

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

BOUAFIA Idir
KERROUCHE Nabil

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

**ÉTUDE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION D'UN CHARBON
ACTIF COMMERCIAL VIS-À-VIS DE LA MOLÉCULE
D'IBUPROFÈNE : MODÉLISATION ET OPTIMISATION**

Soutenu le 06 /07 / 2022

Devant le jury:

M ^{er} LOUNICI	Hakim	Prof	UAMO, Bouira	Président
M ^{me} ZIANI	Salima	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
M ^{me} MANSOURI	Lynda	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
M ^{me} HAMMACHE	Fadila	MCB	UAMO, Bouira	Encadrant
M ^{me} ZAABAR	Aida	MCA	UAMO, Bouira	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage et la volonté afin de mener à bien notre projet de fin d'étude.

C'est avec une grande estime que nous adressons un gigantesque merci à Madame **Oughlis-Hammache F**; qui nous a fait un grand honneur de diriger ce travail. Nous la remercions pour ses remarques et son aide, ses précieux conseils donnés avec une extrême aimabilité, ses encouragements, son soutien indéfectible et sa compréhension durant la réalisation de ce travail.

Nous vous remercions vivement et nous tenons à vous exprimer notre reconnaissance et notre gratitude.

Nous remercions vivement les honorables membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et pour avoir cédé de leur temps pour nous honorer et évaluer notre mémoire.

Nous remercions l'ensemble des enseignants et du personnel du département de Génie des Procédés pour toutes les connaissances et orientations qu'ils nous ont transmises.

Nous tenons à remercier aussi toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

C'est avec profonde gratitude et sincères mots que je dédie ce Modeste travail

À Mes Très chers Parents

Pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont
apportés durant mes études,

Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect et ma considération pour les
sacrifices qu'ils ont consentis pour mon bien-être

Puisse Dieu leur accorde santé, bonheur et longue vie.

À mes deux chers frère Amar et Djamel, et mes deux sœurs adorées Yamina et Cherifa.

À la mémoire de ma tante et mes grands-parents

que dieu les accueille dans son vaste paradis.

Je le dédie également

À mon cher cousin Kousseila et toute la famille BOUAFIA

À mon ami et binôme Nabil

À mes chers amis Rinas, Aissa, Abdelhak, Aksel, Lotfi, Kamel, Nadjib, Younes, Riyad,

Nadir, Amar, Zahir, Lyes.

À tous les étudiants de la promotion 2021/2022 Master Génie Chimique

Et à toute personne qui a contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce travail, en
particulier Rinas, Hanaa, Sabrina, Hadjer, Meriem et les Ingénieurs de laboratoire.

Idir

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À la mémoire de mon père, et sœur, j'espère, que du monde qui est le votre maintenant, vous apprécierez cet humble geste comme preuve de reconnaissance. Que dieu garde vos âmes dans son vaste paradis.

A ma chère mère, qu'aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous ne cessez de consentir depuis m'a naissance, durant mon enfance, et même à l'âge adulte. Que Dieu vous préserve de tout malheur.

Je le dédie également à mon frère, mes sœurs adorées, Karim et Hakim.

A ma grand-mère, pour ces bénédictions.

A mon ami et binôme Idir.

A mes chers Amis Rabia, Hamza, Rinas, Adel, Sadeq, Idir, Madjid, Yaçine.

Et à toute personne qui a contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce travail, en particulier Sabrina, Hadjer et les Ingénieurs de laboratoire.

Nabil

Sommaire

Liste des abréviations.....	I
Liste des tableaux.....	III
Liste des figures.....	V
INTRODUCTION GENERALE.....	01
Références bibliographiques.....	03
CHAPITRE I : Adsorption de micropolluants médicamenteux sur charbon actif en milieu aqueux.....	04
I.1 Les micropolluants médicamenteux dans l'environnement.....	04
I.1.1 Origines des substances médicamenteuses dans les eaux.....	04
I.1.1.1 Les sources diffuses	04
I.1.1.2 Les sources ponctuelles	04
I.1.2 Devenir et dégradation dans l'environnement.....	05
I.1.3 Impact des résidus médicamenteux sur l'environnement	06
I.1.4 Méthodes d'élimination des rejets médicamenteux.....	06
I.2 Adsorption sur charbon actif.....	07
I.2.1 L'Adsorption.....	07
I.2.1.1 Mécanisme d'adsorption.....	08
I.2.1.2 Facteurs influençant l'adsorption	09
I.2.1.2.1 Les propriétés de l'adsorbant (CA).....	09
I.2.1.2.2 Les propriétés de l'adsorbât.....	09
I.2.1.2.3 Les conditions opératoires.....	09
I. 2.1.3 Isothermes d'adsorption	09
I. 2.1.3.1 Modèle de Langmuir.....	11
I. 2.1.3.2 Modèle de Freundlich	12
I. 2.1.3.3 Modèle de Temkin.....	13
I.2.1.4 Cinétique d'adsorption.....	13
I.2.1.4.1 Équation de pseudo-premier ordre.....	13
I.2.1.4.2 Equation de pseudo-second ordre	14
I.2.2 Le charbon actif.....	14
I.3 Adsorption sur charbon actif : synthèse bibliographique.....	15
Références bibliographiques.....	18

Chapitre II : GÉNÉRALITÉS SUR LES PLANS D'EXPÉRIENCES.....	21
II.1 Principe des plans d'expériences.....	21
II.2 Étapes chronologiques des plans d'expériences.....	22
II.3 Terminologies	22
II.4 Principaux avantages des plans d'expériences	23
II.5 Types des plans d'expériences.....	24
II.5.1 Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k)	24
II.5.2 Les plans pour surfaces de réponses	25
II.5.2.1 Les plans composites centrés	25
II.5.2.2 Propriétés des plans composites centrés	27
II.6 Analyse statistique	27
II.6.1 Vérification de la signification des coefficients (effets)	27
II.6.2 Validation du modèle par l'analyse des variances.....	28
II.6.2.1 Test de signification global de la régression	28
II.6.2.2 Test de défaut d'ajustement	28
II.6.3 Coefficients de détermination (R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$)	29
Références bibliographiques.....	30
Chapitre III : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	31
III.1 Caractérisation du charbon actif en grains (CAG)	31
III.1.1 Caractérisation texturale	31
III.1.1.1 Masse volumique apparente	31
III.1.1.2 Masse volumique réelle	31
III.1.1.3 Volume poreux total du CA	32
III.1.1.4 Taux d'humidité.....	32
III.1.1.5 Indice d'iode	32
III.1.1.6 Indice de bleu de méthylène.....	33
III.1.2 Caractérisation physico-chimique	33
III.1.2.1 pH de contact	33
III.1.2.2 Méthode de dérivé de pH (pH au point de charge nulle (pH_{PZC}))	33
III.1.2.3 Méthode de Boehm	34
III.1.3 Caractérisation structurale	34

III.2 Régénération du charbon actif	35
III.3 La molécule d'ibuprofène	36
III.4 Dispositif expérimental et mode opératoire	37
Références bibliographiques.....	40
CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	41
IV.1 Caractérisation du charbon actif	41
IV.1.1 Caractérisation texturale	41
IV.1.1.1 Taux d'humidité	41
IV.1.1.2 Volume poreux total et porosité	41
IV.1.1.3 Détermination de l'indice de bleu de méthylène et de l'indice d'iode.....	42
IV.1.2 Caractérisation physico-chimique	43
IV.1.2.1 Point de la charge nulle (pHpzc), pH de contact et méthode de Boehm.....	43
IV.2 Étude cinétique	44
IV.2.1 Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption de l'IB	44
IV.2.1.1 Effet de la masse de l'adsorbant	44
IV.2.1.2 Effet de la concentration initial en IB.....	46
IV.2.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	48
IV.2.2.1 Modèle de Langmuir.....	49
IV.2.2.2 Modèle de Freundlich.....	50
IV.2.2.3 Modèle de Temkin.....	51
IV.2.3 Modèles cinétique	52
IV.2.3.1 Cinétique du pseudo-premier ordre.....	52
IV.2.3.2 Cinétique du pseudo-second ordre.....	53
IV.3 Modélisation et optimisation.....	54
IV.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux.....	55
IV.3.1.1 Choix du plan expérimental	55
IV.3.1.2 Choix des facteurs.....	55
IV.3.1.3 Choix de la réponse	55
IV.3.1.4 Construction de la matrice des expériences	56
IV.3.1.5 Elaboration du modèle du premier degré.....	57
IV.3.1.6 Validité du modèle	57

IV.3.1.7 Analyse graphique de la régression.....	58
IV.3.2 Plan composite centré (PCC).....	59
IV.3.2.1 Élaboration du modèle de second degré	59
IV.3.2.2 Signification des coefficients.....	61
IV.3.2.3 Analyse de la variance.....	62
IV.3.2.4 Analyse des résidus.....	63
IV.3.2.5 Défaut d'ajustement.....	63
IV.3.2.6 Analyse graphique de la régression.....	64
IV.3.2.7 Optimisation.....	64
IV.4 Effet du pH de la solution sur l'adsorption.....	66
IV.5 Régénération du charbon actif	67
IV.6 Analyse infrarouge à transformée de Fourier.....	68
Références bibliographiques.....	71
CONCLUSION GENERALE.....	72
Annexes	
Résumé	

Liste des abréviations

Abs : Absorbance

CA : Charbon actif

CAG : Charbon actif en grains

CAP : Charbon actif en poudre

HCL : Acide chlorhydrique

IB : Ibuprofène

IBM : Indice de bleu de méthylène

Ia : Indice d'iode (mg/g)

K : Nombre des facteurs étudiés

K₁ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min)

K₂ : Constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre

K₂CO₃ : Carbonate de potassium

K_a : Coefficient de distribution

K_F : Constante associée à la capacité d'adsorption (Lg⁻¹)

K_L : Constante de Langmuir (l/mg)

Log KOW : Solubilité différentielle

m_{ads} : Masse de l'adsorbant (mg)

Na₂CO₃ : Carbonate de sodium

NHCO₃ : Bicarbonate de soude

NaOH : Hydroxyde de sodium

PCC : Plan composite centré

pH : Potentiel Hydrogène

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle

pK_a : Constante de dissociation

q_e : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg/g)

q_{e cal} : Capacité d'adsorption calculée

q_{e exp} : Capacité d'adsorption expérimentale

q_{max} : Quantité maximale adsorbable (mg/g)

q_t : Capacité d'adsorption au temps t (mg/g)

R² : Coefficient de corrélation

R_L : Facteur de séparation

Liste des abréviations

t : Temps (min)

V : Volume de la solution (l)

W: Vitesse de circulation de la solution (tr/min)

X_j : Variables codées

y : Rendement d'adsorption (%)

y_i : Valeur de la réponse

Z_j : Facteurs ou variables réelles

Z_j(min) : Niveau (borne) inférieur

Z_j(max) : Niveau (borne) supérieur

Liste des tableaux

Chapitre I : Étude bibliographique

Tableau I.1 : Principales classes de substances médicamenteuses identifiées dans les eaux

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de l'adsorption physique et chimique

Tableau I.3 : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption

Chapitre II : Généralités sur les plans d'expériences

Tableau II.1 : Nombre de points N_0 au centre et valeurs de α selon la propriété recherchée pour le plan composite

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.1 : Quelques caractéristiques de l'ibuprofène

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1 : Taux d'humidité du CAG

Tableau IV.2 : Caractéristiques texturales du CAG

Tableau IV.3 : Valeurs des indices I_{BM} et I_d

Tableau IV.4 : Quantités en groupements fonctionnels à la surface du CAG

Tableau IV.5 : Rendement d'adsorption à différentes masses de charbon

Tableau IV.6 : Rendement d'adsorption pour différentes concentrations initiales en ibuprofène

Tableau IV.7 : Constantes de Langmuir

Tableau IV.8 : Valeurs des facteurs de séparation R_L à différentes concentrations initiales en ibuprofène

Tableau IV.9 : Constantes de Freundlich

Tableau IV.10 : Constantes de Temkin

Tableau IV.11 : Constantes de la cinétique du premier ordre

Tableau IV.12 : Constantes cinétiques de second-ordre

Tableau IV.13 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux

Tableau IV.14 : Matrice des expériences du plan 2^4

Tableau IV.15 : Résultats des essais au centre du domaine

Liste des tableaux

Tableau IV.16 :Domaine d'étude du PCC

Tableau IV.17 :Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré

Tableau IV.18 :Valeurs des coefficients estimés du modèle quadratique et leur signification (logiciel JMP)

Tableau IV.19 :Analyse de la variance (JMP)

Tableau IV.20 : Défaut d'ajustement

Tableau IV.21 :Valeurs optimales des facteurs (logiciel JMP)

Tableau IV.22 : Taux d'adsorption $y(\%)$ du CAG régénéré après 3 cycles

Tableau IV.23 : Bandes caractéristiques de l'IB et du CAG

Liste des figures

Chapitre I : Étude bibliographique

Figure I.1 : Quelques procédés d'élimination des rejets médicamenteux

Figure I.2 : Représentation du phénomène d'adsorption et des différentes étapes de la cinétique

Figure I.3 : Différents types d'isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide (Giles et al. 1974). Schéma issu de Merle (2009)

Figure I.4 : Structure chimique du charbon actif, d'après Bansal et al

Chapitre II : Généralités sur les plans d'expériences

Figure II.1 : Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expérience

Figure II.2 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3

Figure II.3 : Domaine d'étude d'un plan composite centré à deux facteurs

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure III.1 : Spectroscopie infrarouge de type Jasco FT/IR-4200

Figure III.2 : Schéma du dispositif expérimental

Figure III.3 : Photo du spectrophotomètre UV-visible

Figure III.4 : Courbe d'étalonnage

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure IV.1 : Détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) du CAG

Figure IV.2 : Quantités adsorbées en fonction du temps à différentes masses de charbon ($V = 60 \text{ ml}$, $C_0 = 15 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 2$, $W = 25 \text{ tr/min}$)

Figure IV.3 : Rendement d'adsorption en fonction de la masse de CAG ($V = 60 \text{ ml}$, $C_0 = 15 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 2$, $W = 25 \text{ tr/min}$)

Liste des figures

Figure IV.4 : Quantités adsorbées en fonction du temps à différentes concentrations initiales en ibuprofène ($V= 60$ ml, $m_{ads} = 25$ mg, $pH=2$, $W = 25$ tr/min)

Figure IV.5 : Rendement d'adsorption en fonction des différentes concentrations initiales en ibuprofène ($V= 60$ ml, $m_{ads}= 25$ mg, $pH=2$, $W = 25$ tr/min)

Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption de l'ibuprofène ($T= 25$ °C, $V= 60$ ml, $m_{ads} = 25$ mg, $pH=2$, $W = 25$ tr/min)

Figure IV.7 : Isotherme de Langmuir linéarisée

Figure IV.8 : Isotherme de Freundlich linéarisée

Figure IV.9 : Isotherme de Temkin de linéarisée

Figure IV.10 : Cinétique d'adsorption du premier ordre

Figure IV.11 : Cinétique d'adsorption du seconde-ordre

Figure IV.12 : Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses estimées

Figure IV.13 : Représentation graphique des résidus en fonction des valeurs prédites

Figure IV.14 : Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses estimées

Figure IV.15 : Surfaces de réponses dans les plans X_1 - X_3 (Vitesse de la solution/concentration initiale en ibuprofène), X_2 - X_3 (Masse de l'adsorbant-concentration initiale en ibuprofène) et X_3 - X_4 (concentration initiale en ibuprofène-pH de la solution)

Figure IV.16 : Isoréponses dans le plan X_2 - X_3 (Masse de l'adsorbant-Concentration en ibuprofène), et le plan X_3 - X_4 (Concentration en ibuprofène- pH)

Figure IV.17 : Taux d'adsorption en fonction du nombre de cycles de régénération

Figure IV.18 : Spectre IR de la molécule d'ibuprofène

Figure IV.19 : Spectres FTIR du charbon actif vierge (CAV), CA avant régénération (CAAR), CA après 01 cycle de régénération dans les conditions optimales (CARC1), CA après 03 cycles de régénération dans les conditions optimales CO (CARC3)

INTRODUCTION GENERALE

Le développement rapide de l'activité industrielle pharmaceutique, ainsi que l'accès aux soins et à la sécurité sociale des populations ont été à l'origine de la progression considérable de l'espérance de vie, de la production et de la consommation des médicaments. Néanmoins, si notre attention s'est essentiellement portée, à juste titre, sur les bénéfices pour l'homme et sa santé, elle a été insuffisante sur les conséquences désastreuses sur l'environnement.

En effet, les micropolluants organiques médicamenteux se retrouvent dans tous les compartiments de notre environnement, essentiellement dans les eaux, à de faibles concentrations certes (de l'ordre du $\mu\text{g/L}$), mais leur non biodégradabilité, leur toxicité, ainsi que leur potentiel d'accumulation et de persistance, constituent un danger majeur. Les principales sources de contamination des eaux sont connues : les rejets domestiques, les rejets associés à l'industrie pharmaceutique, les établissements de soin, les rejets associés aux activités vétérinaires et à la pisciculture et les apports provenant de médicaments non utilisés [1].

De ce fait, les chercheurs de différentes disciplines (chimie, pharmacologie, toxicologie, physiologie végétale,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces éléments polluants impliqués directement dans l'apparition des déséquilibres au niveau des écosystèmes.

A cet égard, plusieurs procédés physiques, chimiques et biologiques de dépollution des eaux usées ont été développés afin de les traiter. Parmi ces techniques, le procédé d'adsorption : est une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation aussi bien au niveau des laboratoires qu'à l'échelle industrielle. Son principe consiste à piéger des molécules à l'aide d'un matériau solide appelé adsorbant.

Les charbons actifs, sont les adsorbants les plus couramment utilisés depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [2], en raison de leurs grandes performances, leur faible coût et leur possibilité de régénération. Leur efficacité d'adsorption est liée à leur grande surface spécifique, leur volume poreux et leurs groupements fonctionnels de surface [3].

