'analyse a été ;
- ✓ Faite dans des cuves en quartz et en verre de langueur 1cm ;
- ✓ FTIR (Fourier transforme Infrared) Spectrophotomètre infrarouge.

b) Verrerie :

- ✓ Béchers (50, 100 ml) ;
- ✓ Eprouvettes (10, 25 ml) ;

- ✓ Pipettes (1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 ml) ;
- ✓ Fioles (25, 50, 100ml) ;
- ✓ Entonnoir ;
- ✓ Tubes à essais ;
- ✓ papier filtre ;
- ✓ barre mantique ;

III.2Caractérisation du matériau

- ✓ **Humidité H(%)** :

L'humidité est la présence d'eau ou de vapeur d'eau dans l'air ou dans une substance

(linge, pain, produit chimique, humidité du bois,)La teneur en eau exprimée Peser une masse de 10g d'adsorbant puis sécher à l'étuve jusqu' à poids constant pendant 2 heures à une température de 105°C, l'échantillon séché est pesé. La teneur en eau exprimée en calculant l'humidité par la formule suivante:

$$H\ (\%) = ((M_0-M_1) / M_0)*100$$

Avec :

M0 : masse d'adsorbant avant séchage (g) ;
M1 : masse d'adsorbant après séchage (g).

- ✓ **Masse volumique apparente :**

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 de l'adsorbant broyé et séché, dans une éprouvette de volume V_0 égal à 10 ml .la masse Volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$\rho_{app} = M_0/V_0$

Avec :
ρ_{app}: masse volumique apparente (g/cm^3),
M_0: la masse de l'adsorbant (g),
V_0 : volume d'éprouvette (cm^3).

- ✓ Masse volumique réelle :

La masse volumique réelle a déterminée en introduisant une masse M_0 d'adsorbant broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0,8172 g /cm^3 à la température d'expérience qui est égale à 25°C . La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous :

$\rho_r = M_0 / V_0 - V_T = M_0 / ((V_0 - M_E) / \rho_E)$

Avec :

ρ_E : masse volumique de l'éthanol ρ_E = 0,8172 g / cm^3 ;

ρ_r : masse volumique réelle (g /cm^3) ;

M_0 : masse d'adsorbant qui occupe le volume V_0 du pycnomètre (g) ;

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

- ✓ **Surface spécifique par unité de volume de la solution :**

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante :

$$S = 6 C_B / d_p \rho_{app}$$

Avec :

S: surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3);

C_B : concentration d'adsorbant ;

d_p: diamètre moyen du grain de adsorbant, d_p= 0,063 mm ;

ρ_{app}: masse volumique apparente de adsorbant (g .cm^{-3}) ;

- ✓ **Surface spécifique par unité de masse des particules :**

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. La surface spécifique représente la surface totalepar unité de masse du produit.

Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$A = 6 / \rho_{app} d_p$$

Avec :

A : Surface spécifique par unité de masse des particules (m^2/g).

ρ_{app}: masse volumique apparente de adsorbant (g .cm^{-3}).

d_p: diamètre moyen du grain de adsorbant, d_p= 0,063 mm.

- ✓ **Potentiel Hydrogène (pH) :**

On mélange 1g d'adsorbant avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre.

La mesure du pH est effectuée en plongeant directement l'électrode combinée dans lemilieu considère nous avons utilisé un pH mètre de précision (10% suspension).

- ✓ **Conductivité électrique :**

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courantélectrique.

Son unité est : siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$).
On mélange 1g d'adsorbant activé avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesurela conductivité de la solution grâce à un conductimètre.

- ✓ **pH de point de charge zéro :**

Le point isoélectrique ou potentiel hydrogène isoélectrique (pH(I)), c'est le pH pour lequel la charge électrique nette de la molécule est nulle, en physico-chimie, c'est le pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe sous un potentiel électrique neutre, elle est calculée à partir de tracée du graphe de :[(pH_f–pH_i)=f(pH_i)] et le point d'intersection avec l'axe des x est le point pH zéro .

III.3 Méthode d'analyse

III.3.1 Analyse par spectrophotométrie UV-VISIBLE

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative et qualitative basée sur l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.
Elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique par sa longueur d'onde qui correspond à absorption maximale (du max), et aussi de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution en utilisant une courbe d'étalonnage.

Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité $_0$ traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial Figure (III-1).



Figure III-1 : UV-Visible

- **Détermination de la longueur d'onde maximale λ_{max} de l'Ibuprofène :**

Préparée une solution mère de **l'Ibuprofène** de concentration 1000mg/l dans (40litres de l'eau distillée et 10 litres de l'éthanol), Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation (Figure III-2).

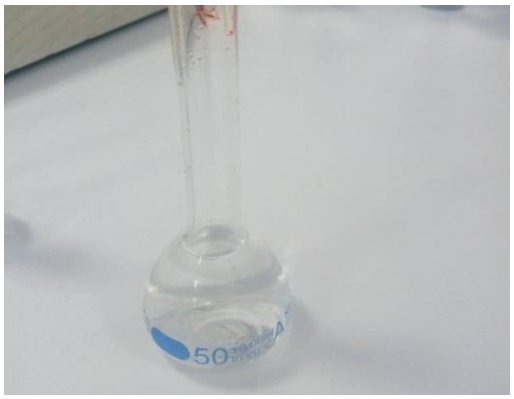


Figure III-2 : La solution mère

- Faire un balayage sur tout l'intervalle UV entre 200 et 400 nm.
- Déterminer selon le pic qui donne l'absorption maximale et lire la valeur de λ_{max}

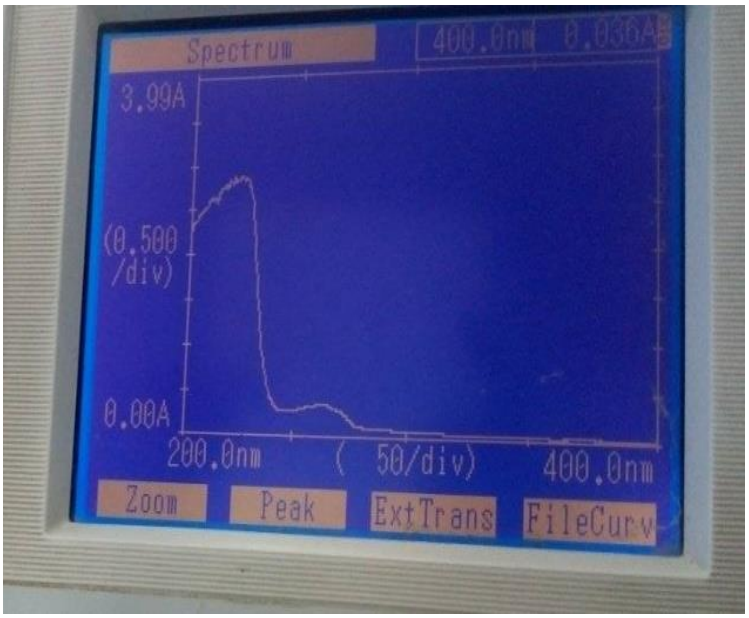


Figure III-3 : pic de l'absorption maximale

- La valeur de $_{max}$ de **l'ibuprofène** est égale à 222nm ;
- Cette étape consiste à faire des lectures de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{max}= 222 nm, correspondant à chaque concentration (les solutions diluées)