INTRODUCTION GENERALE

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail qui se fixe comme objectif l'étude de la capacité d'adsorption en milieu aqueux, d'un charbon actif commercial dans l'élimination de la molécule d'ibuprofène. Cette dernière est un anti-inflammatoire non stéroïdien le plus consommés au niveau mondial, et souvent le plus identifié dans les effluents des usines de traitement des eaux usées [4].

Les expériences sont réalisées dans une colonne à lit fixe, fonctionnant en circuit fermé. Quatre paramètres jugés les plus influents sur le taux d'adsorption ont été choisis: la concentration initiale de la solution en ibuprofène, le pH et la vitesse de circulation de la solution et la masse de l'adsorbant.

Notre mémoire est subdivisé en quatre chapitres.

Le **CHAPITRE I**, porte sur les micropolluants, principalement les micropolluants médicamenteux, leurs origines, leur impact sur l'environnement et les méthodes d'élimination. Des notions générales sur le procédé d'adsorption, principalement sur charbon actif ont été rappelées.

Le **CHAPITRE II** présente des rappels sur les plans d'expériences utilisés pour modéliser le processus d'adsorption. Il met principalement l'accent sur le plan composite centré. Quelques tests statistiques ont été rappelés.

Le **CHAPITRE III**, décrit le matériel et les méthodes utilisées pour la caractérisation du charbon, la procédure expérimentale suivie pour l'étude de l'adsorption et les différentes techniques d'analyse

Dans le **CHAPITRE IV**, sont présentés les résultats de la caractérisation texturale et physico-chimique du charbon actif utilisé, de l'étude cinétique et de la modélisation des isothermes d'adsorption. Les modèles cinétiques du premier et du second ordre sont aussi testés.

Les résultats de la modélisation et de l'optimisation par la méthode des plans d'expériences sont présentés en détail. Une analyse infrarouge à transformée de Fourier a permis d'élucider le mécanisme d'adsorption.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives à envisager clôturent notre mémoire.

Référence Bibliographiques :

- [1] L. Wiest et al., Impact des rejets de médicaments sur le milieu récepteur : résultats des projets Sipibel et Irmise. *Techniques Sciences Méthodes*, 6 (2016) 12-21.
- [2] A. Abdelbaki, Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge de nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat (2010) Université Mentouri Constantine, Algérie.
- [3] M. L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, Étude comparative de la capacité absorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. *Sciences & Technologie*, 23 (2005) 55-59.
- [4] S. L. Ambuludi, Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Thèse de doctorat (2012) Université Paris-Est, France.

CHAPITRE I

ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS MEDICAMENTEUX SUR CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX

Les micropolluants médicamenteux sont souvent détectés dans les eaux usées. Leur présence dans l'environnement pose un sérieux problème de santé publique, d'où la nécessité de les traiter, avant leur rejet, dans la nature.

Différentes techniques de traitement sont rapportées dans la littérature telles que les procédés de séparation membranaire, l'irradiation ultrasonique, par UV, les procédés d'oxydation avancée et combinées, la dégradation électrochimique, l'extraction en utilisant des polymères à empreintes moléculaires, l'adsorption sur de la silice mésoporeuse, sur des polymères en cyclodextrines [1] ou sur des charbons actifs préparés à partir de différents précurseurs.

I.1 Les micropolluants médicamenteux dans l'environnement

Plusieurs études ont montré que ces micropolluants ont des effets néfastes sur les êtres humains. Différentes substances sont retrouvées, de nos jours, même dans les eaux potables sous forme de traces. Le tableau I.1 rassemble les principales classes de substances médicamenteuses identifiées dans les eaux [2].

I.1.1 Origines des substances médicamenteuses dans les eaux usées

D'après l'Académie Nationale de Pharmacie (2008) il convient de distinguer 2 types de sources de contamination : les sources diffuses et les sources ponctuelles à l'origine [3] :

I.1.1.1 Les sources diffuses

Elles comprennent les rejets médicamenteux des hommes en traitement ambulatoire et des animaux domestiques [3].

Les médicaments non utilisés sont parfois dispersés par les déchets ménagers ou rejetés directement dans les égouts ou dans les toilettes [2].

I.1.1.2 Les sources ponctuelles

Elles sont à l'origine de pollutions plus concentrées ; et sont liées à la fabrication des substances médicamenteuses dans l'industrie chimique qui les synthétise, il en est de même pour l'industrie pharmaceutique qui met ces molécules en formes pharmaceutiques [3].

CHAPITRE I

Ainsi, les établissements de soins comme : les laboratoires d'analyses médicales, les hôpitaux..., sont souvent perçus comme une des sources principales de rejets de résidus médicamenteux, On distingue en particulier les produits radiopharmaceutiques et les anticancéreux radioactifs [4].

Les élevages industriels d'animaux et des piscicoles, apportent aussi une contribution locale parfois importante à la contamination des milieux aqueux (les antibiotiques, les antiparasitaires, les hormones et les promoteurs de croissance) [2].

Tableau I.1 : Principales classes de substances médicamenteuses identifiées dans les eaux [2]

—Analgésiques et antalgiques	—Anti-diabétiques
– Antagonistes de l'angiotensine II	–Antifongiques
–Anti-acides	–Antigoutteux
–Anti-arythmiques	–Anti-hypertenseurs
–Antiasthmatiques	–Anti-inflammatoires non stéroïdes (AINS)
–Antibiotiques	–Anti-ischémiques
–Anticonvulsivants	–Anti-parasitaires
–Antidépresseurs	–Antipsychotiques
–Anxiolytiques	–Antiseptiques
–Anti-ulcéreux	–Régulateurs lipidiques
–Béta-bloquants	–Stéroïdes et Hormones
–Bloquants des canaux calcium	–Stimulants cardiaques
–Bronchodilatateurs	–Stimulants du SNC
–Diurétiques	–Substances illicites
–Produits de diagnostic	

I.1.2 Devenir et dégradation dans l'environnement

Le devenir des médicaments dans l'eau est fonction d'une part des caractéristiques physicochimiques de chaque molécule, comme la solubilité dans l'eau, la constante d'acidité de l'équilibre acido-basique (pKa). D'autre part, il est fonction des conditions du milieu dans l'eau, la température, le pH, la présence de cations, le potentiel d'oxydoréduction, la présence de matières en suspension et de matières organiques entrant en jeu.

I.1.3 Impact des résidus médicamenteux sur l'environnement

La présence continue de résidus médicamenteux dans l'environnement représente un risque potentiel pour la faune, la flore et l'homme. Parmi les impacts des résidus médicamenteux, on cite :

- Pollution de l'atmosphère, par incinération des déchets médicamenteux fortement concentrés comme (les déchets hospitaliers ou MNU).
- Pollution des sols par les aliments, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires, mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration [3].
- Pollution des eaux de surface (rivières, lacs...), eaux souterraines, eaux de mer et même les eaux potables par le rejet direct des médicaments dans ces milieux.
- Extinction de certains types d'animaux, comme le cas de la disparition de 3 espèces de vautours en Asie du Sud mise en relation avec l'utilisation de l'anti-inflammatoire diclofénac pour soigner le bétail domestique [3].
- Impact des anticancéreux sur les animaux mais aussi sur l'homme, car ils font partie des médicaments cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction [2].
- Les hormones telles que l'éthinylestradiol ou la progestérone, ont montré leur potentiel dangereux, marqué par exemple par l'apparition d'hermaphrodisme vis-à-vis des poissons, des changements de sexe, des malformations...etc [5].

I.1.4 Méthodes d'élimination des rejets médicamenteux

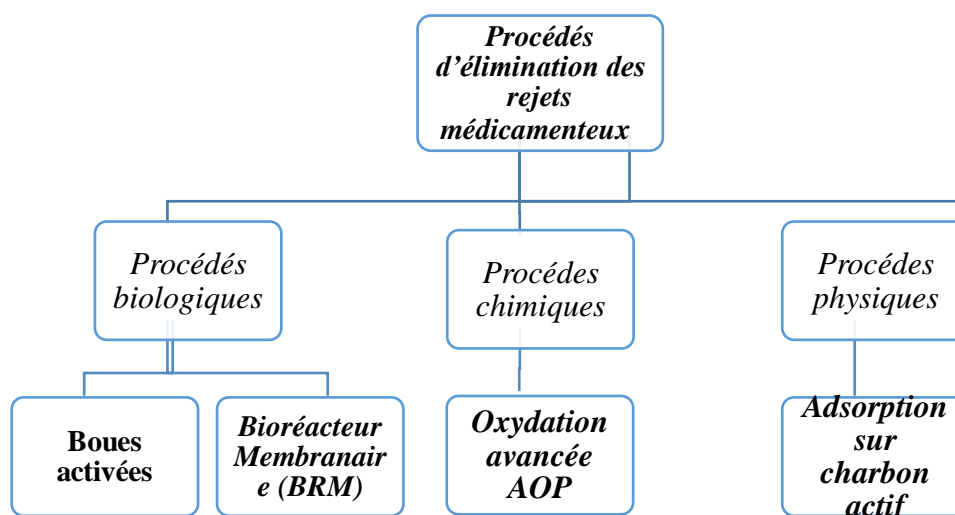


Figure I.1 : Quelques procédés d'élimination des rejets médicamenteux

I.2 Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif est un traitement tertiaire, destiné à traiter les polluants qui se trouvent à l'état de traces ou à de faibles concentrations.

I.2.1 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides, selon deux processus, physique et chimique, qui correspondent à une réaction hétérogène sans disparition de phase. Ce processus peut être réversible par modification de la concentration ou des conditions environnementales (pH) [6].



M : Représente une molécule d'adsorbat (gaz ou liquide).

S : Représente un site d'adsorption.

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

L'adsorption peut être physique (**physisorption**) ou chimique (**chimisorption**) [7] :

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de l'adsorption physique et chimique [8]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	Basse	Elevée
Energie d'adsorption	Inférieure à 83.68 kJ/mol	De 62.76 à 104.60 kJ/mol
Nature de liaison	Force de Van Der Waals	Force chimique
Cinétique	Rapide	Lente
Désorption	Facile	Difficile
Energie d'activation	Pas d'énergie d'activation	Possibilité de la mise en jeu de l'énergie d'activation
Nature des couches formées	Multicouche	Monocouche
Energie de liaison	Inférieure à 40 kJ	Supérieure à 40 kJ

I.2.1.1 Mécanisme d'adsorption

Le transfert d'un soluté de la phase liquide vers les sites d'adsorption d'un adsorbant se déroule en quatre étapes (Weber, 1984) (Figure I.2) [9] :

- **Etape 1** : transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant par diffusion. Le gradient de concentration en soluté entre le liquide et la surface de l'adsorbant est à l'origine de cette diffusion.
- **Etape 2** : transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant par diffusion dans les macropores et les mésopores.
- **Etape 3** : transfert du soluté vers les micropores sous l'effet d'un gradient de concentration à l'état libre dans le liquide intra-particulaire et à l'état lié à la surface d'un site d'adsorption vers un site adjacent.
- **Etape 4** : l'adsorption se produit dans un premier temps sur les sites les plus actifs de l'adsorbant. Les micropores se remplissent ensuite complètement jusqu'à atteindre un palier. A partir de ce palier, l'adsorption peut éventuellement se poursuivre en multicouches.

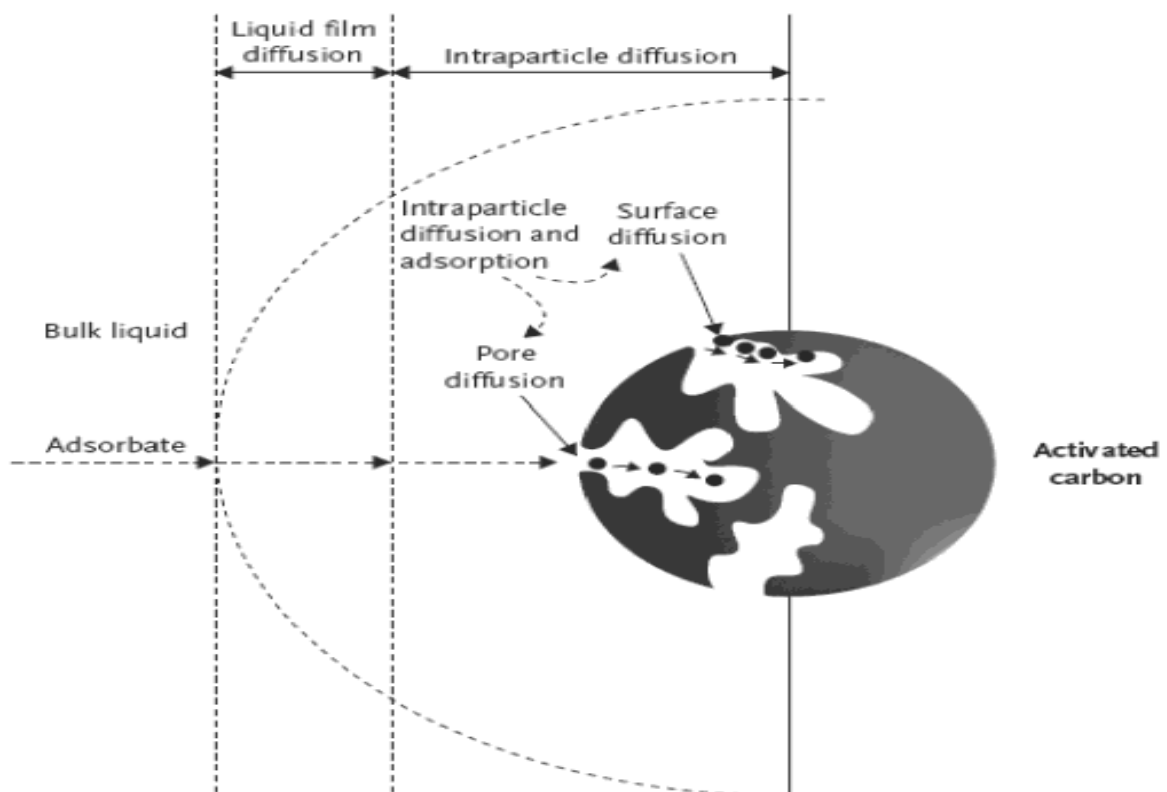


Figure I.2 : Représentation du phénomène d'adsorption et des différentes étapes de la cinétique [10]

I.2.1.2 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption est influencée par :

I.2.1.2.1 Les propriétés de l'adsorbant (CA)

- Volume poreux (cm^3/g) ;
- Degré d'activation (%) ;
- Surface spécifique (m^2/g) ;
- Surface externe (m^2/g) ;
- Granulométrie ;
- Forme (CAG, CAP) ;
- Dureté ;
- Masse volumique apparente (kg/m^3).

I.2.1.2.2 Les propriétés de l'adsorbât

- Structure de la molécule ;
- Solubilité dans l'eau (mg/L) ;
- Concentration (mg ou $\mu\text{g}/\text{L}$) ;
- Point d'ébullition.

I.2.1.2.3 Les conditions opératoires

- Le pH du milieu ;
- La température de la solution ;
- Leur pKa ;
- Polarité ;
- La masse de l'adsorbant ;
- Les forces ioniques ;
- Le temps de contact ;
- Le débit et la vitesse d'agitation.

I. 2.1.3 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'équilibre d'adsorption représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de cette même molécule en phase liquide, lorsque le système est à l'équilibre. Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide/solide, on emploie l'équation suivante :

$$qe = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (I.1)$$

V : Volume de la solution (l) ;

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l) ;

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

On distingue 4 isothermes de l'adsorption de molécules en phase liquide (**Figure I.3**) [11].

- L'isotherme de type L est caractéristique d'adsorbants microporeux et reflète une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- L'isotherme de type S correspond à des solides dont la porosité est hétérogène et suggère une adsorption compétitive s'opérant avec des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant.
- L'isotherme de type H est un cas extrême de l'isotherme de type L et indique une très forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- L'isotherme de type C ou isotherme linéaire traduit un partage linéaire du soluté entre la phase solide et la phase liquide.

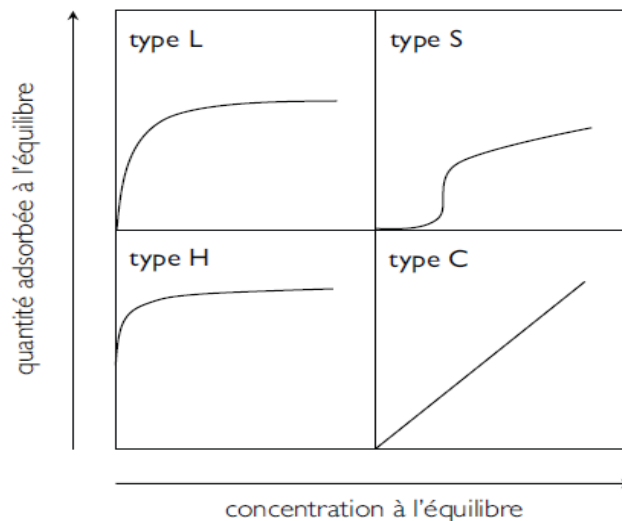


Figure I.3 : Différents types d'isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide (Giles et al. 1974). Schéma issu de Merle (2009) [9]

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H et sont fréquemment modélisées par les modèles de Langmuir.

Les modèles d'adsorption sont utilisés pour estimer la quantité absolue adsorbée. Parmi ces modèles d'adsorption [12] :

I. 2.1.3.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous [13] :

- ✓ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé
- ✓ Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- ✓ Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- ✓ La surface du solide est uniforme
- ✓ La formation d'une monocouche.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation [11] :

$$q_e = q_{max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.2)$$

Avec :

q_e : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg/g) ;

q_{max} : Quantité maximale adsorbable (mg/g) ;

K_L : Constante de Langmuir (l/mg) ;

C_e : Concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Stumm et Morgan nous donne l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (I.3)$$

La représentation graphique de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ nous donne une droite de pente $\frac{1}{K_L q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}}$.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.4)$$

La valeur du facteur de séparation (R_L) donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le tableau suivant :

Tableau I.3 : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

I. 2.1.3.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [14]. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [11] :

- ✓ Existence de multicouches adsorbées ;
- ✓ Pas de phénomène de saturation ;
- ✓ Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées ;
- ✓ Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

L'équation proposée par Freundlich est la suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

C_e : concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/l) ;

q_e : quantité du produit adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

$1/n$: indique l'intensité de l'adsorption ;

K_F : constante associée à la capacité d'adsorption (Lg^{-1}) ;

La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

Le tracé du graphe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

La constante de Freundlich $1/n$ dépend du couple soluté-adsorbant. Quand la valeur de $1/n$ est inférieure à 1, l'adsorption est favorable, et quand la valeur $1/n$ est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable.