Figure III-3

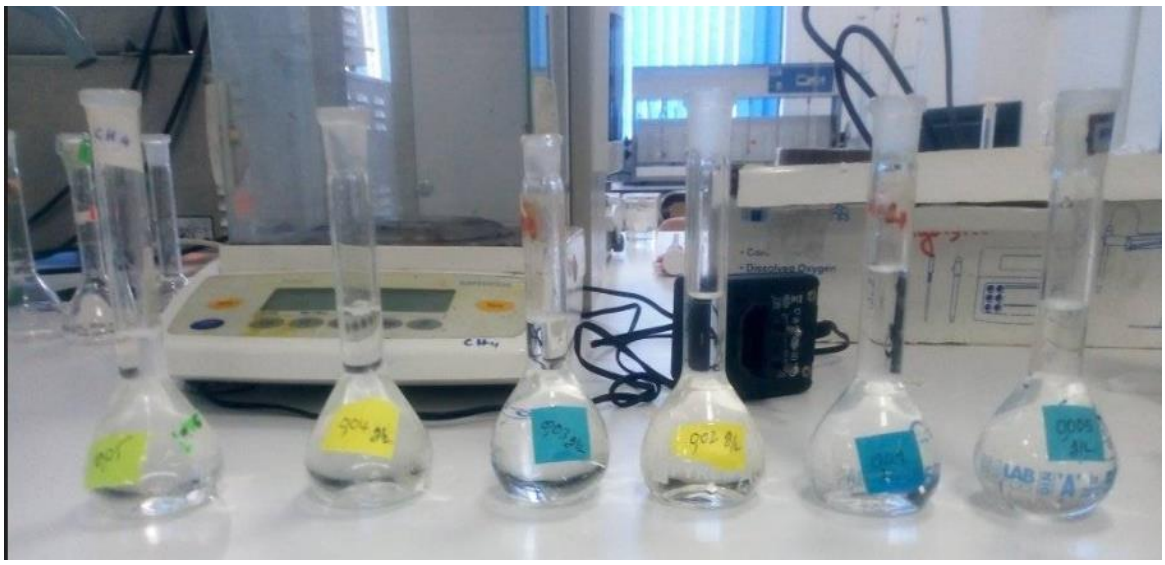


Figure III-4 : les solutions diluées

III.3.2 Analyse par Infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'identification des groupes caractéristiques qui composent les entités chimiques d'un échantillon.

Si notre échantillon est un mélange, cette technique ne nous permettra pas de différencier les différentes espèces chimiques mais seulement les groupes d'atomes qui composent la ou les espèces chimiques de l'échantillon.

Si notre échantillon a été purifié au préalable, par déduction, nous pourrons remonter à l'espèce chimique.

Le résultat est un spectre qui donne une « empreinte chimique » distinctive qui peutêtre utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.
L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est une technique très utiliséedans l'étude des fonctions de surface des solides car elle permet une analyse qualitative desprincipaux groupes fonctionnels ; on fait l'analyse (IRTF) dans la pareille de type(SHIMADZU. FTIR-8400 ; Figure III-1).



Figure III-5 : infra rouge de type (SHIMADZU. FTIR-8400).

III.4 Etude paramétrique :

L'étude paramétrique de l'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse a été réalisée selon les étapes mentionnées sur l'organigramme (figure III-7).

Avec

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (l'ibuprofène) dans la solution (mg/l).
C_A : Concentration initiale de l'adsorbant dans la solution (g/l).
T : Température en °C.

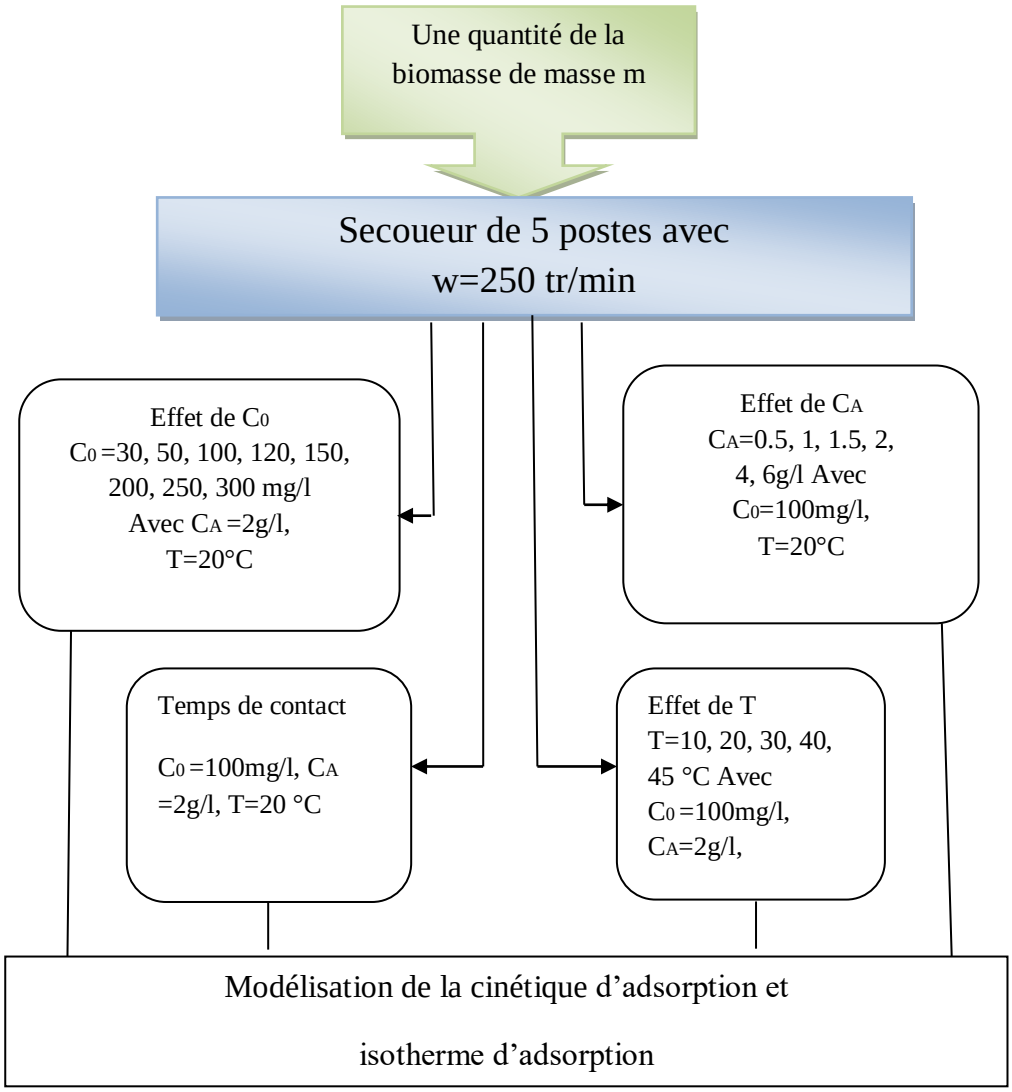


Figure III-6 : les étapes de la préparation de biomasse.

Chapitre IV : résultats et discutions

Chapitre IV : résultats et discutions

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter tous les résultats et discussions obtenus dans ce travail expérimental. Où nous allons présenter les cinétiques d'adsorption d'un rejet pharmaceutique qui est utilisés dans l'industrie pharmaceutique, c'est l'ibuprofène. Pour ce la ,nous allons utiliser un mélange entre la biomasse et l'ibuprofène pour faire ces cinétiques. Une caractérisation détalée de la biomasse a été faite afin de savoir les sites actifs responsables de l'adsorption de ce rejet pharmaceutique. De ce fait, une modélisation de la cinétique d'adsorption a été de même étudie pour trouver le modèle qui décrit les résultats expérimentaux.

IV.1 Courbe d'étalonnage

Pour déterminer l'absorbance il faut d'abord il faut déterminer la longueur d'onde maximal de l'échantillon, le tableau IV.1 suivant représente lalongueur d'onde de l'ibuprofène ainsi que s'a formule chimique.

Tableau IV.1 : la valeur λmax de l'adsorbat.

L'adsorbat	λ_{max}(nm)	La formule
L'ibuprofène	224	$C_{13}H_{18}O_2$

La figure (IV-1) représente la variation des concentrations en l'ibuprofène en fonction de ses absorbances.

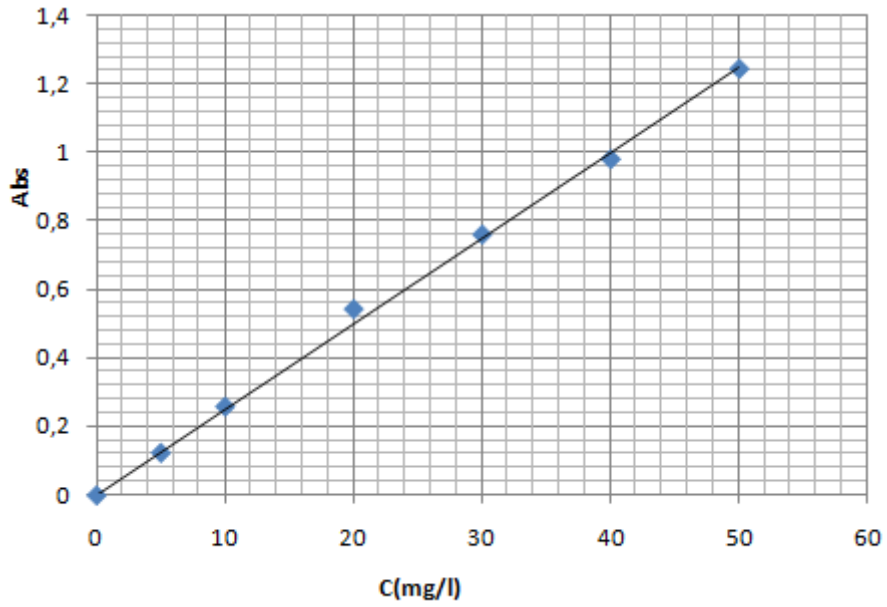


Figure IV-1 : courbe d'étalonnage de l'ibuprofène

La courbe est une droite qui passe par l'origine soumis à la loi de Beer- Lambert, la droite formée permet d'établir l'équation utilisée pour calculer la concentration de l'ibuprofène des solutions obtenues après adsorption.

$A = \text{Log}(I_0 / I) = \varepsilon . C . l$ (III.1)

Avec:
A : Absorbance ;
I : Intensité du faisceau émergent ;
I_0 : Intensité du faisceau incident ;
Ɛ: Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueurd'onde considérée ($L.cm^{-1}.g^{-1}$) ;
C : Concentration massique du composé dosé (g/L) ;
L : Epaisseur de la cuve (cm).

IV.2 Caractérisation de la biomasse utilisée

IV.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les techniques de spectroscopie Infrarouge par le transformé de Fourrier (IRTF) est utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. Afin de mettre en évidence la structure moléculaire de notre adsorbant (la biomasse), nous avons un recours à la spectrophotométrie infra Rouge comme méthode d'analyse complémentaire.

Les spectres infrarouges obtenus sont représentés sur les figures (IV-2)

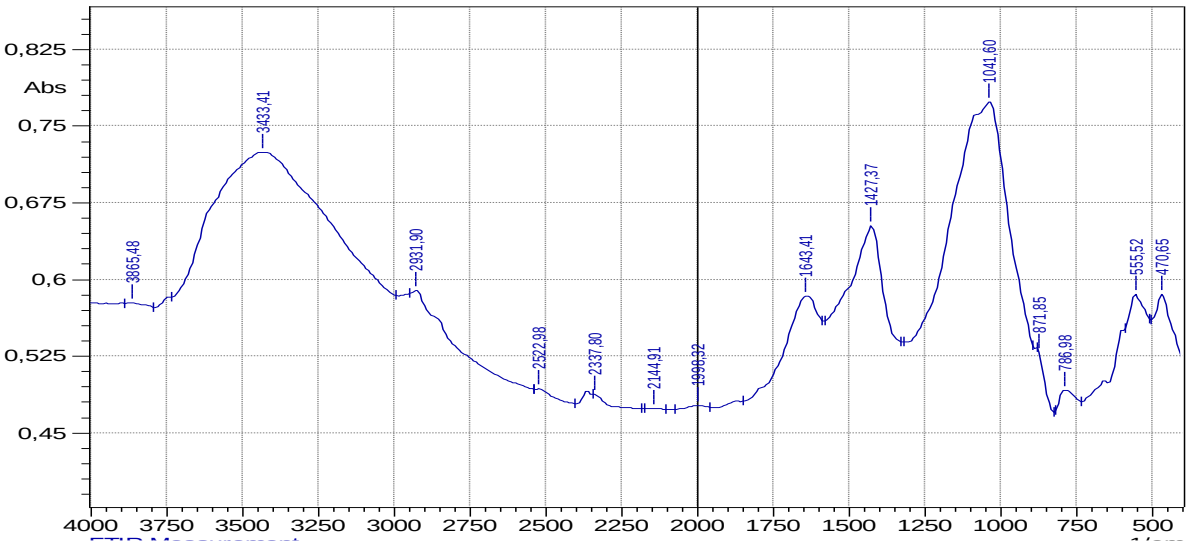
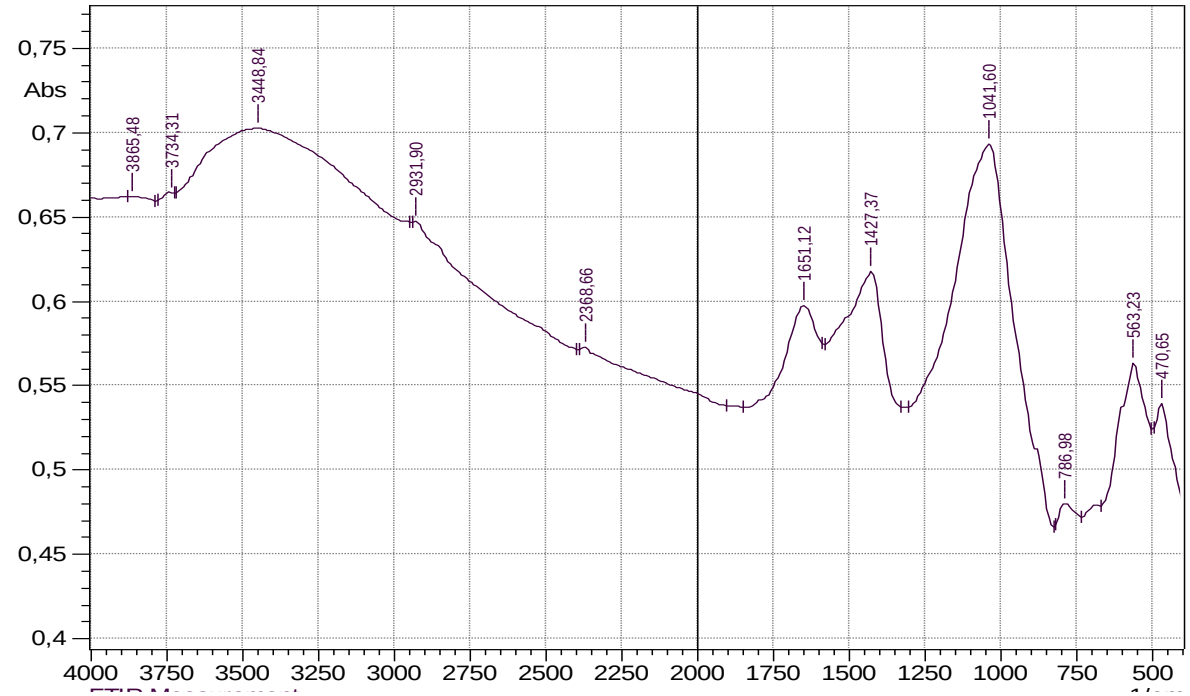


Figure IV-2 : spectre IR de biomasse avant l'adsorption.



Figue IV-3 : spectre IR après l'adsorption.

Les résultats obte nus des figures (IV-2, IV-3) qui présentent les différentes liaisons chimiques sont résumés dans le tableau (IV-2). L'analyse de ces résultats permet de nous permettra de comprendre le comportement de notre support avant et après adsorption.

Tableaux IV-2 : résultats des spectres IR avant et après l'adsorption.

Les pics (1/cm)	Liaisons	Avant	Après	Remarque
3734.31	Liaison O-H libre	Non	Oui	Apparence de
3448.48	N-H amine	Non	Oui	Apparence de
2931.90	C-H	Oui	Oui	Augmentation
1643.41	C=C	Oui	Non	Disparition
1427.37	C-O	Oui	Oui	Diminué
1041.60	$C_{tét}$-$C_{tét}$	Oui	Oui	Diminué
786.98	C-Cl	Oui	Oui	Diminué
563.23	C-Br	Non	Oui	Apparence de
555.52	C-I	Oui	Non	Disparition

Nous avons fait une comparaison avant et après l'adsorption. L'analyse de ces résultats montre qu'il y a des liaisons qui apparaissent, disparaissent, ou changent d'intensité. A partir du tableau IV.2, nous pouvons extraire les constatations suivantes :

- Avant l'adsorption il y adeuxpics (1643.41, 555.52) nous avons remarqué leur disparition après l'adsorption.
- Après l'adsorption, nous avons remarqué l'émergence de trois nouveaux pics représentés par (3734.31, 3448.48,563.23).