I. 2.1.3.3 Modèle de Temkin

La chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. Plusieurs auteurs proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide [15]. L'équation de Temkin est :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (\text{I.7})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I.8})$$

R : constante des gaz parfaits (8.31J/mol.°K) ;

T : température absolue (°K) ;

K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg) ;

B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption.

I.2.1.4 Cinétique d'adsorption

Les données cinétiques des espèces à la surface d'un adsorbant sont souvent modélisées par des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et second-ordre.

I.2.1.4.1 Équation de pseudo-premier ordre

Ce modèle peut être décrit par la relation suivante [16] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.9})$$

Après intégration de l'équation I.9 et application des conditions aux limites, on obtient l'équation ci-dessous :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.10})$$

Où :

q_t et q_e ; représentent la quantité adsorbés au temps t et à l'équilibre (mg/g), respectivement.

K_1 ; représente la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min).

Le tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet d'évaluer les coefficients tels que K_1 , q_e et R^2 . Les valeurs des constantes K_1 et q_e , sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine [17].

I.2.1.4.2 Equation de pseudo-second ordre

Ce modèle suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Il s'exprime selon l'équation suivante [12] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.11})$$

Après intégration de l'équation (I.11), on obtient la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.12})$$

Où :

q_t et q_e , représentent la quantité adsorbée au temps t et à l'équilibre (mg/g), respectivement ;
 k_2 représente la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre ;
 $(k_2 q_e^2)$ représente la vitesse de sorption initiale (mg/g.min).

Les constantes de vitesse de pseudo-second ordre se déterminent en traçant t/q_t , (min.g/mg) en fonction du temps. Les valeurs de k_2 et $(k_2 q_e^2)$ peuvent être calculées à partir de la pente et de l'intersection [17].

I.2.2 Le charbon actif

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle [18]. C'est un matériau carboné noir solide et poreux. Il peut être produit à partir de n'importe quel précurseur solide carboné, synthétique ou naturel. Il peut être préparé à partir d'un grand nombre de sources telles que les coques de noix de coco, la tourbe, la cendre noire, le charbon de bois, le lignite, le charbon bitumineux et le coke de pétrole [19].

La structure interne du carbone activé est constituée d'un assemblage plus ou moins aléatoire de feuillets élémentaires aromatiques. L'espace entre ces feuillets constitue la microporosité du charbon. L'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible [20].



Figure I.4 : Structure chimique du charbon actif, d'après Bansal et al [20]

La structure des charbons actifs dépend du mode de fabrication dont ils sont issus et de la matière première utilisée. Classiquement, deux méthodes d'activation sont possibles [21] :

- Activation physique : processus en deux étapes ; une pyrolyse suivie d'une activation à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone entre 800 et 1000 °C.
- Activation chimique : activation par un oxydant (acide phosphorique, ...etc.), puis séchage et pyrolyse entre 400 et 700 °C.

Les propriétés texturales confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques. Les différents types de pores définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C), sont les suivantes [22] :

- **les macropores** dont le rayon est compris entre quelques micromètres et 30 nm ;
- **les mésopores** dont le rayon va de 1,5 à 1,6 nm jusqu'à 100 à 200 nm ;
- **les micropores** de rayon inférieur à 1,5 nm.

La nature chimique hétérogène du CA est principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés de surface qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement sa charge électrique. Ces groupements fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité vis-à-vis du solvant et des espèces en solution.

I.3 Adsorption sur charbon actif : synthèse bibliographique

De nombreuses études ont montré l'intérêt d'utiliser des charbons actifs, préparés à partir de divers matériaux, comme adsorbants pour éliminer plusieurs classes de polluants médicamenteux à l'état de traces. Parmi ces travaux, nous trouvons :

Mellah et al [23], ont étudié, dans un système batch, l'effet de la concentration initiale de deux molécules pharmaceutiques, (l'ibuprofène et le phénobarbital) en solution aqueuse sur le taux d'adsorption d'un charbon actif en poudre (CAP F400). Le charbon utilisé est obtenu à partir d'une huile bitumeuse, activée à haute température sous oxygène. Les auteurs rapportent que les taux d'adsorption diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbât ; un taux d'adsorption de 60 % est obtenu avec une concentration en phénobarbital de 4 mg/L alors qu'un taux de 50 % est obtenu avec une concentration en ibuprofène de 8 mg /L. L'effet de la concentration initiale en IB sur le charbon actif a été étudié à différentes concentrations en IB allant de 20 à 100 mg/L à la température de 30 °C sans ajustement de pH. Les auteurs rapportent que la cinétique d'adsorption est rapide lorsque la concentration varie entre 20 et 40 mg/L et atteint l'équilibre après 3 heures.

Cependant, Fadirah et al. [24], indiquent que la quantité d'ibuprofène adsorbée à la surface d'un charbon actif préparé à partir de pelures de pomme d'éléphant (*Dillenia Indica*) et activé chimiquement avec de l'acide phosphorique, augmente avec la concentration initiale en ibuprofène, dans un système batch. La capacité d'adsorption peut atteindre 7,5 mg/g.

Mestre et al. [25], ont étudié des charbons actifs en poudre, préparés à partir de déchets de liège pour l'élimination de l'IB en phase liquide. L'un des charbons (CAC) est activé chimiquement avec du K_2CO_3 et l'autre (CPAC) activé chimiquement avec du K_2CO_3 puis à la vapeur d'eau. L'étude texturale des deux charbons, évaluée par adsorption de N_2 , à basse température, a montré que le CPAC a un volume de micropores plus développé. La détermination du point de charge nulle et le titrage par la méthode de Boehm ont montré que l'activation à la vapeur diminue les groupes acides les plus forts à la surface du charbon. Les données cinétiques et d'équilibre obéissent à une équation de pseudo-second ordre et au modèle de Langmuir. Le taux d'adsorption est supérieur à 90% pour des pH compris entre 2 et 4 et diminue à mesure que le pH augmente jusqu'à 11. Les deux charbons s'avèrent efficaces pour l'élimination de la molécule d'ibuprofène avec un avantage pour le CPAC dont la capacité d'adsorption est plus élevée et atteint 100% et cela pour une large gamme de pH. Ce comportement est dû à sa structure super microporeuse développée.

Mansouri et al. [26], ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange de deux molécules, l'ibuprofène et l'amoxicilline sur un charbon actif préparé par activation physique des noyaux d'olives. Ils ont trouvé que ce type de charbon a plus d'affinité pour l'amoxicilline que l'ibuprofène.

Guedidi et al. [20], ont étudié les performances d'un charbon actif à base d'un tissu dans l'adsorption de l'ibuprofène. Le tissu est oxydé par une solution de NaOCl (0,13 mol L⁻¹) ou traité thermiquement sous N₂. Ils rapportent que le traitement chimique avec NaOCl augmente les sites acides, créant principalement des groupes phénoliques et carboxyliques et diminue à la fois la surface spécifique et légèrement le volume des micropores. Cependant, le traitement thermique à 700 C sous N₂ induit une légère augmentation de la surface spécifique BET et conduit à la seule augmentation de la teneur en groupements carbonyle. Des études d'adsorption d'ibuprofène sur la cinétique et les isothermes ont été réalisées à pH = 3 et 7.

Les propriétés d'adsorption dépendent de la texture poreuse du tissu, de la chimie de surface et du pH. Les isothermes d'adsorption suivent les modèles de Langmuir-Freundlich.

L'adsorption d'ibuprofène sur les tissus de charbon actif étudiés à pH 3 est un processus endothermique.

Références bibliographiques

- [1] L. Moulahcene and al., Cyclodextrin polymers for ibuprofen extraction in aqueous solution: recovery, separation, and characterization. *Desalination and Water Treatment*, 27 (2015) 1-11.
- [2] J-M. Haguenoer., Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique. *Santé publique*, 22 (2010) 325-342.
- [3] P. Hamon, B. MARROT, Traitement des effluents d'un service d'oncologie par bioréacteur à membranes : faisabilité d'acclimatation et gain apporté sur l'élimination de molécules médicamenteuses. Thèse de doctorat (2014) Université de Aix Marseille, France.
- [4] N. Corvaisier., Les substances médicamenteuses rejetées dans les eaux usées urbaines. Office international de l'eau, (2000) 1-13.
- [5] J. Cotton, Application de l'analyse métabolomique à la détection ciblée et globale de contaminants organiques dans des matrices agroalimentaires et environnementales par spectrométrie de masse à ultra-haute résolution. Thèse de doctorat (2015) Université Pierre et Marie Curie Paris 6, France.
- [6] N. Iddir, Traitement et caractérisation des argiles : application à la rétention de cadmium présent dans les effluents aqueux. Thèse de doctorat (2006) Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Algérie.
- [7] G.P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de doctorat (2009) Université Paul Verlaine- Metz, France.
- [8] M. Bellaloui, Caractérisation et étude de l'adsorption des métaux toxiques dans les argiles – cas de substratum de l'aquifère du site de Draria. Thèse de doctorat (2021) Université Houari Boumedienne, Algérie.
- [9] R. Guillossou, Élimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles, Ingénierie de l'environnement. Thèse de doctorat (2019) Université Paris-Est, France.
- [10] R. Mailler, Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines (files eau et boues), et au cours

CHAPITRE I

du traitement tertiaire par charbon actif. Thèse de doctorat (2015) Université Paris-Est, France.

[11] B. Belhamdi, Mécanisme d'adsorption des acides aminés sur charbon actif-régénération in situ du charbon actif par voie chimique. Thèse de doctorat (2018) Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Algérie.

[12] F.Kloutse Ayevide., Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène. Thèse de doctorat (2015) Université du Québec à Trois-Rivières, Canada.

[13] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister (2007) Université de SKIKDA, Algérie.

[14] N. Hadj Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat (2006) Université Mentouri, Algérie.

[15] H.Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat (2013) Université M'hamed Bougara, Algérie.

[16] K.Bellir et al., Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 51 (25-27) 5035-5048.

[17] S.R. Mishra and al., Kinetics and Isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. *Environmental Technology & Innovation*, (2016) 1-32.

[18] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat (2002) Université de neuchâtel, Suisse.

[19] E.F. Mohamed, Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxydation. Thèse de doctorat (2011) Université de Toulouse, France.

[20] H. Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat (2015) Université Grenoble Alpes, France.

[21] S. Giraudet. Performances et sécurité des procédés de traitement des composés organiques volatils par adsorption sur charbon actif. Thèse de doctorat (2006) Université de Nantes, France.

CHAPITRE I

[22] V. Mouton-Chazel, Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Thèse de doctorat (1994) Université montpellier II, France.

[23] A. Mellah et al., Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phénobarbital et l'ibuprofène) sur le charbon actif en poudre le F400. Environ, 5 (2014) 2413-2417.

[24] F. Fadirah and al., Adsorption of ibuprofen using activated carbon derived from Dillenia Indica peels. Earth and Environmental Science, 646 (2021) 1-8.

[25] A.S. Mestre and al., Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. Carbon, 45 (2007) 1979–1988.

[26] D. Mansour, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton – Traitement biologique. Thèse de Doctorat (2015) Université de Rennes 1, France.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES

La méthode des plans d'expériences (MPE) est utilisée dans ce mémoire pour l'étude des surfaces de réponse. Elle cherche à déterminer une relation entre une grandeur physique à étudier (le taux d'adsorption d'un charbon actif) appelée 'réponse' et des grandeurs physiques, préalablement choisies, appelées 'facteurs' sensées influencer sur les variations de la réponse.

Un plan d'expériences (PE) est une stratégie de planification pour mener les expériences scientifiques dans le but de tirer un maximum d'informations du processus étudié avec un nombre minimal d'essais. L'analyse de l'information recueillie fait appel aux méthodes statistiques [1].

II.1 Principe des plans d'expériences

Un plan d'expériences est un outil indispensable à toute étude faisant intervenir plusieurs paramètres [2].

On assimile le processus à étudier à une boîte noire où :

- y est la réponse du système.
- x_i sont les facteurs ou variables d'entrée du système ; elles peuvent être continues ou discrètes, qualitatives ou quantitatives.

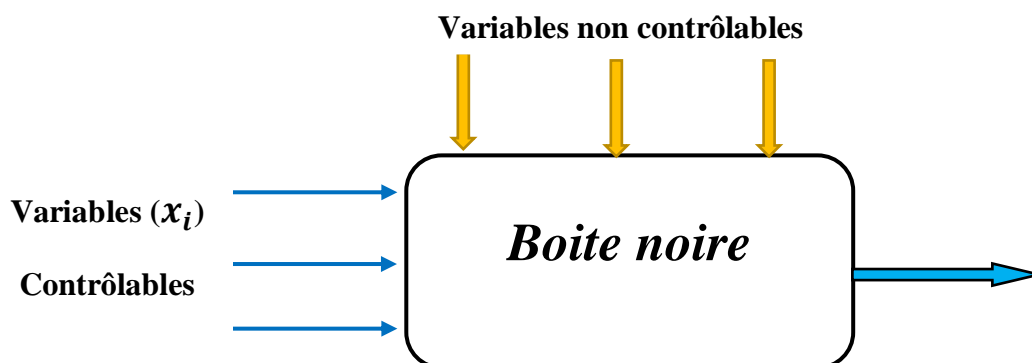


Figure II.1 : Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expérience [3]

CHAPITRE II

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci permettra d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, de détecter les interactions entre les facteurs, déduire les relations entre eux et de déterminer le réglage dit optimal de ces derniers par rapport à une réponse donnée [4].

II.2 Etapes chronologiques des plans d'expériences

Les étapes de la démarche sont les suivantes :

- Définition des objectifs et des réponses,
- Choix d'une stratégie expérimentale,
- Définition des facteurs,
- Définition du domaine expérimental,
- Définition du modèle empirique,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse globale des résultats d'essais,
- Analyse mathématique des résultats d'essais,
- Analyse statistique du modèle,
- Analyse graphique du modèle,
- Validation du modèle et des informations obtenues.
- Optimisation de la réponse (trouver des conditions expérimentales conduisant à un optimum de la réponse étudiée).

II.3 Terminologies

Ces plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir :

❖ **Variable réelle** : symbolisé par Z_j , elle prend deux niveaux dans une expérimentation :

$Z_j(\text{min})$: niveau (borne) inférieur.

$Z_j(\text{max})$: niveau (borne) supérieur.

CHAPITRE II

- ❖ **Réponse** : Ce sont les grandeurs étudiées ou grandeurs de sortie (y). Dans le cadre des processus d'optimisation, elle est appelée fonction objectif ou fonction réponse [5].
- ❖ **Domaine expérimental** : Il présente l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine.
- ❖ **Variables codées (variables centrées réduites)** : Ce sont des variables sans dimension, elles sont utilisées dans les modèles postulés, afin de faciliter le traitement des données. Pour chaque variable réelle Z_j , est associée une variable codée X_j [3] :

$$Z_j (\text{min}) \longrightarrow X_j = -1.$$

$$Z_j (\text{max}) \longrightarrow X_j = +1.$$

La valeur centrale ou milieu du domaine est :

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j\text{max}} + Z_{j\text{min}}}{2} \quad (\text{II.1})$$

On introduit également la notion de pas :

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j\text{max}} - Z_{j\text{min}}}{2} \quad (\text{II.2})$$

Le passage des variables réelles Z_i aux variables codées notées X_i est donnée par :

$$X_j = \left(\frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \right), j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{II.3})$$

II.4 Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont [1] :

- Diminution du nombre d'essais.
- Détection des interactions entre facteurs.
- Modélisation et optimisation des réponses étudiées.
- Précision optimale des résultats.
- Permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs

II.5 Types des plans d'expériences

Dans le but de répondre à des préoccupations liées à la recherche d'un modèle, différents types de plans sont mis en œuvre. Les plus utilisés sont [6] :

- ❖ **Les plans du premier degré** : ces plans dits 'factoriels' ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires ;
- ❖ **Les plans du second degré** : ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré ; il s'agit des plans composites, de Doehlert, Box-Behnken et autres. Ces plans se prêtent bien à une étude séquentielle.
- ❖ **Les plans des mélanges** : ils sont adaptés aux facteurs avec contraintes (dépendants) tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus.

II.5.1 Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k)

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus utilisés, car ils sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés 2^k où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur, et k est le nombre de facteurs étudiés. Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental.

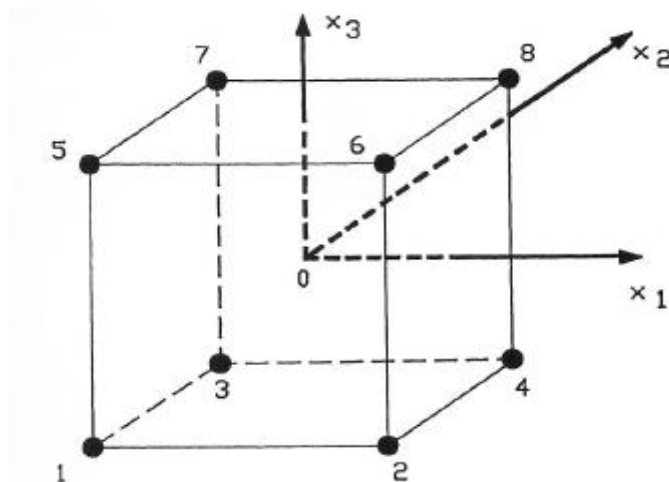


Figure II.2 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 [4]

II.5.2 Les plans pour surfaces de réponses

La méthodologie des plans d'expériences pour surfaces de réponse (RSM) a été créée afin de déterminer d'une façon quantitative les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs influents, identifiés si besoin lors d'une première étude de screening [3].