IV.2.2Détermination de point de charge nulle (pHZéro)

La valeur du $pH_{zéro}$ a été déterminé par l'intersection entre la courbe représentant les valeurs de (pH_f -pH_i)en fonction du pH_iet l'axe des abscisses, les résultats trouvés sont illustrés sur la figure (IV.4)

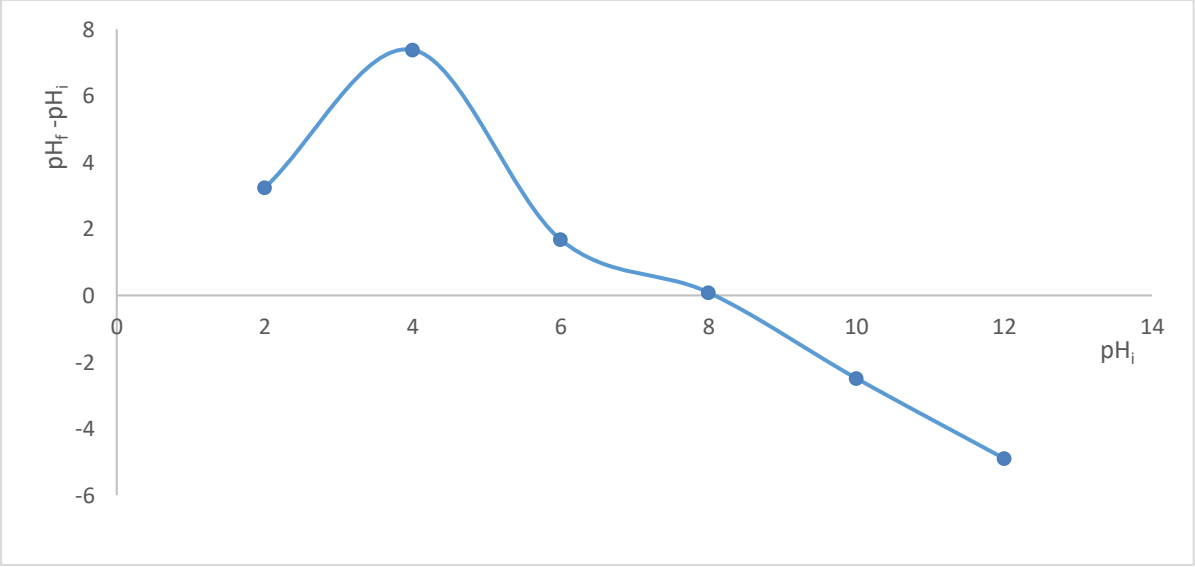


Figure IV.4:Représentation de la courbe pHZero

De ces résultats nous pouvons conclure que notre adsorbant a une charge négative sur sa surface externe, cela est due à la grande valeur de $pH_{zéro}$ par rapport au pH.

IV.2.3 Caractérisation physico chimique de la biomasse

Les résultats de la caractérisation physicochimique de notre adsorbant utilisé sont récapitulés dans le tableau (IV-3).

Tableau IV-3 : résultats de caractérisation physico-chimiques d'adsorbant.

Les paramètres de la biomasse	Les résultats
Le diamètre équivalent	220µm
Surface spécifique par unité de masse	0,0285
Humidité H%	1,5%
Masse volumique apparente	0,956g/ml
Masse volumique réelle	1,47 g/ml
Conductivité électrique	0,026µs /cm
pH	8,42
$pH_{zéro}$	8

IV.3 Etude paramétrique de l'adsorption

L'étude effectuée pour l'évaluation de la capacité d'absorption du matériau choisi à savoir la biomasse utilisée, nous a permis d'aboutir à des valeurs optimales dans telles conditions de travail.

IV.3.1 Effet de la concentration de l'adsorbat (ibuprofène)

Afin de déterminer la concentration optimale en **adsorbat,** nous avons utilisé des différentes concentrations **ibuprofène**, Nous avons opté pour la représentation des réponses en terme de capacité d'adsorption **(Q en mg/g)**, et de taux d'élimination **(E %**), la figure (IV-5) représentées résultats.

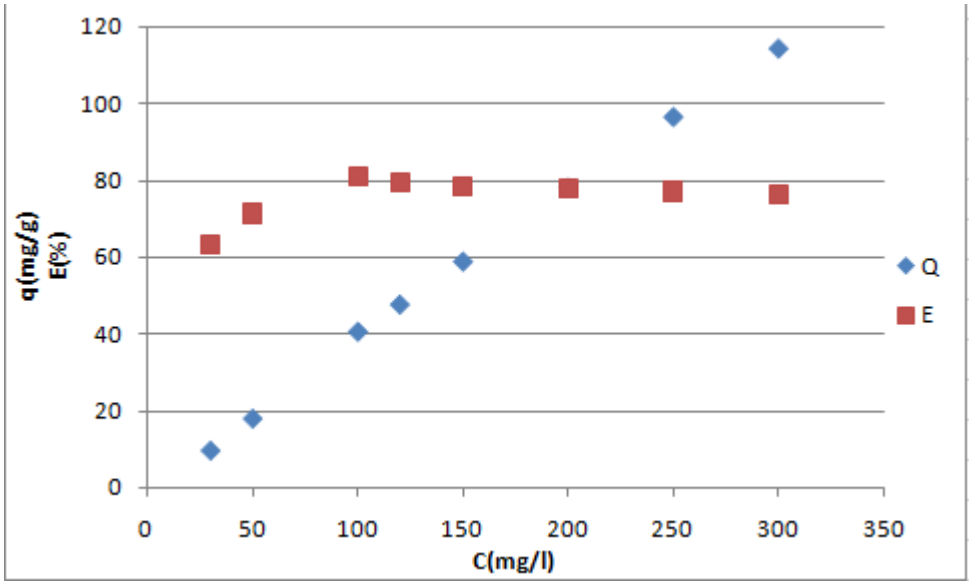


Figure IV-5 : l'effet de la concentration initiale sur la biomasse. CA=2g/L, T= 20°C

L'analyse de cette courbe montre que l'augmentation de concentration de l'ibuprofène conduità l'accroissement des quantités adsorbées. Cet accroissement est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de solide.

La valeur optimale de la concentration de l'**ibuprofène** correspond a la valeur maximale du taux d'élimination, elle est d'ordre de 80 % et correspond à une de concentration initiale C0=100 mg/l.

IV.3.2 Effet de la concentration de l'adsorbant (la biomasse) :

Les résultats de l'étude de la concentration de la biomasse sur l'ibuprofène sont représentés sur la figure (IV-6).

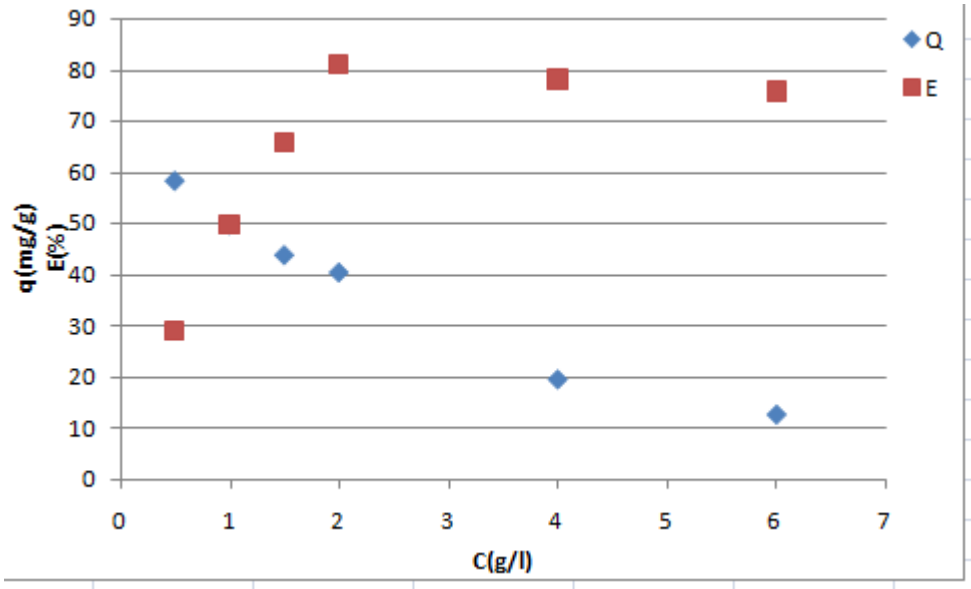


Figure IV-6 : l'effet de la concentration en biomasse sur la quantité et le taux d'élimination d'ibuprofène.C0 = 100 mg/L, T= 20°C

IV.3.3 Effet de la température

Cette étude est réalisée dans le but d'étudier l'effet de la température sur la quantité de l'ibuprofène adsorbé, figure (IV-7).

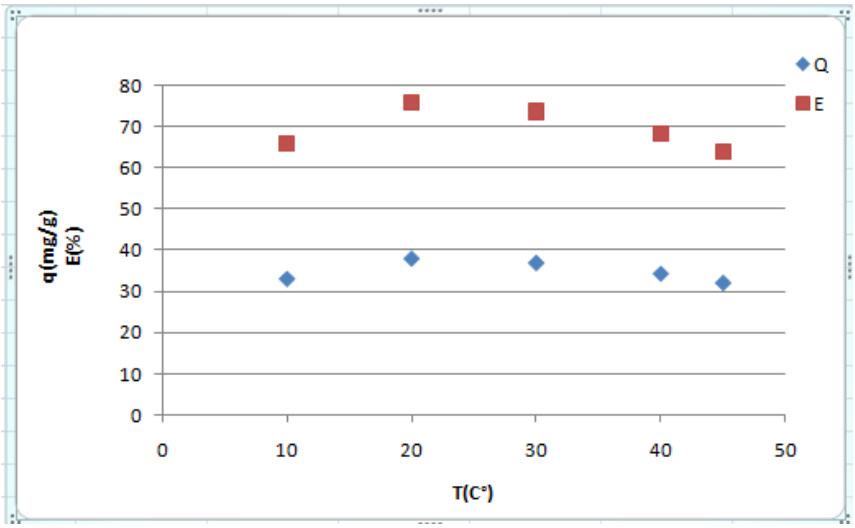


Figure IV-7 : Effet de la température sur l'adsorption de l'ibuprofène par la biomasse, C0= 100 mg/l, CA= 2g/l.

Les résultats indiquent que la température n'a pas une grande influence sur la quantité adsorbée. Par contre, Elle diminue au de la 30 °C. Donc, il est souhaitable de travailler avec une température ambiante.

IV.4.Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté enfoncions du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteintes fonction de la vitesse de d'adsorption de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure IV.8.

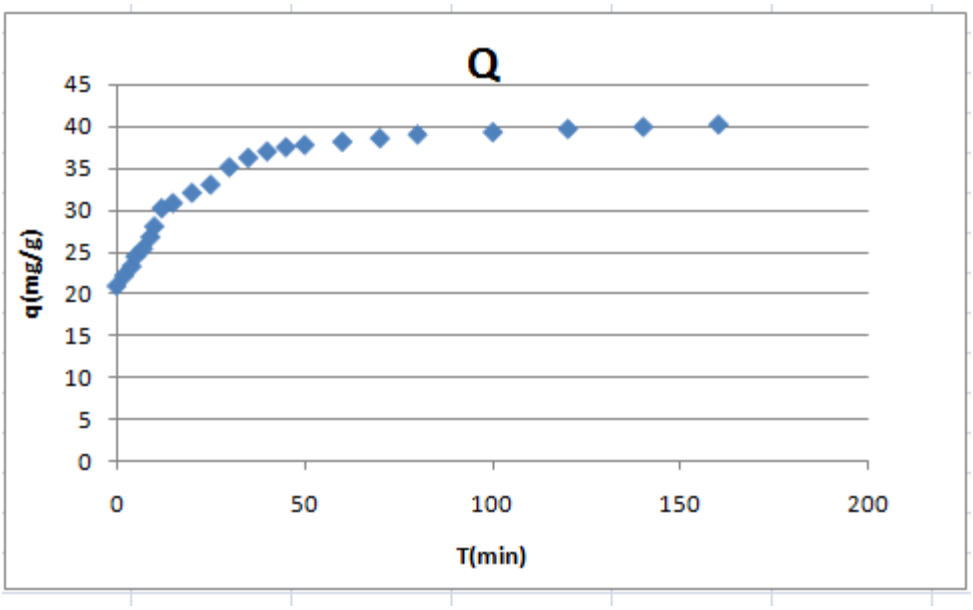


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse

La lecture de ce graphe montre que cette courbe est divisée en trois parties.

La première partie est rapide, de t=0 à t=33 min. Après le premier contact avec la biomasse la quantité absorbée de l'ibuprofène augmente considérablement avec le temps. La quantité adsorbée de ce rejet pharmaceutique est d'environ 30 mg de l'ibuprofène/g,

La deuxième partie, de t=33 à t=175min. Après un long temps de contact, la quantité adsorbée augmente lentement. Cela est dû à la plus grande partie des sites d'adsorption qui ont été occupés au cours de la première étape.

La dernière partie de la courbe d'adsorption de t=175 à t=200 min montre un palier constant qui a démontré la fin du processus d'adsorption. A ce stade, l'équilibre est atteint et nous pouvons déterminer le temps d'équilibre et la quantité adsorbée à l'équilibre. Après la lecture des résultats, il a été constaté que l'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse est remarquable. En effet, la quantité adsorbée à l'équilibre est 40.46 mg / g après 175min.

Dans le reste de notre étude nous allons travailler avec un temps de contacte 175 min.

IV.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption

IV.5.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre représente la courbe change log (qe –qt) en termes de temps t (min), la figure (IV.9) mettent en évidence les résultats de l'application de modèle cinétique du pseudo-premier ordre. Les résultats de la courbe sont résumés dans le tableau suivant (IV.4)

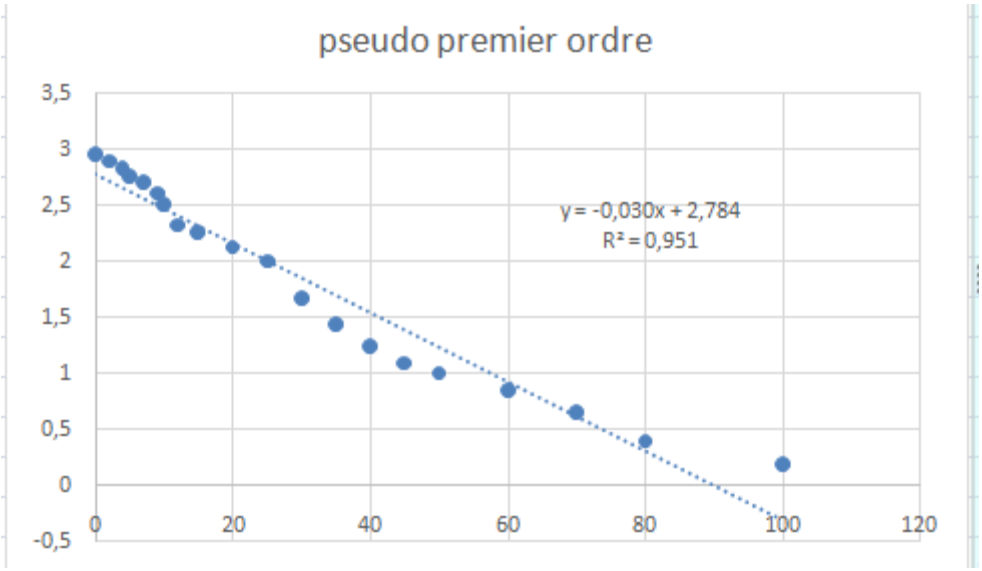


Figure IV.9 : modèle cinétique du pseudo-premier ordre

IV.5.2 Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre représente la courbe de variance t/qt en fonction du temps (min.) et la Figure (IV.10) mettent en évidence les résultats. L'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre permet de définir les paramètres du model et le tableau (IV.4) résume ces résultats.