L'étude des surfaces de réponse est associée à l'utilisation des polynômes de second degré qui s'écrivent sous la forme générale suivante :

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{u \neq j}^k b_{ju} x_j x_u + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (\text{II.4})$$

Avec :

b_0 est le terme constant ou moyenne ; b_j : effets linéaires ; b_{ju} : effets d'interactions ; b_{jj} : effets quadratiques

Les plans correspondants à ce type de modèle doivent [3] :

- permettre d'étudier chacun des facteurs sur au moins trois niveaux ;
- comporter un nombre d'essais raisonnable ;
- satisfaire aux critères d'optimalité, sachant que la matrice X ne peut plus être orthogonale.

Le vecteur des coefficients du modèle se calcule à l'aide de l'équation matricielle ci-dessous, en utilisant la régression multilinéaire basée sur le critère des moindres carrés [7] :

$$B = [X^t \cdot X]^{-1} \cdot [X]^t \cdot Y \quad (\text{II.5})$$

Il existe plusieurs types de plans du second degré dont le principal est le plan composite centré.

II.5.2.1 Les plans composites centrés

Les plans composites se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude, ils consistent à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en 'étoile' [7].

Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont les points en étoile.

CHAPITRE II

Le nombre total N d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel $n_f = 2^k$, des essais du plan en étoile $n_\alpha = 2.k$ et des essais au centre du domaine n_0 . Le nombre total N des essais d'un plan composite est donc donné par la relation [8] :

$$N = n_f + n_\alpha + n_0 \quad (\text{II.6})$$

Ces plans doivent vérifier l'un des critères d'optimalité suivant :

- ✓ **Critère d'isovariance par rotation** : Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel [4] :

$$\alpha = n_f^{1/4} \quad (\text{II.7})$$

- ✓ **Critère de précision uniforme** : obtenu lorsqu'on augmente le nombre de points centraux. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine [4].
- ✓ **Critère de presque orthogonalité** : Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $[X^T.X]^{-1}$ est diagonale.

Les valeurs du paramètre α et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs k , du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

Tableau II.1 : Nombre de points N_0 au centre et valeurs de α selon la propriété recherchée pour le plan composite [9]

Nombre de facteurs k	2	3	4	5	6
Nombre de coefficients p	6	10	15	21	28
N_f	4	8	16	32	64
N_0 (Plan rotatable et orthogonal)	8	9	12	17	24
Choix de α					
Plan rotatable ($N_0 \geq 1$)	1.41	1.68	2	2.38	2.83
Plan orthogonal ($N_0 = 1$)	1	1.22	1.41	1.6	1.76
Plan orthogonal ($N_0 = 2$)	1.08	1.29	1.48	1.68	1.82
Plan orthogonal ($N_0 = 3$)	1.15	1.35	1.55	1.72	1.88

Exemple d'un plan composite centré à 2 facteurs :

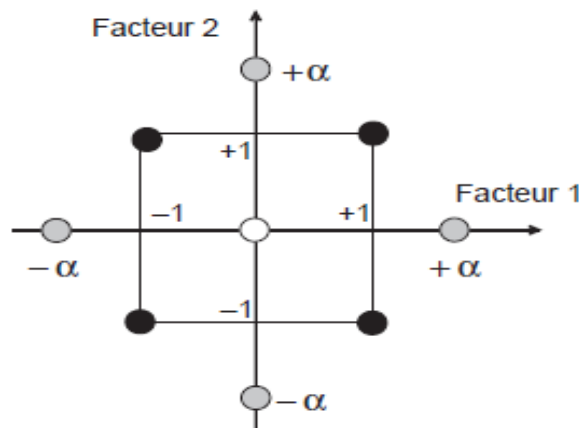


Figure II.3 : Domaine d'étude d'un plan composite centré à deux facteurs [8]

II.5.2.2 Propriétés des plans composites centrés

Le modèle mathématique associé à ce plan est un polynôme du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [7].

Pour un plan composite à deux facteurs, respectant le critère d'isovariance par rotation, 9 expériences au total sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle.

Ainsi pour deux facteurs ($k = 2$), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (\text{II.8})$$

II.6 Analyse statistique

La signification des coefficients et la validité du modèle sont vérifiées par l'analyse statistique des résultats.

II.6.1 Vérification de la signification des coefficients (effets)

La significativité statistique des coefficients est vérifiée par le test t de Student [9]. Pour ce faire, on calcule les valeurs des t_j à partir de la relation :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

b_j est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression ; S_{b_j} est son écart quadratique moyen.

Si t_j calculé, pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1$, est plus grand que la valeur tabulée $t_{\alpha}(f = n_0 - 1)$ (Annexe I) ; le coefficient b_j correspondant est significativement différent de zéro. Dans le cas contraire, les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [10].

II.6.2 Validation du modèle par l'analyse des variances

Avant d'appliquer les tests statistiques, les résidus doivent vérifier certains critères ; ils doivent être de moyenne nulle, distribués normalement (variables aléatoires) et de variance homogène.

Le graphique des résidus en fonction des réponses prédites doit montrer autant de valeurs positives que négatives et un nuage de points aléatoires (sans tendance particulière).

II.6.2.1 Test de signification globale de la régression

Les deux variances, de régression et résiduelle, sont comparés par leur rapport avec un test de Fisher.

$$F = \frac{S_{reg}^2}{S_{res}^2} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Avec : } S_{reg}^2 = \frac{SCE_{reg}}{p-1} \quad \text{et} \quad S_{res}^2 = \frac{SCE_{res}}{N-p}$$

SCE : Somme des carrés des écarts

N : nombre d'essais

p : nombre de coefficients du modèle

Si la valeur calculée du test F de Fisher est supérieure à celle tabulée $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour un niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = p - 1$ et $f_2 = N - p$ (Annexe II), alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse (y) et l'équation est donc adéquate [4].

II.6.2.2 Test du défaut d'ajustement

Les deux variances, défaut d'ajustement et expérimentale (erreur pure), sont comparées par leur rapport avec un test de Fisher.

$$F = \frac{S_{ajust}^2}{S_{exp}^2} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$$S_{\text{ajust}}^2 = \frac{SCE_{\text{ajust}}}{ddl_{\text{ajust}}} \quad (\text{II.12})$$

Où :

$$SCE_{\text{adj}} = SCE_{\text{res}} - SCE_{\text{exp}}$$

$$ddl_{\text{ajust}} = ddl_{\text{res}} - ddl_{\text{exp}}$$

Si la p-value (p) est inférieure au seuil de signification, $\alpha = 0.05$, alors on rejette l'hypothèse nulle H_0 du test (la différence entre les deux variances n'est pas significative) ; on accepte l'hypothèse H_1 (la différence entre les deux variances est significative). On dit que le résultat est statistiquement significatif.

Autrement dit :

H_0 : le modèle est bien ajusté.

H_1 : les écarts au modèle ne peuvent pas s'expliquer uniquement par la variabilité résiduelle.

Si H_1 est accepté, il est plus judicieux de rechercher un modèle plus adéquat.

II.6.3 Coefficients de détermination (R^2 et $R_{\text{ajusté}}^2$)

Pour évaluer l'adéquation entre un modèle issu d'une régression et les réponses mesurées, on calcule le rapport R^2 [10]. Il évalue le pourcentage de variation de la réponse expliquée par le modèle.

$$R^2 = \frac{SCE_{\text{reg}}}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT} \quad (\text{II.13})$$

SCR : Somme des carrés des résidus

SCT : Somme des carrés totaux

$$SCT = SCE_{\text{reg}} + SCR$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique [9]. La formule de correction du coefficient de régression multiple est la suivante :

$$R_{\text{ajusté}}^2 = 1 - \frac{(N-1) S_{\text{res}}^2}{SCT} \quad (\text{II.14})$$

Le R^2 ajusté prend en compte le nombre de variables utilisées dans le modèle.

Références Bibliographiques :

- [1] N. Berkane, Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat (2019) Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie.
- [2] S. Lemdani, Élimination du chrome (VI) par électro coagulation et adsorption sur du charbon actif. Mémoire de magister (2015) Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Algérie.
- [3] S. Ziani, Introduction aux plans d'expériences et plans factoriels et Les plans pour surfaces de réponse. Cours (2021) Université de Bouira, Algérie.
- [4] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré. Cours (2015) Université A. Mira-Bejaia, Algérie.
- [5] S. Vivier, Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis. Thèse de doctorat (2002) Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- [6] J. Goupy, Les plans d'expériences. Revue Modulad, 34 (2006) 74-116.
- [7] M. Skander DAAS, Plans d'expériences. Cours destiné aux étudiants du Master 1 Bio-industrie, Analyse et Contrôle (2020) Université Frères Mentouri-Constantine 1, Algérie.
- [8] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences. Dunod 3 ième Ed, (2006) 1-324.
- [9] F. Hammache, Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Mémoire de Magister (2006) Université A. Mira-Bejaia, Algérie.
- [10] P. Dagnelie, Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats. Edition Presses Agronomiques de Gembloux, A. S. B. L (2012) 1-405.

CHAPITRE III

MATERIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit les différents aspects pratiques de notre étude, réalisée au laboratoire de Génie des procédés de l'Université de Bouira. Il contient les méthodologies utilisées pour la caractérisation du charbon actif et le protocole expérimental suivi pour étudier la capacité de ce charbon à adsorber la molécule d'ibuprofène, prise comme molécule modèle.

III.1 Caractérisation du charbon actif en grains (CAG)

Le charbon que nous avons utilisé est de marque 'Cecarbon CAG 830' ; il nous a été fourni par l'entreprise des corps gras de Bejaia (ENCG). C'est un charbon à base de houille, broyé, aggloméré, granulé et activé à la vapeur à haute température, sa surface spécifique est $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, et le diamètre moyen de ces particules est 2.4 mm.

Les caractéristiques texturale et structurale du charbon sont déterminées.

III.1.1 Caractérisation texturale

III.1.1.1 Masse volumique apparente

La méthode utilisée, consiste à introduire dans un pycnomètre de volume V préalablement lavé et séché, une masse m , connue de charbon, jusqu'au trait de jauge. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains.

La connaissance de la masse de l'échantillon et du volume du pycnomètre, permet de calculer la masse volumique apparente du CAG via l'équation ci-dessous :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (\text{III.1})$$

III.1.1.2 Masse volumique réelle

La masse volumique réelle du CA, $\rho_{réelle}$, a été déterminée, en rajoutant dans un pycnomètre de volume V_p , préalablement taré et contenant une quantité m de charbon séché à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h, un volume V_m de méthanol. Le volume réel V_c occupé par le CA est : $V_c = V_p - V_m$. La masse volumique réelle du charbon est :

$$\rho_{réelle} = \frac{m}{V_c} \quad (\text{III.2})$$

III.1.1.3 Volume poreux total du CA

Le volume poreux total du CA, exprimé par V.P.T, est calculé à partir des masses volumiques apparente et réelle suivant la formule ci-dessous :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (\text{III.3})$$

III.1.1.4 Taux d'humidité

Le taux d'humidité du CA est déterminé en étuvant à 110°C, un échantillon de charbon de masse m_1 . Après 24 h, m_2 est la masse nouvelle de l'échantillon :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{III.4})$$

III.1.1.5 Indice d'iode

L'indice d'iode, exprimé en mg/g, est la quantité d'iode (en mg) adsorbée par gramme de charbon actif dans une solution d'iode I_2 . C'est un test simple et rapide donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs [1].

La méthode consiste à mettre 10 ml d'une solution d'iode 0.1 N dans un erlenmeyer et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium 0.1 N, en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon, comme indicateur, jusqu'au changement de couleur (essai à blanc).

Dans un erlenmeyer contenant 15ml d'une solution d' I_2 0.1N, on introduit 0.05g de charbon actif. La solution est agitée pendant 4 min puis filtrée. Un volume de 10ml du filtrat est dosé avec une solution de thiosulfate de sodium à 0.1N en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon [2].

L'indice d'iode est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$I_d = \frac{(V_b - V_s).N.(126.9).(15/10)}{m} \quad (\text{III.5})$$

Où :

I_d : indice d'iode en (mg/g) ;

$(V_b - V_s)$: volume du titrage de l'essai à blanc diminué du volume de l'essai avec le CA (ml)

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium.

126.9 : masse atomique de l'iode.

m : masse de l'adsorbant en (g).

III.1.1.6 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (BM) exprimé en mg/g, indique la capacité d'un adsorbant à adsorber des moyennes et grandes molécules. Il caractérise les mésopores et les macropores de l'adsorbant [3].

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on verse 100 ml d'une solution de $1.944 \cdot 10^{-5}$ M de bleu de méthylène et 0.1 g de charbon préalablement séché. On agite la solution pendant 20 min, puis on filtre le mélange et on détermine la concentration résiduelle en bleu de méthylène à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible, à la longueur d'onde de 620 nm.

L'indice de bleu de méthylène est donné par la relation suivante :

$$I_{BM} = \frac{(C_i - C_r) \cdot V \cdot M}{m_{CA}} \quad \text{(III.6)}$$

Où :

I_{BM} : indice de bleu de méthylène (mg/g) ;

C_i : concentration initiale en BM (mol/L) ;

C_r : concentration résiduelle de la solution de BM (mol/L) ;

V : volume de la solution de BM (ml) ;

M : masse molaire du BM (g/mol) ;

m_{CA} : masse du CA utilisée (g).

III.1.2 Caractérisation physico-chimique

III.1.2.1 pH de contact

Ce pH est mesuré dans une suspension d'eau distillée. Pour se faire, on verse une masse de 0.5g de CA dans un volume de 12.5ml d'eau distillée. Le mélange est chauffé jusqu'à 90°C, puis après refroidissement à température ambiante on mesure le pH.

III.1.2.2 Méthode de dérivé de pH (pH au point de charge nulle (pH_{PZC}))

Le point de charge nulle pH_{PZC} , appelé aussi le point isoélectrique, représente le pH pour lequel la surface d'un adsorbant a une charge nette nulle (le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives). Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant. Ce paramètre est important dans les phénomènes d'adsorption, surtout

CHAPITRE III

quand des forces électrostatiques sont impliquées [2]. Pour déterminer le pH_{pzc} , la méthode de la première bissectrice a été utilisée. Elle consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) de 0,1 M à des pH_i différents : 2, 3, 5, 7, 9, 11, par addition de solution de NaOH ou HCl à 0,1 M. Ensuite, nous introduisons 50ml de chacune de ces solutions dans des erlenmeyers, et on leur rajoute 0,15g d'adsorbant. Les mélanges sont maintenus sous agitation, à température ambiante pendant 24h. Après filtration, le pH_f des filtrats est mesuré.

On trace la courbe $pH_f = f(pH_i)$, le point d'intersection entre cette courbe et la première bissectrice donne le pH au point de charge zéro du charbon actif considéré :

$pH < pH_{PZC}$ indique que la charge globale de la surface est positive.

$pH > pH_{PZC}$ indique que la charge globale de la surface est négative.

III.1.2.3 Méthode de Boehm

C'est une méthode quantitative, la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de forces différentes, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique [4].

Des échantillons de charbon (100 mg) ont été mis en contact avec 50 ml de solutions basiques de NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ de concentration 0,1 M et de HCl 0,1M pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface respectivement. Les solutions sont agitées pendant 2 jours à une vitesse constante de 350 tr/min à la température ambiante. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour avec 10 ml de filtrat, au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M.

III.1.3 Caractérisation structurale

La caractérisation structurale se fait à l'aide d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est une technique analytique simple et rapide ; elle permet d'analyser qualitativement les molécules, en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

CHAPITRE III

Son principe consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur le matériau à analyser. Les spectres d'absorption des échantillons de charbon permettent de tirer de nombreuses informations sur la chimie de ces matériaux [5], dont les plus importantes sont les propriétés de surface (nature des groupements fonctionnels) et le type d'interactions entre le charbon et la molécule d'ibuprofène.

Les échantillons de charbon sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Jasco FT/IR-4200 : charbon vierge avant utilisation, charbon après adsorption, charbon après adsorption et régénération dans les conditions optimales et charbons après trois cycles d'utilisation et de régénération. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .



Figure III.1 : Spectroscopie infrarouge de type Jasco FT/IR-4200

Aussi, la technique de spectrophotométrie infrarouge a été utilisée pour élucider le mécanisme d'adsorption de l'ibuprofène sur le CAG.

III.2 Régénération du charbon actif

L'une des voies de régénération la plus utilisée industriellement est la régénération thermique dans un four rotatif [6]. Au niveau du laboratoire, nous avons opté pour une régénération chimique, désorption par un solvant : l'éthanol.

Pour cela, nous versons dans un erlenmeyer 50 ml d'éthanol commercial à 96° et 218 mg de charbon chargé, utilisé antérieurement dans les conditions d'adsorption optimales. La solution est agitée à une vitesse de 150 tr/min pendant 5 heures, à température ambiante. Après filtration, le charbon actif est lavé dans une suspension d'eau distillée pendant 30 minutes, puis étuvé à 110°C pendant 24 h.

CHAPITRE III

Avant toute utilisation, le charbon CAG est bouilli pendant 30 minutes dans de l'eau distillée afin de le débarrasser de toute impureté, filtré, séché dans une étuve à 110°C pendant 24 heures et conservé dans un dessiccateur à l'abri de l'air.

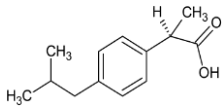
III.3 La molécule d'ibuprofène

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un analgésique (anti-douleur) et un anti-inflammatoire non stéroïdien au même titre que l'aspirine. Il fait partie des anti-douleurs les plus répandus et les plus consommés dans le monde entier [7].

La molécule d'ibuprofène est constituée d'un seul groupement fonctionnel (-COOH) et d'une partie hydrocarbonée inerte hydrophobe (-CH(CH₃)C₆H₄CH₂CH(CH₃)₂), elle est peu soluble dans l'eau, et considérée hydrophobe [8].

Son comportement dans le milieu aqueux est lié à ses caractéristiques physico-chimiques (**Tableau III.1**) et les conditions du milieu [9].