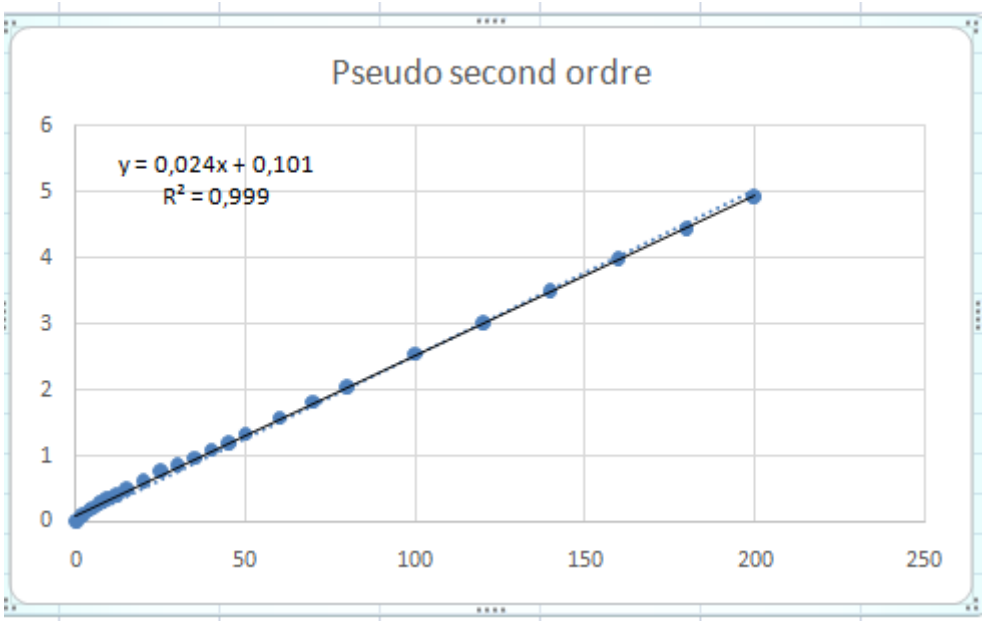


Figure IV.10: modèle cinétique du pseudo second ordre

Tableau IV-4 : Constantes cinétique du modèle pseudo premier et second ordre

	Pseudo second ordre			**Pseudo premier ordre**		
Absorbant	q_e **(mg/g)**	**K** (min^{-1})	R^2	q_e *(mg/g)*	**K** (min^{-1})	R^2
	40	**0.0061**	**0.999**	**0.0016**	**0.069**	**0.951**

Notez dans le tableau (**IV-4)** que les coefficients de corrélation sont très proches de 1.Mêmes valeurs de capacités d'adsorption. Et les erreurs relatives sont faibles. Par conséquent, nous avons conclu que la cinétique d'adsorption de l'ibuprofène suit modèle de pseudo-second ordre.

IV.6 Isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant– adsorbât, les isothermes d'adsorption représentent la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

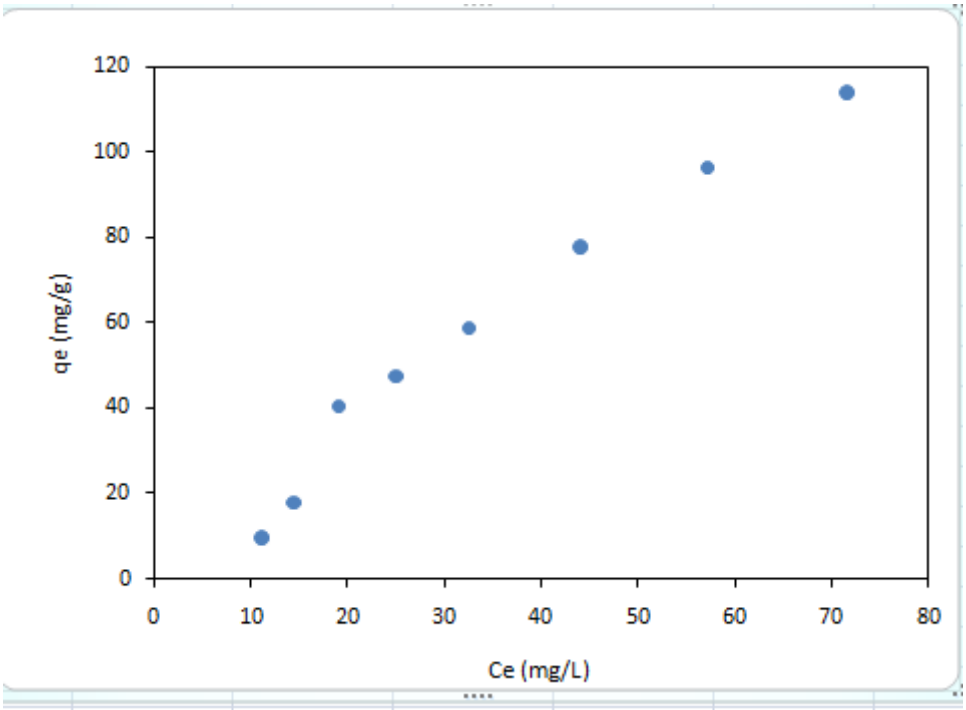


Figure IV-11 : Isotherme d'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse utilisé, CA=2 g/l

De façon globale, ces isothermes montrent qu'elles s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles.

Ce type d'isotherme **(S)** résulte de l'adsorption coopérative, ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals,Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent desinformations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les deux modèles courammentemployés sont de **Langmuir** et **Freundlich.**

IV.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire :

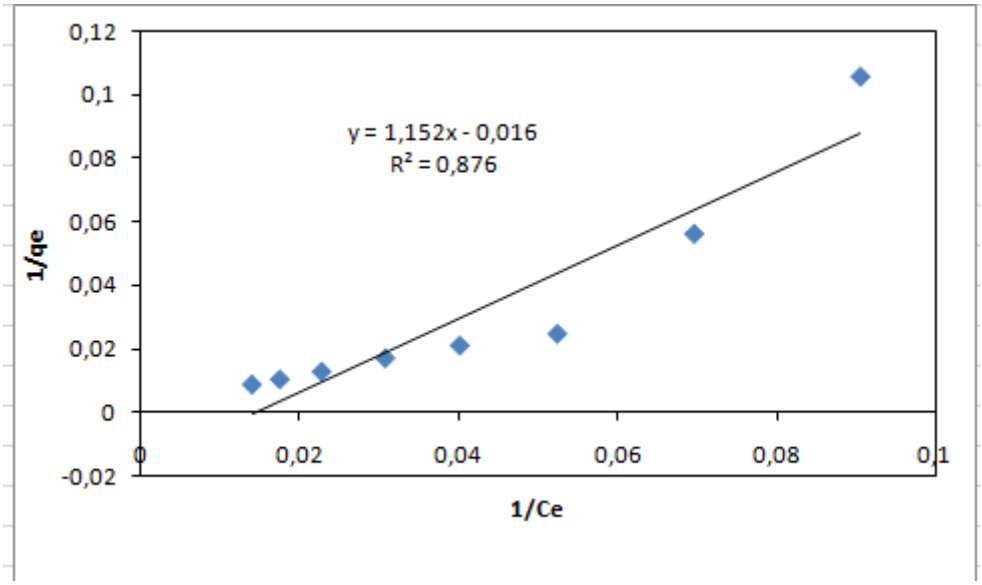


Figure IV-12 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Langmuir.

Nous constatons de la représentation de la linéarisation du modèle de Langmuir que ce modèle est bien satisfait, dans le cas de l'adsorption del'ibuprofène sur la biomasse utilisé.

IV.6.2 Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

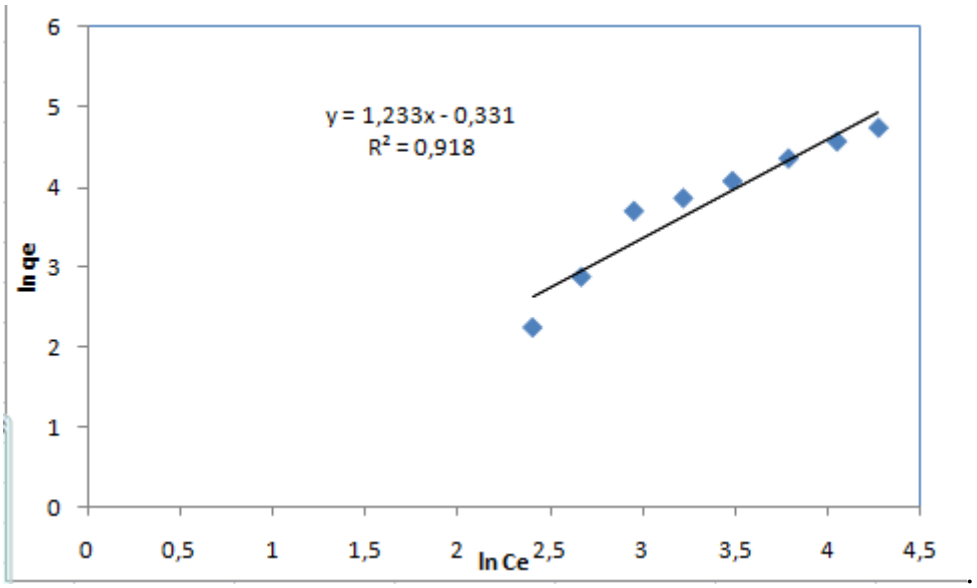


Figure IV.13 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Freundlich.

La modélisation de l'isotherme selon le modèle de Freundlich montre que c et isotherme est obéi à la loi de Freundlich. La courbe tracée présente une bonne linéarité avec le modèle dans le cas de l'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse utilisé.

Le tableau IV-5 porte regroupe les paramètres correspondants aux modèles de Langmuir et de Freundlich, le coefficient de corrélation de droite de régression linéaire ainsi que les valeurs de b (constante de Langmuir) et q_m (capacité maximale d'adsorption).

Tableau IV.5: Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse.

	Langmuir			Freundlich		
Paramètres	k_L (l/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_f (mg/g)	n_f	R^2
L'ibuprofène	0.01	62.5	0.876	2.386	0.81	0.918

D'après les résultats regroupés dans le tableau (IV.5), Les valeurs des coefficients de corrélation R^2sont proches de l'unité, mais nous remarquons que le modèle de **Freundlich** est mieux représentatif, ce qui montre que l'adsorption de l'ibuprofène sur la biomasse se fait en multicouche.

IV- 7 Etude comparative avec des travaux ultérieurs

L'étude comparative de l'élimination d'Ibuprofène sur différents types d'adsorbant strouvé par d'autres travaux est regroupée dans le tableau IV.6.

Tableau IV. 6 :Résultats des travaux antérieurs sur l'élimination IBP sur différents types d'adsorbants.

Adsorbat	Adsorbant	Q_m(mg/g)/ R%	Références
IBP	Notre biomasse	40,46	**Notre travail**
	Argile naturelle	47.846	[65]
	Charbon actif	105.91	[66]
	Montmorillonite	62.5	[67]
	Jordanienne zeolite	1.23	[68]
	Zn-AlLa- HDL calciné	96 %	[69]

D'après ce tableau, les capacités d'adsorption obtenues dans cette étude sont supérieures à celles de tous les adsorbants cités. Par conséquent, la biomasse utilisée sans autre modification pourrait être considéré comme un matériau prometteur à faible coût pour éliminer ce type de rejets.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats et les interprétations concernant l'adsorption de l'ibuprofène en solution aqueuses par la biomasse préparée. La cinétique et la modélisation de cette adsorption sont présentées et discutées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Très peu de données sont disponibles actuellement sur l'impact des résidus de médicaments ou de leurs métabolites sur l'environnement. Une multitude de préparations chimiques sont rejetées dans l'environnement et se déversent ainsi dans les eaux de surface ou la mer.

Certaines de ces molécules seraient suspectées d'exercer des effets sur l'équilibre des écosystèmes aquatique par une exposition prolongée à de faibles concentrations.

Dans le contexte de la réduction et la diminution des polluants comme les produits pharmaceutiques, nous avons choisie l'adsorption comme un procédé pour son efficacité. Pour ce faire, nous avons pris une biomasse issue de l'industrie comme un adsorbant.

Notre biomasse est un rejet industrielle abandonné dans la nature et utilisé comme engrais dans l'agriculture. En effet, la spectroscopie infrarouge a mis en évidence les groupements chimiques responsables en grande partie de l'adsorption.

Nous avons effectué une série de tests d'absorption d'ibuprofène avec de la biomasse en mode batch.

Notre étude a inclus plusieurs effets variables sur la biomasse et l'adsorbant (ibuprofène).

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

- La concentration optimale du l'adsorbat (l'ibuprofène) pour une meilleure adsorption 100mg/l
- La concentration optimale du l'adsorbant (la biomasse) est 2g/l.
- La température affectant l'adsorption est de 20°C

Les résultats obtenus sont soumis à une étude cinétique qui nous permet de confirmer l'efficacité de cette biomasse en termes de quantité adsorbé qui est d'ordre 40.46 mg/g avec un après un temps de contact de 175 mn.

La modélisation de la cinétique, sont effectuées afin de connaitre les meilleurs modèles qu'étaient :

- Le modèle du pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique.

- Pour la modélisation des isothermes, notre biomasse est mieux représentée par le modèle de Freundlich, ce qui nous permet de conclure que l'adsorption a été effectuée en multicouche.

En définitive, cette étude réalisée sur une eau synthétique, a donné des résultats très prometteurs quant à la possibilité d'éliminer des résidus de produits pharmaceutiques des eaux. Il serait intéressant de la poursuivre pour étudier le comportement d'autres molécules pharmaceutiques et surtout de l'appliquer à des eaux réelles (rejets d'usine de fabrication de médicaments, eau potable…) pour rechercher et éliminer les résidus de produits pharmaceutiques qui peuvent nuire à la santé humaine.

Référence bibliographique

[1]Pépin JM, 2006. « Impacts éco toxicologiques de certains médicaments dans l'environnement ».Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke .Québec, Canada,

[2] Sancey B, 2011. « Développement de la bio adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental », thèse de doctorat université de Franche-Comté.

[3] ChritensenFM1998..**«** Pharmaceutical in the invironment - A human risk ? *Reg. Toxicol. Pharmacol. »*.28; 212-221;

[4] Schulman L.J., Sargent E. V. et al., 8 2002. **«** A Humain Health Risk Assessment of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment ». *Hum. Ecole. Risk. Assess.,* 657-680.

[5] Soufan M, ; 2011. «Oxydation par le chlore de composes pharmaceutique », Université de Poitiers ,France ;

[6] Guedidi . H, 2015. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, thèse de doctorat, Université de Grenoble,

[7] Nait Merzoug . N, 2014. « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, mémoire de magister, université Mohamed chérif Massadia Souk-Ahras », p12-14.

Chapitre I : Généralité sur les rejets pharmaceutiques

[8]Bocaly M, 2010. « Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques », thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie,

[9] Fatta-Kassinos D, Meric S, Nikolaou A, 2011. «Pharmaceuticals residues in environnement al waters and wastewater: current state of knowledge and future research», Article, Springer link, New York (États-Unis), 399: 251-75,

[10] Leibig M, Moltmann JF, Knacker T, 2006. «Evaluation of measured and predicted environmental concentrations of selected pharmaceuticals and personal care products», Article,
Environ Sci & Pollute Res, New York (États-Unis), 13(2): 110-9,

[11] Kent K, Weston A, Caminada D, 2006.«Eco toxicology of human pharmaceuticals», Article, Aquat Tox, New York (États-Unis), 76: 122-59,

[12] Pal A, Yew-Hong Gin K, Yu-Chen Li A, et al, 2010. « Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects», article, Sci Tot Environ, New York (États-Unis), 408: 6062-9,

[13] Garric J, Ferrari B, 2005. « Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique », articla, ,Rev Sci Eau , New York, États-Unis,18(3): 307-30,

[14] Camus A, 2007. « La pollution des eaux par le médicament », article, prescrire, France, 27(284):460-4, 2007.

[15] Daughton CG, Ternes TA, «Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change», articl, Environ Health Perspect, New York, États Unis, 107(6): 907-42.

[16] Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, 2006. «Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy», Environ Sci Technol, New York, États-Unis, 40: 357-63, **[17]-Kümmerer K, Steger-Hartmann T, Meyer M,** 1997.«Biodegradability of the antitumor agent if osfamide and its occurrence in hospital effluents and sewage», Water Res, ***31***, 2705-2710,

[18] Balaguer P, François F, ComunaleF, 1999. «Reporter cell lines to study the estrogenic effects of xenestrogens, Sci Total Environ, ***233***, 47-56,

[19] Pillon A, Servant N, et al, 2005. «*In vivo* bioluminescence imaging to evaluate estrogenic activities of endocrine disrupters, Anal Biochem,***340***, 295-302**,**

[20] Steger-Hartmann T, Kümmerer K, Schecker J, 1996. «Trace analysis of the anti-ne oplastic sifos famide and cyclophosphamide in sewage water by two-step solid phase extraction and GC/MS, ***726***, 179-184,

[21] Aherne GW, English J, Marks V, 1985 «The role of immunoassay in the analysis of micro contaminants in river samples, Eco toxicol Environ Saf, ***9***, 79-83, 1985.