Tableau III.1 : Quelques caractéristiques de l'ibuprofène [9]

Nom propre	Ibuprofène
Nom chimique	Acide 2-(p-isobutylphényl) propionique
Formule et masse moléculaire	$C_{13} H_{18} O_2$ M= 206.28g/mol
Formule développée	
Propriétés physicochimiques	Solide à 25°C. pKa=4.52 à 20°C. Point de fusion entre 75°C et 75.5°C. Peu soluble dans l'eau 21 (mg/l) (25°C). Très soluble dans l'alcool et les solvants organiques. Kd = 453,79 (l/kg). Log KOW= 3,44. Tension de vapeur (Pa)= $2,47 \times 10^{-2}$. Constante de la loi de Henry= $1,5 \times 10^{-7}$ (atm/m ³ /mole)

III.4 Dispositif expérimental et mode opératoire

Les expériences sont réalisées dans une colonne contenant un lit fixe d'adsorbant et fonctionnant en circuit fermé (Figure III.1). Le dispositif est constitué :

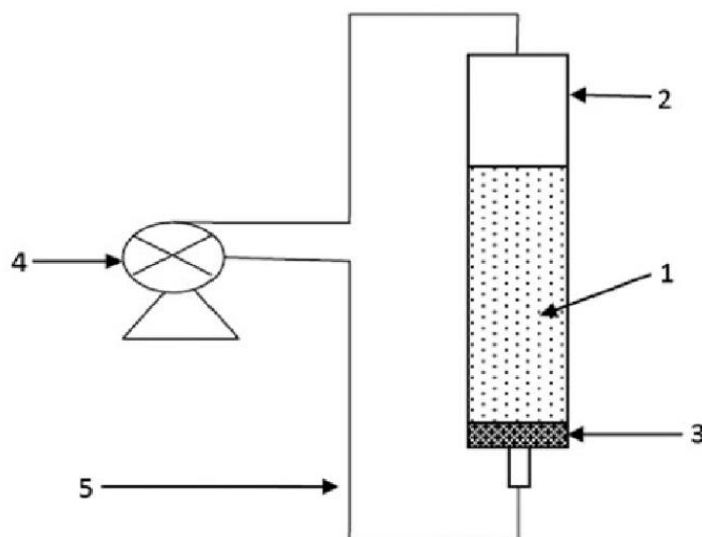


Figure III.2 : Schéma du dispositif expérimental

Ce dispositif expérimental est constitué d'une solution (1), qui circule dans une colonne (2), contenant un lit fixe d'adsorbant (3), à l'aide d'une pompe péristaltique (4) et un connecteur (5) reliant la colonne à la pompe.

La colonne a un volume de 125 cm^3 , un diamètre de 35 mm et une longueur de 12 cm. Dans cette colonne, on introduit une quantité définie d'adsorbant (CA), et un volume de 60 ml d'une solution d'ibuprofène de concentration et pH donnés. La solution circule en circuit fermé à travers le lit d'adsorbant à l'aide d'une pompe péristaltique.

La concentration initiale en ibuprofène, la quantité en adsorbant, le pH, et la vitesse de circulation sont variés à chaque expérience.

Afin de déterminer la quantité d'IB adsorbée par le CAG, des prélèvements de 1 ml, à des temps réguliers, sont analysés, après dilution, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visibles de type Shimadzu UV-1280, à une longueur d'onde $\lambda_{max}=218.5 \text{ nm}$.



Figure III.3 : Photo du spectrophotomètre UV-visible

Les absorbances mesurées par l'appareil, sont traduites en concentration à l'aide de l'équation de la courbe d'étalonnage. Celle-ci est obtenue en analysant différentes solutions étalons de concentration 2, 5, 7.5, 10, 15, 20, 23, 27, 30 mg/L. La solution mère d'IB est de concentration 30mg/L et pH=2.

L'équation de la droite d'étalonnage est la suivante :

$$\text{Abs}=0.031 C \quad (\text{III.7})$$

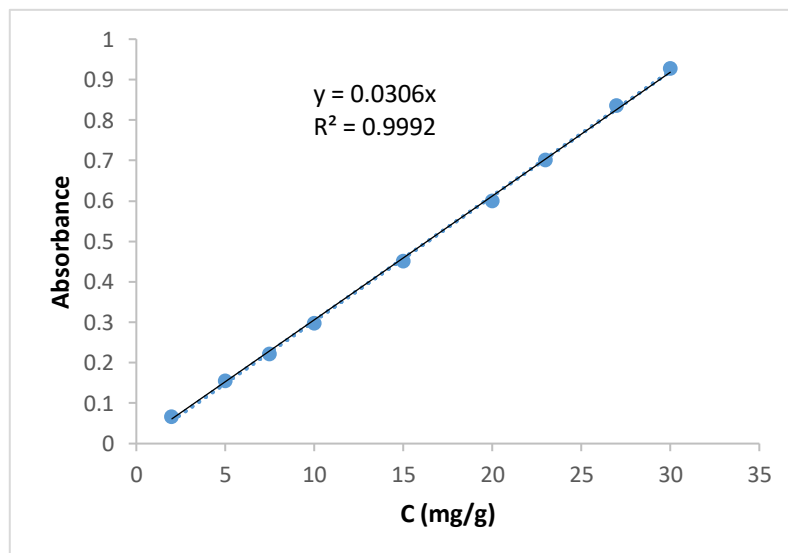


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage

CHAPITRE III

La concentration initiale en IB, la masse de l'adsorbant, le pH et la vitesse de circulation de la solution, sont les quatre paramètres jugés influents, choisis, pour étudier la capacité d'adsorption du CAG vis-à-vis de la molécule d'ibuprofène. Leurs effets sont étudiés en suivant la quantité adsorbée à la surface du CA en fonction du temps, jusqu'à l'équilibre.

La quantité adsorbée à un instant t est calculée :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

C_0 : concentration initiale de la solution en IB (mg/L) ;

C_t : concentration résiduelle de la solution en IB à l'instant t (mg/L) ;

V : volume de la solution à traiter (L) ;

m : masse de l'adsorbant (mg).

Les données d'équilibre après 30 min, sont modélisées par les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin en variant la concentration en IB de 10 à 30 mg/L par pas de 5 mg/L.

Les données cinétiques sont modélisées par les modèles du premier et second ordre.

Pour modéliser et optimiser le processus d'adsorption, la méthode des plans d'expériences est utilisée en considérant toujours les quatre paramètres préalablement choisis : On postule d'abord pour un modèle linéaire du premier ordre avec interactions, en choisissant un plan factoriel complet à deux niveaux.

Dans le cas où le modèle n'est pas valide, on postule pour un modèle du second degré en réalisant des essais complémentaires suivant un plan composite centré respectant un critère d'optimalité.

Les logiciels Excel et JMP sont utilisés pour traiter les résultats expérimentaux.

Les données spectrales obtenues avec le spectrophotomètre de type Jasco FT/IR-4200 sont analysées à l'aide du logiciel Sigma plot.

Références Bibliographiques

- [1] M. C. Nko'o Abuiboto et al., Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (*Baillonella toxisperma* Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse. *Revue des sciences de l'eau*, 29 (2016) 51-59.
- [2] R. Boudia, Étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active. Thèse de doctorat (2021) Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbes, Algérie.
- [3] S. D. B. MAAZOU et al., Élimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de *Balanites Aegyptiaca*. *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 11(2017) 3050-3065.
- [4] H. Zeghache, Étude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif». Thèse de doctorat (2019) Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, Algérie.
- [5] M. F. Mekhalef Benhafsa, Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (Colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants. Thèse de doctorat (2019) Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbes, Algérie.
- [6] L. Domergue, Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte. Thèse de doctorat (2019) Université de Rennes 1, France.
- [7] H. Demirdjian, Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène. *Chimie organique*, (2005).
- [8] C. O. Rangel-Yagui and al., Micellar solubilization of ibuprofen – influence of surfactant head groups on the extent of solubilization. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 41 (2005) 238-245.
- [9] S. L. Ambuludi, Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Thèse de doctorat (2012) Université Paris-Est, France.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats de la caractérisation texturale et physico-chimique du charbon actif utilisé, de l'étude cinétique et de la modélisation des isothermes d'adsorption. Les modèles cinétiques du premier et du second ordre sont aussi testés. Les résultats de la modélisation et de l'optimisation par la méthode des plans d'expériences sont présentés en détail. Une analyse infrarouge à transformée de Fourier a permis d'élucider le mécanisme d'adsorption.

IV.1 Caractérisation du charbon actif

IV.1.1 Caractérisation texturale

IV.1.1.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est calculé à l'aide de la relation **IV.1**.

$$\text{TH (\%)} = \frac{(m_0 - m_f)}{m_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Tableau IV.1 : Taux d'humidité du CAG

m_0 (g)	m_f (g)	TH (%)
5	4.87	2.50

m_0 : masse initiale du CAG

m_f : masse du CAG après séchage

IV.1.1.2 Volume poreux total et porosité

La porosité et le volume poreux total ont été déterminés par la méthode pycnométrique.

CHAPITRE IV

La porosité 'X' du CAG est calculée par la relation suivante:

$$X = \frac{\rho_{réelle} - \rho_{app}}{\rho_{réelle}} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

Tableau IV.2 : Caractéristiques texturales du CAG

Masse volumique apparente ρ_{app} (kg/m ³)	Masse volumique réelle $\rho_{réelle}$ (kg/m ³)	Volume poreux total V.P.T (cm ³ /g)	X (%)
507.89	1587	1.34	68

Une porosité de l'ordre de 68 % indique que le CAG possède une porosité développée

IV.1.1.3 Détermination de l'indice de bleu de méthylène et de l'indice d'iode

Les données expérimentales utilisées pour calculer l'indice de bleu de méthylène (I_{BM}) à l'aide de la relation III.6 sont :

- Masse $m_{CAG} = 0,1$ g ;
- Concentration de la solution en BM : $C = 1,944 \cdot 10^{-5}$ M
- Volume de la solution BM : $V = 100$ ml,
- Temps d'agitation : $t = 20$ min

Les données expérimentales utilisées pour le calcul de l'indice d'iode (I_d) à partir de la relation III.5 sont :

Les données expérimentales utilisées pour le calcul de l'indice d'iode (I_d) à partir de la relation III.5 sont:

- Volume de la solution d'iode : $V = 15$ ml ;
- Concentration de la solution d'iode : $C = 0.1$ N ;
- Masse du charbon actif : $m_{CAG} = 0,05$ g ;
- Temps d'agitation : $t = 4$ à 5 min ;
- Concentration de la solution de thiosulfate de sodium : $0,1$ N.

Tableau IV.3 : Valeurs des indices I_{BM} et I_d

Indice de BM (mg /g)	Indice d'iode (mg/g)
423.94	76.14

Les résultats rassemblés dans le tableau IV.3, montrent que la majorité des pores que comporte notre CAG sont de type mésopores et macropores: les molécules de taille moyenne et grande sont mieux adsorbées.

IV.1.2 Caractérisation physico-chimique

IV.1.2.1 Point de la charge nulle (pH_{pzc}), pH de contact et méthode de Boehm

Le tracé du pH_{final} en fonction du pH_{initial} (figure IV.1) permet de déterminer le pH_{pzc} du CAG.

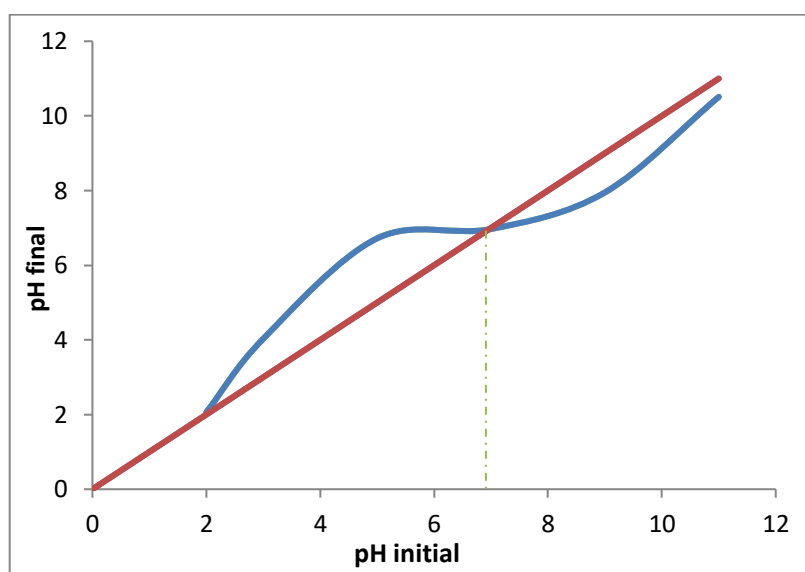


Figure IV.1 : Détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) du CAG

D'après le graphe obtenu, le point de la charge nulle est égal à 7.

Les résultats de la méthode de Boehm sont rassemblés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Quantités en groupements fonctionnels à la surface du CAG

Groupes fonctionnels	Phénoliques Ar-OH	Carboxyliques R-COOH	Lactones R-COO	Surface totale	
				Acide	Basique
meq(mmol/g)	4,01	4,8	0,83	9,64	4,03

Les fonctions de surface de type acide sont plus prépondérantes que les fonctions basiques. En milieu acide, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, les sites oxygénés de surface de l'adsorbant sont hydrogénés et portent une charge positive. Au $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface du CA est neutre.

En milieu basique, à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, il y a dissociation des fonctions hydroxyles à la surface du charbon et apparition de sites chargés négativement, la surface devient ainsi négative.

IV.2 Étude cinétique

L'étude cinétique est importante. Elle permet d'étudier la vitesse de transfert de la matière, et de déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre.

Des essais d'adsorption d'ibuprofène sur le charbon actif en grains ont été réalisés en faisant varier la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de la solution en ibuprofène afin de déterminer le temps et les quantités adsorbées q_e à l'équilibre, ainsi que le rendement.

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases, liquide et solide. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires [1].

Les données cinétiques des espèces à la surface d'un adsorbant sont souvent modélisées par des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre ou second-ordre.

IV.2.1 Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption de l'IB

IV.2.1.1 Effet de la masse de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant est l'un des paramètres les plus influents sur le processus d'adsorption, cela fournit un certain nombre de sites actifs qui peuvent former des liaisons chimique avec les molécules d'IB.

Un nombre insuffisant de sites actifs conduit à une faible efficacité de saturation due à l'accumulation de molécules autour de site d'adsorption, en revanche un très grand nombre de sites favorise l'interaction entre eux et d'augmenter la surface de contact adsorbant-adsorbant.

La masse de CAG a été variée entre 25 et 250 mg, avec une concentration de la solution en IB de 15 mg/l.

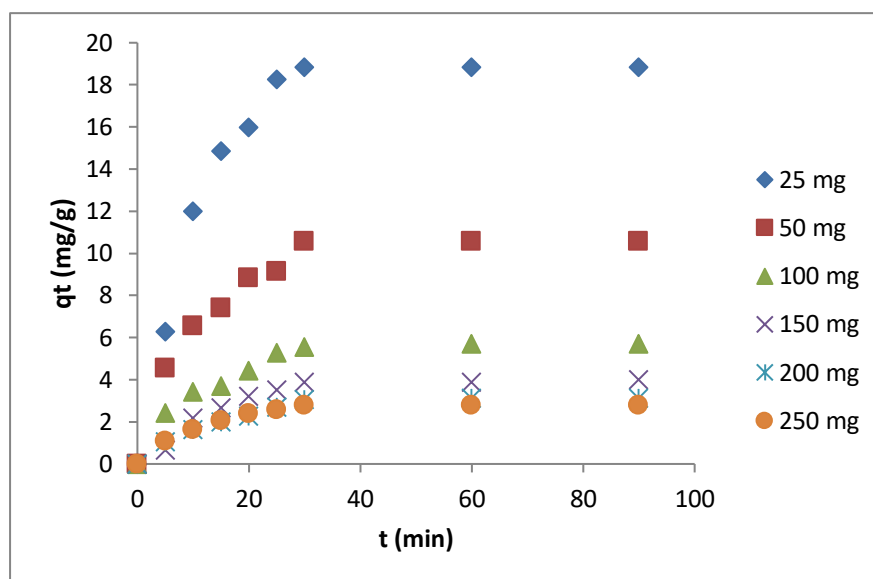


Figure IV.2 : Quantités adsorbées en fonction du temps à différentes masses de charbon ($V = 60$ ml, $C_0 = 15$ mg/l, $pH = 2$, $W = 25$ tr/min)

Tableau IV.5 : Rendement d'adsorption à différentes masses de charbon

Masse (mg)	25	50	100	150	200	250
y (%)	51.56	57.81	60.94	64.06	67.19	76.56

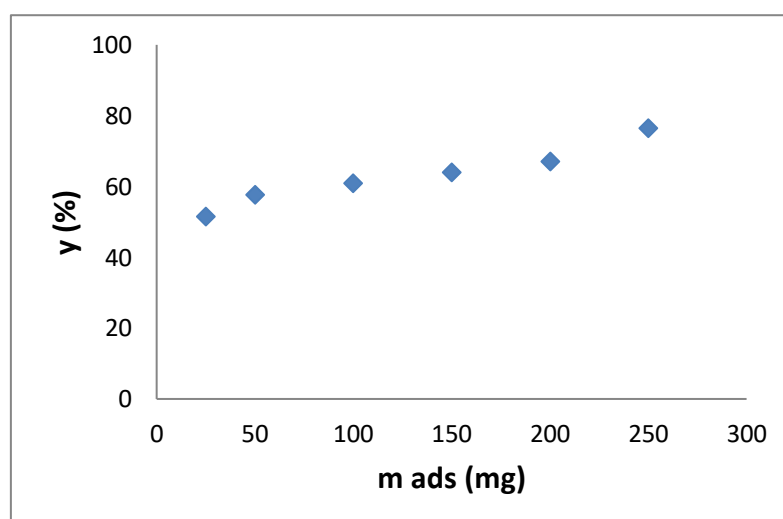


Figure IV.3 : Rendement d'adsorption en fonction de la masse de CAG ($V = 60$ ml, $C_0 = 15$ mg/l, $pH = 2$, $W = 25$ tr/min)

Nous remarquons d'après la figure (IV.2) que pour une concentration initiale en IB constante égale à 15 mg/là pH = 2, une augmentation de la masse de charbon actif entraîne une variation significative de la quantité adsorbée d'ibuprofène. A titre d'exemple lorsque la masse de CAG augmente de 25 à 50 mg, la quantité adsorbée diminue de 18,85 mg/g à 10.57 mg/g, ce qui est justifiable car la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la masse [2].