[22] Carlson K, Yang S, Cha JM, Doesken K, Davis J, ***24***, 3, 2004. Antibiotics in animal waste lagoons and manure stockpiles, Colorado State Univ Agronomy News,

[23] Golet EM, Alder AC, Hartmann A, Ternes TA, Giger W, 2001. «Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in solid-phase extraction urban wastewater by and liquid chromatography with fluorescence detection, Anal Chem, ***73***, 3632-3638,

[24] Belfroid AC, Vander Horst A, Vethaak AD, et al, 1999. «Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste in The Netherlands, Sci Total Environ, *225*, 101-108,

[25] Heberer T, **J Hydrol** 2002. «Tracking persistant pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, ***266***, 175-189,

[26] Lishman L, Smyth SA, Sarafin K, et al, 2006. «Occurrence and reduction of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada, Sci Total Environ, 367, 544-558,

[27] Ternes TA, Stump M, Mueller J, et al, 1999. « Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I-Investigations in Germany, Sci Total Environ, ***225***, 81-90,

[28] Baronti C, Curini R, d'Ascenzo G, et al, 2000. «Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water, Environ Sci Technol, ***34***, 5059-5066,

[29] Andreozzi R, MarottaR, Praéxus NA, 2003. «Pharmaceuticals *in* STP effluents and their solar photo de gradation in aquatic environment, Chemosphere, ***50***, 1319-1330,

[30] Sedlak DL et Pinkston KE, 2001 Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment, Water Res, ***35***, 56-64,

[31] Ternes, T.A, 1998. Occurrence of drugs I german sewage treatment plants and river. Water Research 32, 3245-3260,

[32] Huggett DB, Cook JC, Ericson JF, Williams RT, 2003. «A theoretical model for utilizing mammalian pharmacology and safety data to prioritize potential impacts of human pharmaceuticals to fish, Hum Ecol Risk Assesment, ***9***, 1789-1799,

[33] Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L, Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage trématent plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection, J Chromatogr A, 1134, 101-111

[34] Lindqvist N, Tuhkanen T, Kronberg L, 2004. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters, Water Res, 39, 2219-2228,

[35]Janex-Habibi ML, Bruchet A, Ternes T, 2004. Effets des traitements d'eau potable et d'épuration des eaux usées sur les résidus médicamenteux. Résultats du projet Poséidon, TSM, 11, 59-67,

[36] Buser HR, Poiger T, Müller MD, 1998. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapids photo dégradation in a lak. Environ Sci Technol, 32, 3449-3456,

[37] Tixier C, Singer HP, Oellers S, Muller SR, 2003. Occurrence and fate of car amaze pine, clofibricacide ,diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters, Environ Sci Techol, 37, 1061-1068,

[38] Buser HR, Poiger T, Müller MD, 1999. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewaters, Environ Sci Technol, 33, 2529-2535,

[39] BIAM, consulté le 6 février 2006.Banque d'information automatisée sur les médicaments. Site Internet officiel de la BIAM,

[40] Ambuludi L, 2012. Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique, Thèse de doctorat 2012.

[41] Addouch. Kh, Seddari. S, Cherifia. H, Yous. Rand Khalladi. R, 2022 . Raw clay for ibuprofen and chlortetracycline removal from aqueous solution, Des alin Water Treat, 265: 134-145,

[42] USEPA 2000. Estimation Program Interface (EPI). Suite, V3.12. USEPA, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington DC,

[43]HallingS. B, Nors Nielsen S, LanzkyP. F, Ingerslev F, HoltenL, et Jorgensen S. E, 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. Chemosphere, vol. 36, no 2, p. 357-393,.

[44] Han G. H, Hur H. G, et Kim S. D, 2006.Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: occurence and toxicity to *Daphnia magna*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 25, no 1, p. 265-271,

[45]Delange H. J, Noordoven W, MurkA. J, Lurling M. et Peeters E. T, 2006.Behavioural responses of *Gammaruspulex* (crustacean, amphipod) to low concentrations of pharmaceuticals. Aquatic Toxicology,

[**46]Pamonti F, Netting A. G, Calamari D. et NeilanB. A,** 2004. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis*sp and *Lemnaminor*. Aquatic Toxicology, vol. 67, no 3, p. 387-396,

[47] Touati S, 2013. Élaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de nanocomposites à base d'alginate. Thèse de doctorat en chimie des matériaux, université d'Oran, 2013.

[48] Sahnoun S, 2018. Etude des propriétés physico-chimiques des surfaces de structure lamellaire. Elimination des micro polluants, these de doctorate, université de Sétif,

[49] Kyzas G.Z, Fu J, Lazaridis N.K,Bikiaris D. N,MatisK.A, 2015. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials, Journal of Molecular Liquids 209 87–93, 2015.

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

[50] Naima Gherb 17 / 12 /2008 Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels en vue de l'obtention du doctorat en science sen génie des procèdes

[51] ChitorC.E, (1992). Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide solide, Édition O.P.U. Alger,

[52] IBN Ghazala M, 11/07/2009 synthèse des complexes organon et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des aux chargées en métaux lourds.

[53] Farsi C, 2023.Traitement des rejets pharmaceutiques Par couplage adsorption – biosorption,Thèse de doctorat, université de Médéa,

[54] Djelloul C, (2014). Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat en sciences en chimie industrielles, Université de Biskra,

[55] Reffes A, 2010. Etude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. Thèse de doctorat en génie de l'environnement, Université de Constantine,

[56] Khedda A, Mazzini K, 2019. «Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysite », Mémoire de Master en chimie pharmaceutique, Université Djilali Bounaàma de Khemis Miliana, pp (48-21),

[57] Lagergren S, 1989.About the Theory of So-called adsorption of soluble substance, K Svenska Vetens kapsakad Handl, 24, pp (1-39),

[58] Ho, Y.S, Mckay G, 1999. Pseudo-second-order model for sorption process Biochem, 34, pp (451-465),

[59] Guessoum K, 2020.mémoire de master, Élimination du nickel(II)à base de noix d'olives, P 28,

[60] **Serge Moreau**01.12.2003 l'adsorption et l'environnement

[61]Madani MA,. 2014. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon rn grain et la bentonite). Université Mohamed Khaider-Biskra,

[62]. BARKA Noureddinele 04/12/2004 Etude Barbat comparative des propriétés d'adsorption de quelques m micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude Présenté à la Faculté des Sciences d'Agadir pour l'obtention du Diplôme d'Etudes Supérieures Approfondies

[63]Biomasse connaissance des énergies 02 octobre 2013

[64]Abouseoud M,2021 Cours biomasse & biocarburants, master un génie chimique université Yahia Fares de Médéa.

[65] **Addouch. Kh, Seddari. S, Cherifia. H, Yous. R and Khalladi. R**, 2022 Raw clay for ibuprofen and chlortetracycline removal from aqueous solution, Des alin Water Treat, 265: 134-145.

[66] **Streit. A.F.M, Collazzo. G.C, Druzian. S.P, Verdi. R.S, Folleto. E.L, Oliveira. L.F.S and Dotto. G.L,** 2021 Adsorption of Ibuprofen, Ketoprofene and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage Industry, Chemosphere., 262: 128322.

[67] **Khalaf. S, Alrimawy. F, Khamis. M, Ni. Sr, Scrano. L, Bufo. S.A and Karaman. R**, 2015 Efficiency of Membrane Technology Activated Charcoal and a Clay Micelle Complex for the Removal of Ibuprofen and Me fenamic Acid, Int. j. case stud., 4: 38-78.

[68] **Al-rimawi1. F, Daana. M, Khamis. M, Karaman. R, Khoury and H, Qurie. M, 2019** Removal of Selected Pharmaceuticals from Aqueous Solutions Using Natural Jordanian Zeolite Arabian, J. Eng. Sci., 44:209–215.

[69] **Shen. X, Zhu. Z, Zhang. H, Di1. G, Chen. T, Qiu. Y and Yin. D, 2020** Carbonaceous composite materials from calcination of azo dye-adsorbed layered double hydroxide with enhanced phot ocatalytice fciency for removal of Ibuprofen in water; Environ. SCI Eur., 32:77.