Cependant, il est observé que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant (Figure IV.3). Pour une masse de 250 mg, le rendement d'élimination de l'IB atteint 76.56 %. Cette augmentation est due à l'augmentation de sites d'adsorption à la surface du CAG, ce qui facilite la rétention de la molécule de l'ibuprofène.

IV.2.1.2 Effet de la concentration initial en IB

La concentration initiale en IB à une influence importante sur la capacité d'adsorption du CAG. Pour mettre en évidence son influence sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été réalisés en colonne à lit fixe fonctionnant en circuit fermé, pour différentes concentrations initial en ibuprofène, à température ambiante.

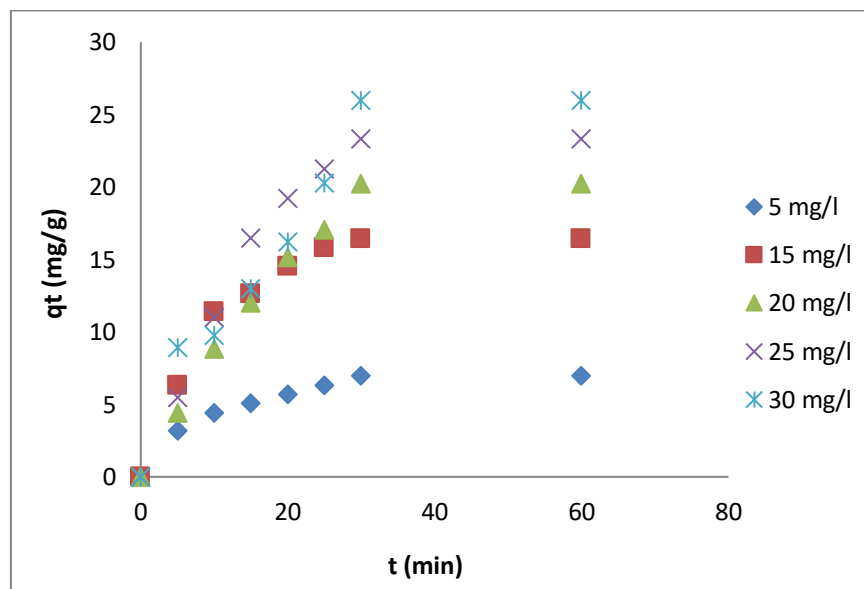


Figure IV.4 : Quantités adsorbées en fonction du temps à différentes concentrations initiales en ibuprofène ($V = 60$ ml, $m_{ads} = 25$ mg, $pH = 2$, $W = 25$ tr/min)

Les rendements d'adsorption obtenus à l'équilibre ($t_{eq} = 60$ min) sont consignés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Rendement d'adsorption pour différentes concentrations initiales en ibuprofène

C_0 (mg/l)	5	15	20	25	30
y (%)	57.9	45.61	40.79	39.43	35.81

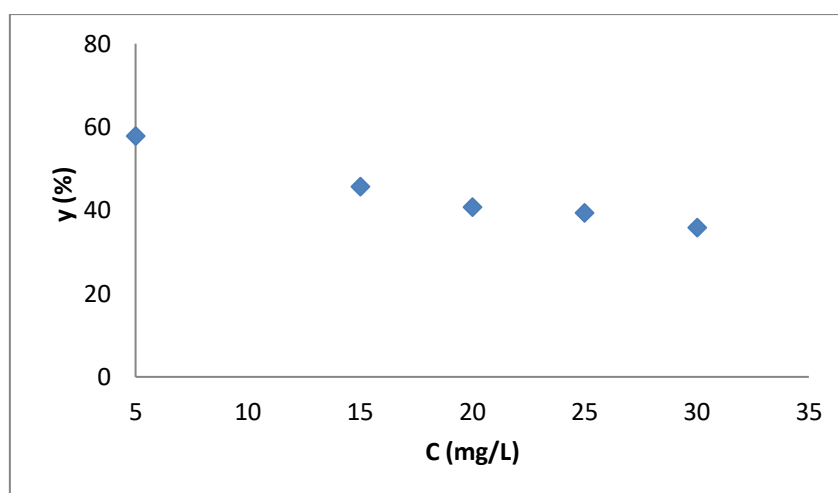


Figure IV.5 : Rendement d'adsorption en fonction des différentes concentrations initiales en ibuprofène ($V= 60$ ml, $m_{ads}= 25$ mg, $pH=2$, $W = 25$ tr/min)

Nous remarquons d'après la figure (IV.4) que l'augmentation de la concentration initiale en ibuprofène, entraîne une augmentation appréciable de la quantité d'IB adsorbée sur le charbon actif. En effet, la quantité maximale adsorbée à l'équilibre à la concentration initiale la plus élevée 30 mg/l est 25.95 mg/g, et la quantité minimale adsorbée est 6.94 mg/g à la concentration initiale la plus faible 5 mg/l. Cela signifie que la concentration initiale en IB affecte significativement la capacité d'adsorption [3].

En revanche le rendement d'adsorption le plus élevé est celui de 5 mg/l qui égale à 57.9%, et la petite valeur appartient à la concentration 30 mg/l en ibuprofène, égale à 35.81%. Le pourcentage d'élimination de l'IB diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en IB [4].

Cela peut s'expliquer par le fait qu'à de faibles concentrations, les molécules de l'ibuprofène sont adsorbées d'une manière aléatoire sur les sites actifs à la surface de l'adsorbant CAG[5], ce qui montre que la concentration initiale fournit une force motrice puissante pour surmonter la résistance au transfert de masse entre la solution et les phases solides [6].

Suite à la variation des deux facteurs, concentration de la solution en IB entre 5 et 30 mg/l et la masse de l'adsorbant entre 25 et 250 mg/l, les résultats représentés sur les figures (IV.2 et IV.4) montrent qu'avec l'augmentation du temps de contact, la quantité adsorbée augmente rapidement, puis se rapproche progressivement d'une valeur plus ou moins constante indiquant le niveau d'équilibre.

Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint à 30 minutes, pour toutes les concentrations initiales en ibuprofène, et toutes les masses de l'adsorbant CAG.

IV.2.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La performance de l'adsorbant CAG dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe la capacité d'adsorption maximale du CAG vis-à-vis de la molécule de l'ibuprofène, que nous pouvons évaluer à l'aide d'un isotherme d'adsorption. Il obtenu en traçant la quantité q_e adsorbée en fonction de la concentration C_e de l'ibuprofène, à l'équilibre (Figure IV.6).

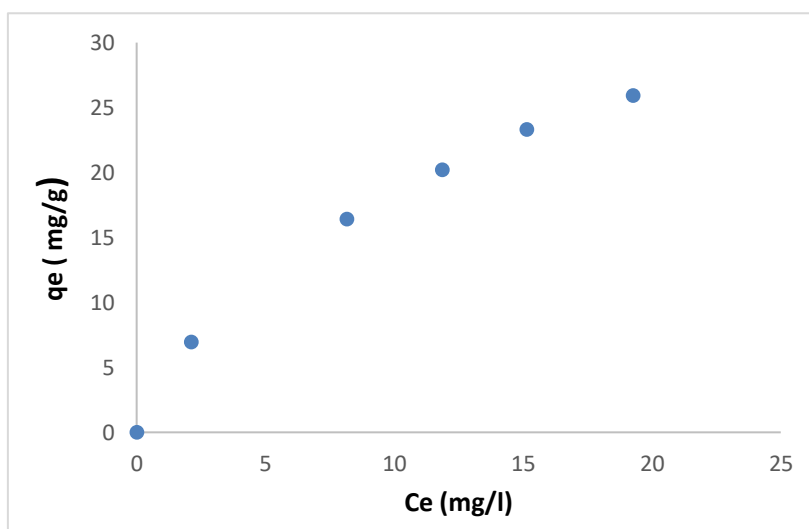


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption de l'ibuprofène ($T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V= 60\text{ ml}$, $m_{ads} = 25\text{ mg}$, $\text{pH}=2$, $W = 25\text{ tr/min}$)

L'isotherme obtenue est de type L de Langmuir: formation d'une monocouche d'un adsorbant (molécules d'ibuprofène) sur la surface de CAG.

L'absence de palier montre que la monocouche n'est pas encore saturée, et que l'adsorption se poursuit sur la surface externe du charbon.

Afin de déterminer le modèle mathématique le plus approprié à notre étude, trois modèles d'isothermes d'adsorption sont testés : Langmuir, Freundlich et Temkin sous leur forme linéaire.

IV.2.2.1 Modèle de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (\text{IV.3})$$

La représentation graphique de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ donne une droite de pente $\frac{1}{K_L q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}}$:

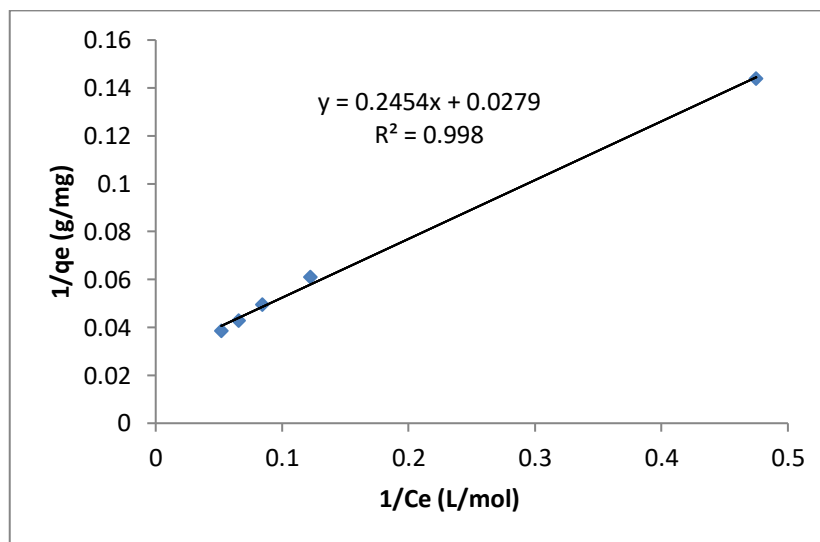


Figure IV.7 : Isotherme de Langmuir linéarisée

Les constantes de Langmuir sont présentées dans le tableau (IV.7).

Tableau IV.7 : Constantes de Langmuir

q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
37.04	0,11	0.998

La quantité adsorbée maximale obtenue par le modèle de Langmuir est de l'ordre de 37 mg/L et la valeur de la constante d'affinité K_L égale à 0.11 L/mg montre que les molécules d'ibuprofène possèdent une bonne affinité pour le CAG.

CHAPITRE IV

Les facteurs de séparation (R_L) à différentes concentrations sont présentés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Valeurs des facteurs de séparation R_L à différentes concentrations initiales en ibuprofène

C_0 (mg/L)	5	15	20	25	30
R_L	0,65	0,38	0,31	0,27	0,23

Les valeurs de R_L comprises entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable, et confortent la validité du modèle de Langmuir.

IV.2.2.2 Modèle de Freundlich

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.4})$$

Le tracé du graphe $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, donnant une droite linéaire permet de déterminer les constantes de Freundlich K_F et $1/n$.

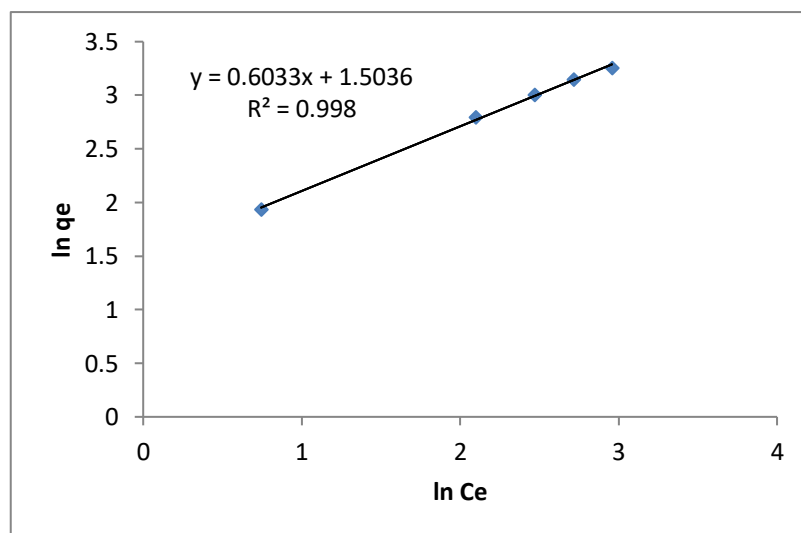


Figure IV.8 : Isotherme de Freundlich linéarisée

Les constantes de Freundlich sont rassemblées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Constantes de Freundlich

K_F (L/mg)	$1/n$	n	R^2
4,5	0,603	1,66	0,998

La constante de Freundlich ($1/n$) dépend du couple adsorbât-adsorbant. La valeur de $1/n = 0,603$ inférieure à 1, indique que la surface du charbon actif utilisé est moyennement hétérogène et l'adsorption est favorable.

En effet, le modèle de Freundlich dérive du modèle de Langmuir aux concentrations moyennes ($1/n < 1$). Elle convient pour l'étude de l'adsorption sur charbon actif [7].

IV.2.2.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin prend en compte les interactions adsorbant/adsorbât et la chaleur d'adsorption (B_T) varie linéairement avec le degré de recouvrement [8].

La linéarisation de l'équation de Temkin donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{IV.5})$$

La représentation graphique (**Figure IV.9**) de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes K_T et B_T de Temkin. Elles sont regroupées dans le tableau **IV.10**.

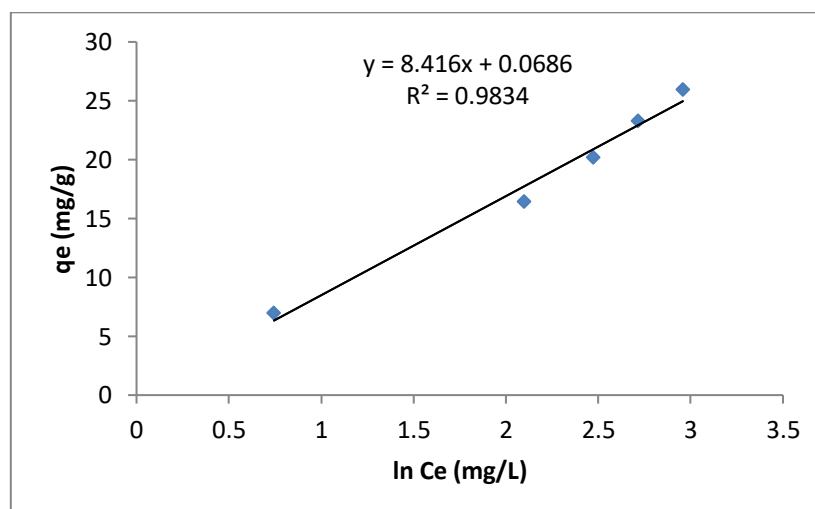


Figure IV.9 : Isotherme de Temkin de linéarisée

Tableau IV.10 : Constantes de Temkin

$B_T \left(\frac{J}{mol}\right)$	$K_T (L /mg)$	R^2
8.416	1.01	0,983

Les valeurs de R^2 des trois modèles, nous indiquent que la meilleure description du modèle d'adsorption est obtenue avec les modèles de Langmuir et Freundlich ($R^2 = 0.998$) ; le modèle de Temkin présentant une valeur de R^2 inférieure ($R^2= 0.983$).

IV.2.3 Modèles cinétique

La cinétique d'adsorption permet de suivre la variation de la concentration de l'IB en fonction du temps. Deux modèles cinétiques sont testés.

IV.2.3.1 Cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (IV.6)$$

Les tracés des courbes $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permettent d'évaluer les coefficients cinétiques K_1 et q_e :

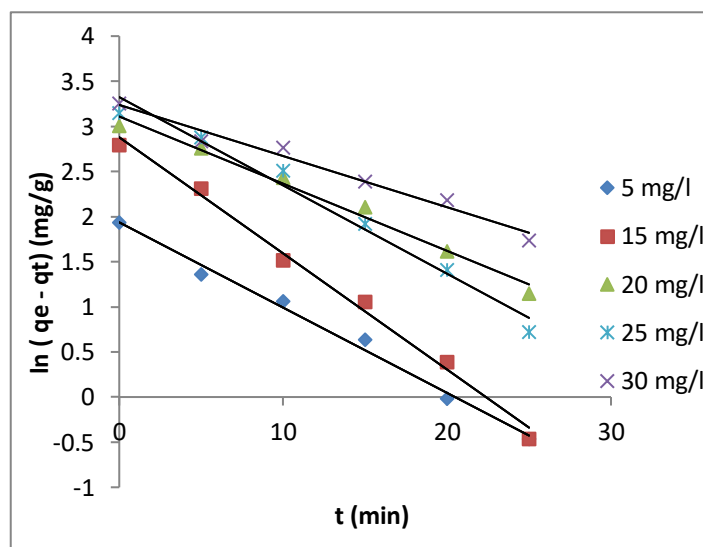


Figure IV.10 : Cinétique d'adsorption du premier ordre

Tableau IV.11 : Constantes de la cinétique du premier ordre

	5mg/l	15mg/l	20mg/l	25 mg/l	30mg/l
R²	0.991	0.993	0.984	0.978	0.973
K₁(min⁻¹)	0.094	0.128	0.074	0.097	0.056
ln q_e	1.936	2.878	3.109	3.323	3.237
q_e_{cal}	6.93	17.78	22.4	27.74	25.46
q_e_{exp}	6.95	16.42	20.21	23.31	25.95
Δ q_e	-0.02	1.36	2.19	4.43	-0.49

IV.2.3.2 Cinétique du pseudo-second ordre

A partir de la forme linéaire de l'équation représentative de la cinétique du pseudo-second ordre, les valeurs de K₂ et (K₂q_e²) peuvent être calculées en traçant **t/q_t**, (min.g/mg) en fonction de **t**.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.7})$$

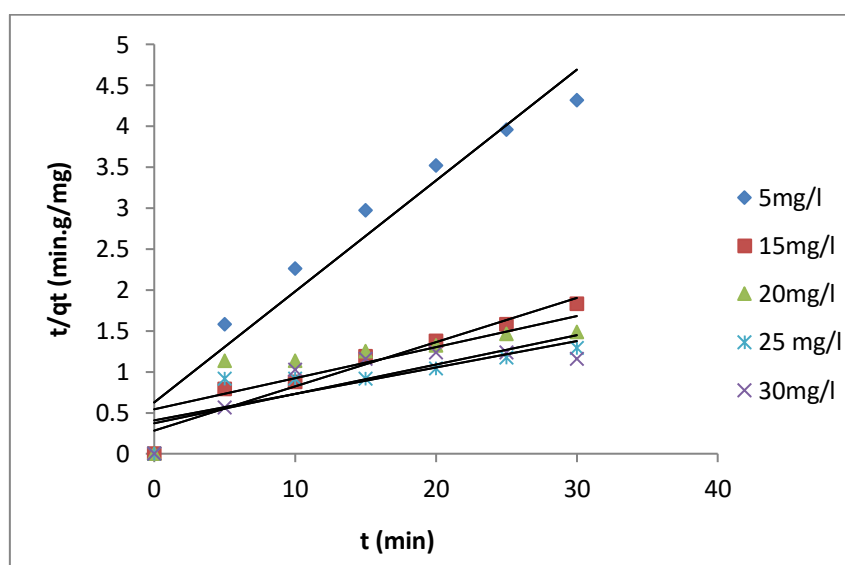


Figure IV.11 : Cinétique d'adsorption du seconde-ordre

CHAPITRE IV

Les constantes cinétiques de pseudo second-ordre sont rassemblées dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Constantes cinétiques de second-ordre

	5mg/l	15mg/l	20mg/l	25 mg/l	30mg/l
R²	0.939	0.928	0.644	0.691	0.695
K₂	0.029	0.010	0.0025	0.025	0.0033
q_{e cal} (mg/g)	7.41	18.52	27.03	31.25	28.57
q_{e exp} (mg/g)	6.95	16.42	20.21	23.31	25.95
Δ qe	0.46	2.1	6.82	7.94	2.62

Le modèle du pseudo-second ordre n'est pas adapté pour décrire la cinétique de cette adsorption, compte tenu des faibles valeurs des coefficients de corrélation ($0.644 < R^2 < 0.939$), de même les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($q_{e\text{cal}}$) à partir du modèle sont différentes des valeurs expérimentales ($q_{e\text{exp}}$), par contre, les résultats (tableau IV.11) montrent que l'adsorption de l'ibuprofène suit parfaitement le modèle de pseudo-premier ordre :

- Les coefficients de corrélation sont tous supérieurs à 0.95 ;
- l'écart Δq_e entre les valeurs de q_e calculées et expérimentales est faible (inférieures à 5 mg/g) ;
- les constantes de vitesse K_1 pour les différentes concentrations sont comprises entre 0,056 et 0,128 ; elles sont nettement supérieures à celles du modèle du second ordre.

IV.3 Modélisation et optimisation

La méthode des plans d'expériences est utilisée pour modéliser le processus d'adsorption de l'ibuprofène sur le charbon actif en grains.

Elle permet en un minimum d'essais expérimentaux, menés suivant un plan choisi, de tirer un maximum d'informations sur le processus étudié. La réponse à modéliser est le taux d'adsorption de la molécule d'ibuprofène en solution aqueuse dans une colonne à lit fixe fonctionnant en circuit fermé.

IV.3.1 Plan factoriel complet à deux niveaux

IV.3.1.1 Choix du plan expérimental

Le plan choisi est un plan factoriel complet à deux niveaux 2^k dont le modèle associé est un modèle du premier degré avec interactions.

IV.3.1.2 Choix des facteurs

Pour étudier la capacité d'adsorption du CAG vis-à-vis de la molécule de l'ibuprofène, nous avons retenu quatre facteurs susceptibles d'avoir une influence sur le taux d'adsorption. Les quatre facteurs retenus sont :

- Facteur 1 (Z1) : vitesse de circulation de la solution) (tr/min) ;
- Facteur 2 (Z2) : masse de l'adsorbant (mg) ;
- Facteur 3 (Z3) : concentration initiale de la solution en ibuprofène (mg/l) ;
- Facteur 4 (Z4) : pH de la solution en ibuprofène.

Tableau IV.13 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Paramètre opératoire		Niveau bas	Point central	Niveau haut
Variable réelle	Variable réduite	-1	0	+1
Z ₁ (tr/min)	X ₁	10	15	20
Z ₂ (mg)	X ₂	75	125	175
Z ₃ (mg/l)	X ₃	8	12	16
Z ₄ pH	X ₄	4	6	8

IV.3.1.3 Choix de la réponse

La réponse à modéliser est le taux d'adsorption y , calculé à l'aide de la relation suivante:

$$y(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (\text{IV.8})$$

CHAPITRE IV

Où :

C_0 : Concentration initiale en ibuprofène ;

C_t : Concentration en ibuprofène à l'instant t .

IV.3.1.4 Construction de la matrice des expériences

Les réponses y_i ont été mesurées pour les 16 essais expérimentaux suivant la matrice des essais ci- dessous (tableau **IV. 14**).

Des essais complémentaires sont réalisés au centre du domaine expérimental pour estimer la variance de reproductibilité S^2 . Les taux d'adsorption mesurés sont consignés dans le tableau (**IV.15**).

Tableau IV.14 : Matrice des expériences du plan 2^4

Essais	Valeurs codées				Valeurs réelles				Réponse $y(\%)$
	X_1	X_2	X_3	X_4	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	
1	-1	-1	-1	-1	10	75	8	4	58.03
2	1	-1	-1	-1	20	75	8	4	60.32
3	-1	1	-1	-1	10	175	8	4	64.29
4	1	1	-1	-1	20	175	8	4	66.27
5	-1	-1	1	-1	10	75	16	4	52
6	1	-1	1	-1	20	75	16	4	54.37
7	-1	1	1	-1	10	175	16	4	55.36
8	1	1	1	-1	20	175	16	4	55.74
9	-1	-1	-1	1	10	75	8	8	25.72
10	1	-1	-1	1	20	75	8	8	27.15
11	-1	1	-1	1	10	175	8	8	34.29
12	1	1	-1	1	20	175	8	8	42.86
13	-1	-1	1	1	10	75	16	8	15.96
14	1	-1	1	1	20	75	16	8	18.86
15	-1	1	1	1	10	175	16	8	20.26
16	1	1	1	1	20	175	16	8	23.16

Tableau IV.15 : Résultats des essais au centre du domaine

Essai N°	1	2	3	4
y_0 (%)	55.38	56.68	55.36	57.16

La moyenne des 4 essais au centre est $\bar{y}_0 = 56,14$.

IV.3.1.5 Elaboration du modèle du premier degré

Le modèle mathématique associé au plan factoriel complet à deux niveaux 2^4 s'écrit :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad (\text{IV.9})$$

Où :

\hat{y} est la réponse à estimer ;

x_1, x_2, x_3, x_4 : sont les variables centrées réduites correspondant respectivement aux variables réelles z_1, z_2, z_3, z_4 ;

b_0 est la valeur moyenne de la réponse au centre du domaine ;

b_1, b_2, b_3 et b_4 : sont les effets linéaires ;

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}, b_{34}$: sont les effets des interactions doubles ;

$b_{123}, b_{124}, b_{134}, b_{234}$: sont les effets d'interactions triples ;

b_{1234} : effet d'interaction quadratique.

Les coefficients sont déterminés en utilisant la régression multilinéaire basée sur le critère des moindres carrés à l'aide du logiciel JMP.

L'équation du modèle obtenue est :

$$\hat{y} = 44.96 - 5.2x_3 - 16.13x_4 \quad (\text{IV.10})$$

IV.3.1.6 Validité du modèle

La validité est étudiée en comparant la moyenne des 4 réponses mesurées expérimentalement au centre du domaine ($\bar{y}_0 = 56,14$) à la moyenne au centre donnée par le modèle ($b_0 = 44.96$), car c'est au centre que l'on a le plus de chance de détecter d'éventuels écarts de linéarité.

CHAPITRE IV

Pour comparer ces deux moyennes, nous utilisons le test de Student, étant donné le nombre petit d'essais expérimentaux, au centre du domaine.

Le t de Student est :

$$t_{n-1} = \frac{\bar{y}_o - b_0}{\sqrt{s^2/n}} \quad (\text{IV.11})$$

S^2 = variance de reproductibilité = 0,839

n : nombre d'essais au centre = 4 ; n-1 = nombre de degrés de liberté

Le calcul donne: $t_{n-1} = 24,41$

La table de Student relative à un test bilatéral pour un risque $\alpha = 5\%$ et n-1=3 degrés de liberté donne :

$$t(\alpha, n-1) = 3,18$$

t calculé, supérieur à t tabulé, alors on rejette l'hypothèse nulle ($\bar{y}_o = b_0$) pour un risque $\alpha = 5\%$ et une hypothèse bilatérale sur un échantillon n=4.

Les deux moyennes sont donc différentes et le modèle du premier degré n'est pas valide.

IV.3.1.7 Analyse graphique de la régression

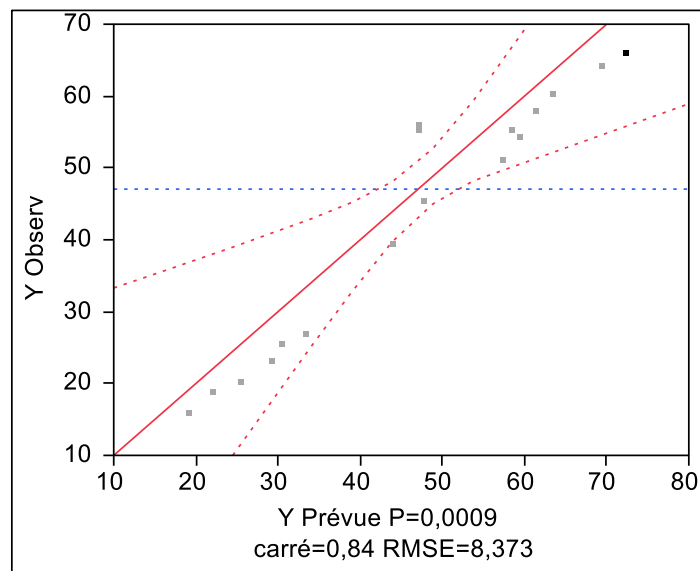


Figure IV.12 : Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses estimées

Le graphe des réponses observées en fonction des réponses estimées montre aussi que le modèle n'est pas valide (R^2 égal à 0.84).

CHAPITRE IV

Nous poursuivrons donc notre étude, en postulant pour un modèle du second degré avec interactions en optant pour un plan composite centré.

IV.3.2 Plan composite centré (PCC)

IV.3.2.1. Élaboration du modèle de second degré

L'équation du modèle du second degré avec interactions, associé au plan composite centré respectant le critère d'isovariance par rotation s'écrit sous la forme :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (\text{IV.12})$$

Le plan composite centré comporte les 16 essais du plan factoriel complétés par 8 essais en 'étoile' et 7 essais au centre du domaine afin de respecter le critère d'optimalité choisi : l'iso-variance par rotation. 31 essais au total seront réalisés (Tableau IV.17).

Pour respecter le critère d'optimalité, α est calculé à l'aide de cette relation :

$$\alpha = n_f^{1/4} \quad (\text{IV.13})$$

n_f : Nombre d'essais du plan factoriel égal à 16.

Le domaine d'étude associé à ce plan est donné dans le tableau IV.16.

Tableau IV.16: Domaine d'étude du PCC

Paramètre opératoire		Niveau bas		Point central	Niveau haut	
Variable réelle	Variable réduite	$\alpha = -2$	-1	0	+1	$\alpha = +2$
Z_1 (tr/min)	X_1	5	10	15	20	25
Z_2 (mg)	X_2	25	75	125	175	225
Z_3 (mg/l)	X_3	4	8	12	16	20
Z_4	X_4	2	4	6	8	10

CHAPITRE IV

Tableau IV.17 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré

Essais	Valeurs codées				Valeurs réelles				Réponse y(%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	
1	-1	-1	-1	-1	10	75	8	4	58.03
2	1	-1	-1	-1	20	75	8	4	60.32
3	-1	1	-1	-1	10	175	8	4	64.29
4	1	1	-1	-1	20	175	8	4	66.27
5	-1	-1	1	-1	10	75	16	4	51.34
6	1	-1	1	-1	20	75	16	4	54.37
7	-1	1	1	-1	10	175	16	4	55.36
8	1	1	1	-1	20	175	16	4	58.00
9	-1	-1	-1	1	10	75	8	8	25.72
10	1	-1	-1	1	20	75	8	8	27.15
11	-1	1	-1	1	10	175	8	8	39.56
12	1	1	-1	1	20	175	8	8	45.52
13	-1	-1	1	1	10	75	16	8	15.96
14	1	-1	1	1	20	75	16	8	18.86
15	-1	1	1	1	10	175	16	8	20.26
16	1	1	1	1	20	175	16	8	23.16
17	0	0	0	0	15	125	12	6	55.36
18	0	0	0	0	15	125	12	6	55.67
19	0	0	0	0	15	125	12	6	56.00
20	0	0	0	0	15	125	12	6	55.68
21	0	0	0	0	15	125	12	6	55.47
22	0	0	0	0	15	125	12	6	56.20
23	0	0	0	0	15	125	12	6	55.30
24	-2	0	0	0	5	125	12	6	37.50
25	+2	0	0	0	25	125	12	6	42.36
26	0	-2	0	0	15	25	12	6	46.74
27	0	+2	0	0	15	225	12	6	63.64
28	0	0	-2	0	15	125	4	6	50.42
29	0	0	+2	0	15	125	20	6	30.44
30	0	0	0	-2	15	125	12	2	72.80
31	0	0	0	+2	15	125	12	10	20.76

IV.3.2.2 Signification des coefficients

Un coefficient b_j est dit significatif, s'il est, pour un risque α donné ($\alpha = 0,05$), significativement différent de zéro.

On teste les hypothèses suivantes :

- $H_0 : b_j = 0$ (b_j n'est pas significatif)
- $H_1 : b_j \neq 0$ (b_j est significatif)

Le test t de Student renvoi au calcul de la p-value ' p ' associée à chaque valeur t_j .

- Si $p \leq 0,05$ on rejette l'hypothèse H_0 et on accepte H_1 en prenant le risque α choisi : le coefficient b_j est alors statistiquement significatif.
- Si $p > 0,05$, on accepte l'hypothèse H_0 : le coefficient b_j n'est pas significatif.

On définit p comme la probabilité que t calculé soit supérieur à la valeur t de la table de Student bilatéral.

Tableau IV.18 : Valeurs des coefficients estimés du modèle quadratique et leur signification (logiciel JMP)

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	55,668571	1,006771	55,29	<0,001*
X1	1,36875	0,543718	2,52	0,0229*
X2	3,93625	0,543718	7,24	<0,001*
X3	-5,39625	0,543718	-9,92	<0,001*
X4	-14,82792	0,543718	-27,27	<0,001*
X1*X2	0,239375	0,665916	0,36	0,7239
X1*X3	-0,011875	0,665916	-0,02	0,9860
X2*X3	-1,760625	0,665916	-2,64	0,0177*
X1*X4	0,203125	0,665916	0,31	0,7643
X2*X4	1,309375	0,665916	1,97	0,0669
X3*X4	-1,866875	0,665916	-2,80	0,0127*
X1*X1	-4,404955	0,498114	-8,84	<,0001*
X2*X2	-0,589955	0,498114	-1,18	0,2536
X3*X3	-4,279955	0,498114	-8,59	<,0001*
X4*X4	-2,692455	0,498114	-5,41	<,0001*

CHAPITRE IV

Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle retenu s'écrit :

$$\hat{y} = 55.67 + 1.37x_1 + 3.94x_2 - 5.4x_3 - 14.83x_4 - 1.76x_2x_3 - 1.87x_3x_4 - 4.41x_1^2 - 4.28x_3^2 - 2.69x_4^2 \quad (\text{IV.14})$$

Nous remarquons que :

- Le nombre de coefficients significatifs est égal à 10 ;
- Les effets principaux sont tous significatifs ;
- Le paramètre le plus déterminant, qui a un effet négatif sur le rendement d'adsorption de l'IB sur le CAG est le pH de la solution de l'IB ($b_4 = -14.83$) ;
- L'effet de la concentration initiale en IB ($b_3 = -5.4$) est négatif. Il influe négativement sur le rendement d'adsorption dans le domaine d'étude choisi ;
- La vitesse de circulation de la solution et la masse de l'adsorbant ont un effet positif sur le taux d'adsorption ;
- Les effets quadratiques de la vitesse de circulation, de la concentration en IB et du pH influent négativement sur le rendement d'adsorption. Une légère variation de ces paramètres peut influer sur le taux d'adsorption contrairement à la masse de l'adsorbant dont l'effet quadratique est nul.

IV.3.2.3 Analyse de la variance

L'analyse de la variance permet de tester la signification de la régression par un test F de Fisher qui compare la variance de régression (S^2_{reg}) à la variance résiduelle (S^2_{res}) (Tableau IV.19).

Tableau IV.19 : Analyse de la variance (JMP)

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré des moyennes	Rapport F
Modèle	14	7607,4877	543,392	76,5868
Résidus	16	113,5218	7,095	Prob. > F
Total	30	7721,0095	/	<,0001*

La valeur de F tabulée pour le niveau de signification $\alpha = 0.05$ et le nombre de degrés de liberté ($f_1 = l - 1 = 14$) et ($f_2 = N - l = 16$) est comprise entre 2.39 et 2.46 (voir annexe II).

CHAPITRE IV

La valeur de F calculée ($F = 76.5868$) est nettement supérieure à celle tabulée et la valeur de la p-value associée est très inférieure à $\alpha = 0,05$, donc la régression est très significative.

Le test de Fisher a montré que les paramètres retenus pour la modélisation ont dans leur ensemble un effet significatif sur le taux d'adsorption de l'ibuprofène sur le CAG dans le domaine d'étude choisi.

IV.3.2.4 Analyse des résidus

L'analyse des résidus est une étape importante pour étudier la validité d'un modèle, elle s'effectue surtout par une analyse graphique des résidus.

Les résidus doivent avoir une moyenne nulle, de variance homogène et distribués normalement.

La Figure IV.13 montre bien qu'il n'y a aucune relation entre les valeurs prédites \hat{y}_i et les résidus (e_i), car les points sont disposés de manière aléatoire. Cela nous permet de confirmer que toutes les variations de la réponse sont expliquées par le modèle prédit, et atteste que le modèle n'est pas biaisé ; il est donc valide.

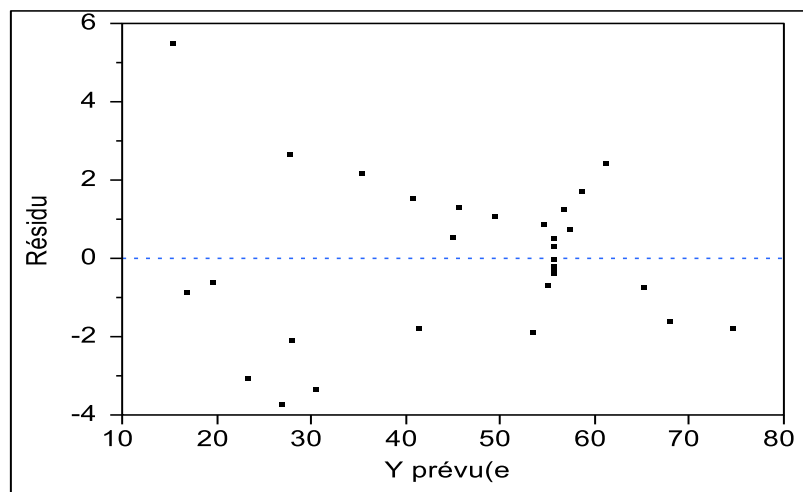


Figure IV.13 : Représentation graphique des résidus en fonction des valeurs prédites

IV.3.2.5 Défaut d'ajustement

L'ajustement au modèle est testé par F de Fisher (Tableau IV.20) qui compare la variance d'ajustement (S^2_{aj}) et la variance de reproductibilité S^2_{rep} (erreur pure) :

$$F = \frac{S^2_{aj}}{S^2_{rep}} \quad (\text{IV.15})$$

Tableau IV.20 : Défaut d'ajustement

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré des moyennes	Rapport F
Défaut d'ajustement	10	112,85891	11,2859	102,1524
Erreur pure	6	0,66289	0,1105	Prob. > F
Erreur totale	16	113,52179		<,0001*

La valeur calculée (102,1524) de F de Fisher est nettement supérieure à F de la table de Fisher : $F_{tab}(0,05, 10, 6) = 3,22$, avec une valeur de la p-value associée très inférieure à $\alpha = 0,05$. Ce test montre que le modèle quadratique obtenu manque en ajustement.

IV.3.2.6 Analyse graphique de la régression

La figure (IV.14) montre que le modèle obtenu décrit d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux avec un coefficient de détermination ($R^2 = 0,99$) proche de 1, ceci confirme la validité du modèle du second degré obtenu avec un manque ajustement.

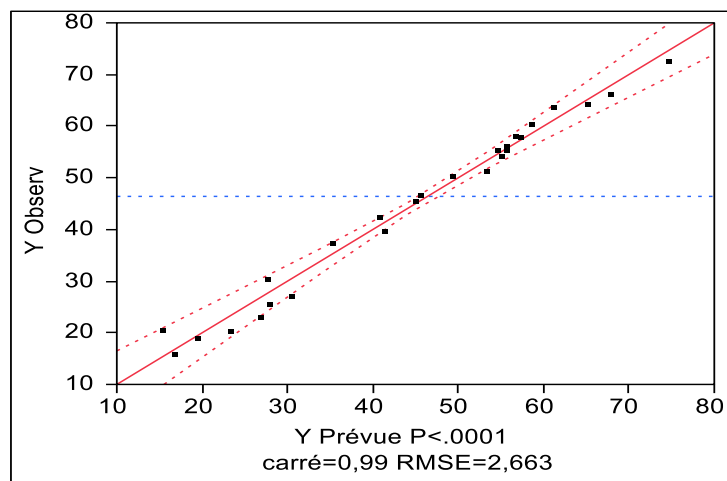


Figure IV.14 : Représentation graphique des réponses observées en fonction des réponses estimées.

IV.3.2.7 Optimisation

Le modèle obtenu est exploité pour trouver les conditions opératoires pour un rendement optimal. Les valeurs optimales sont rassemblées dans le tableau (IV.21).

Tableau IV.21 : Valeurs optimales des facteurs (logiciel JMP)

Variable	Valeur optimale Xj (centrée réduite)	Valeur optimale Zj (réelle)
Vitesse de circulation (tr/min)	0,1584662	16
Masse de l'adsorbant (mg)	1,8686447	218
Concentration initiale en IB (mg/L)	-0,55694	10
pH	-2,100171	2

La réponse prédite dans les conditions opératoires optimales est :

$$y_{opt} = 76,53 \%$$

La réponse mesurée expérimentalement, dans les conditions optimales est :

$$y_{opt} = 72.92 \%$$

Ces deux réponses sont du même ordre de grandeur, avec une erreur égale à 4.72% inférieure à 5%. Cet écart entre les deux réponses est dû probablement au manque d'ajustement du modèle.

Les tracés des surfaces de réponses (Figure IV.15) nous permettent de visualiser l'évolution du taux d'adsorption en fonction des diverses interactions entre deux paramètres, dans divers plans.

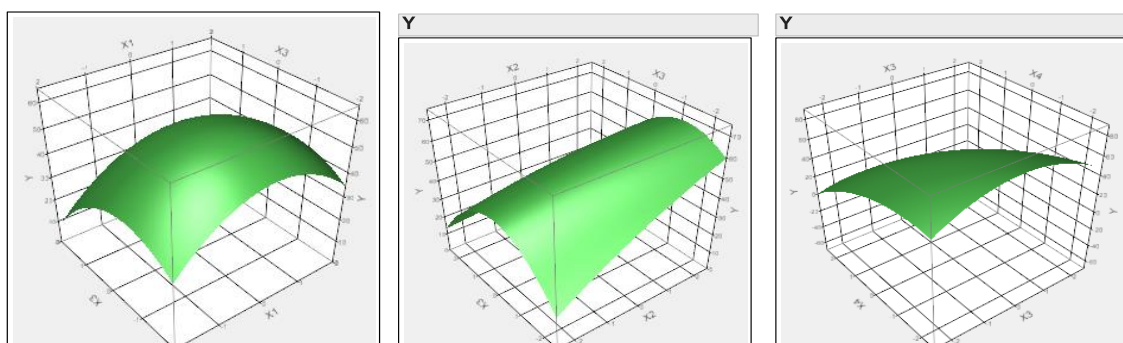


Figure IV.15 : Surfaces de réponses dans les plans X₁-X₃ (Vitesse de la solution/concentration initiale en ibuprofène), X₂-X₃ (Masse de l'adsorbant-concentration initiale en ibuprofène) et X₃-X₄ (concentration initiale en ibuprofène-pH de la solution)

CHAPITRE IV

Le tracé des isoréponses (Figure IV.16) permet de visualiser la direction des réponses maximales indiquée par la flèche. La région en rose indique l'ensemble des points de coordonnées (X_2, X_3) (X_3, X_4) où des taux d'adsorption maximums peuvent être obtenus.

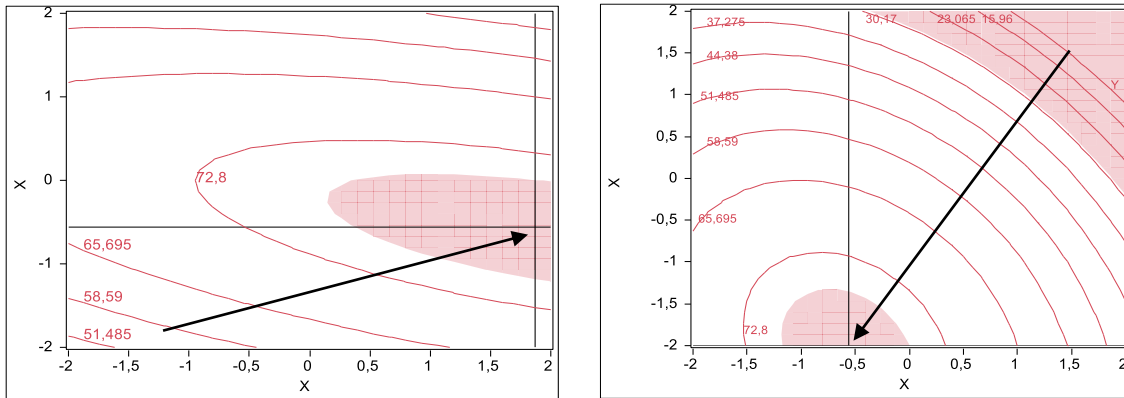


Figure IV.16 : Isoréponses dans le plan X_2 - X_3 (Masse de l'adsorbant-Concentration en ibuprofène), et le plan X_3 - X_4 (Concentration en ibuprofène- pH)

IV.4 Effet du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption ; les résultats de la modélisation par les plans d'expériences le confirment. En effet, le pH est le facteur le plus important avec un effet négatif sur le taux d'adsorption ($b_4 = -14.83$) ; le rendement d'adsorption diminue donc avec l'augmentation du pH. La valeur optimale du pH est de 2.

Au $\text{pH} > \text{pKa}=4.91$, la molécule d'ibuprofène s'ionise et se charge négativement, la surface du charbon actif se chargeant négativement pour des $\text{pHs} > \text{pH}_{\text{PZN}}=7$; dans ce cas la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des molécules de l'IB diminue car des forces électrostatiques de répulsion s'exercent entre les charges négatives à la surface du CA et les anions de l'IB.

Les résultats montrent que le rendement d'adsorption est important pour des pHs inférieurs au pKa, cela grâce aux interactions dispersives et aux liaisons hydrogènes entre les groupements oxygénés à la surface du charbon et les hydrogènes des fonctions carboxyliques des molécules d'IB. Ces résultats sont en accord avec ceux d'A.S. Mestre et al [6].

IV.5 Régénération du charbon actif

Afin d'étudier la régénération du charbon actif, nous avons réalisé des essais de désorption en utilisant de l'éthanol.

Le tableau (IV.22) et la figure (IV.17) présentent l'effet de l'éthanol sur la désorption, et les taux d'adsorption après 3 cycles de régénération.

Tableau IV.22 : Taux d'adsorption $y(\%)$ du CAG régénéré après 3 cycles

Nombre de cycles	0	1	2	3
Taux de régénération	/	86.46	82	62.5
$y(\%)$	72.92	68.75	60.42	35.46

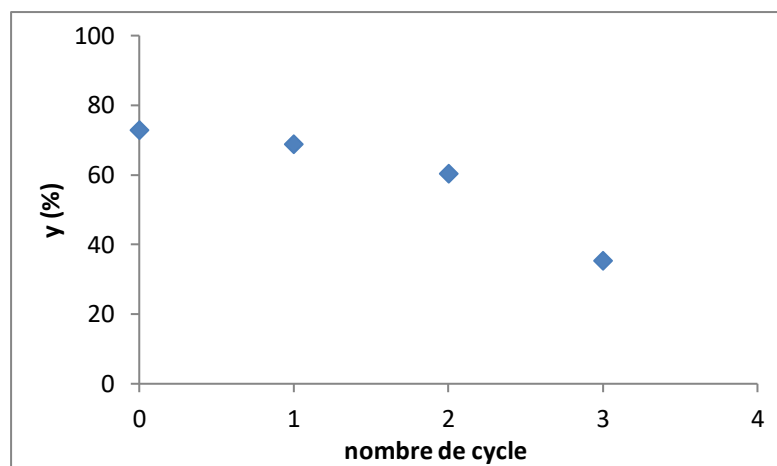


Figure IV.17 : Taux d'adsorption en fonction du nombre de cycles de régénération

Les résultats obtenus montrent que les taux de régénération du charbon actif avec de l'éthanol diminuent avec le nombre de cycles de régénération, ce qui indique que le charbon actif n'est pas totalement régénéré et que la désorption n'est que partielle. Cette diminution est probablement attribuée à l'épuisement des sites actifs du charbon actif (réseau poreux diminué et fonctions de surface modifiées).

IV.6 Analyse infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée pour élucider le mécanisme qui régit le processus d'adsorption de l'IB sur le CAG.

Les bandes caractéristiques des deux composés sont rassemblées dans le tableau (IV.23). Les spectres du CA, de l'IB, du CA+IB, du CA avec régénération cycle 1, du CA avec régénération cycle 3 sont présentés sur les figures(IV.18), (IV.19).

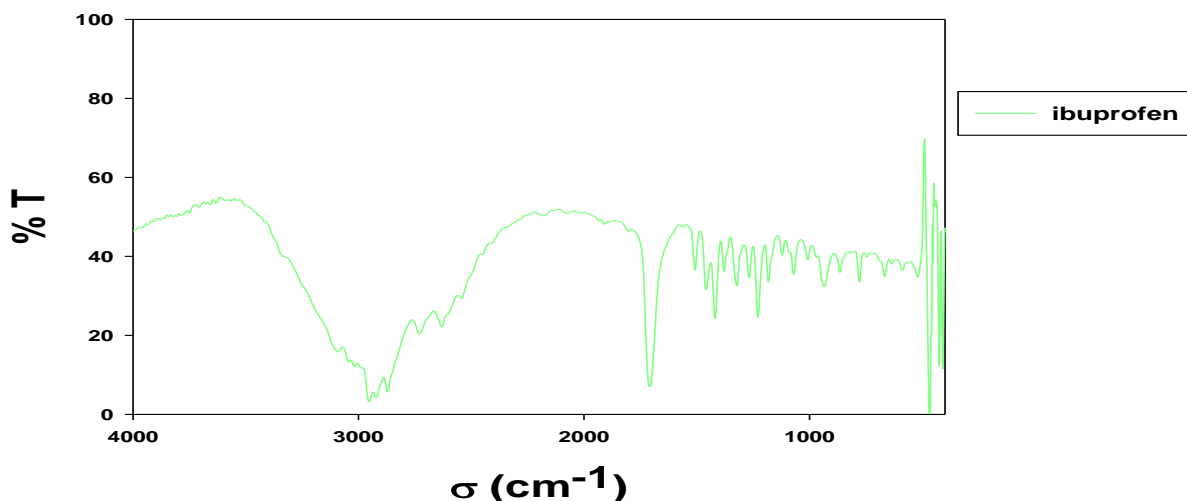


Figure IV.18 : Spectre IR de la molécule d'ibuprofène

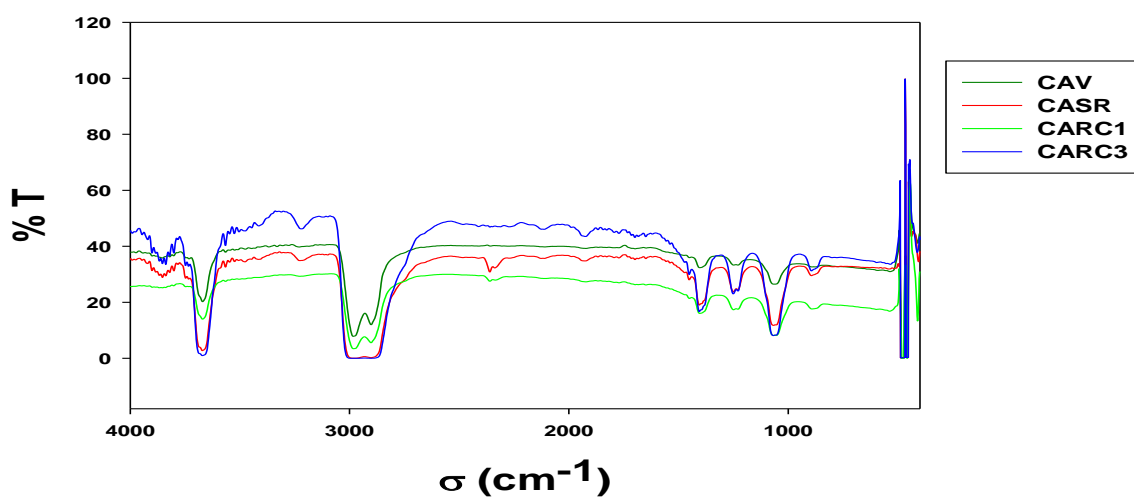


Figure IV.19 : Spectres FTIR du charbon actif vierge (CAV), CA avant régénération (CAAR), CA après 01 cycle de régénération dans les conditions optimales (CARC1), CA après 03 cycles de régénération dans les conditions optimales CO (CARC3)

Tableau IV.23: Bandes caractéristiques de l'IB et du CAG

Composé	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement Chimique	Vibration d'élongation
Ibuprofène	2871-2921	C-H	Vibration d'élongation des C-H dans les groupements -CH ₃ et -CH ₂
	2632 2543	O-H	O-H de la fonction carboxylique
	1700-1725	C=O	C=O de la fonction carboxylique
CAG	3600	O-H	carboxyles, phénols ou alcools
	3000	C-H	C-H aromatique associé par liaison H
	2925	C-H	Liaison C-H
	2360	O-H	fonction carboxylique
	1405.85	-CH ₃	groupement méthyliques
	1249.64	C-O	Groupements : éther, ester ou phénol
	1066.44	-C-O-C-	Vibration d'élongation de -C-O-C

Nous remarquons que les quatre spectres sont similaires et montrent un certain nombre de bandes larges et fines, avec une différence de l'intensité relative des pics, indiquant l'implication des groupements fonctionnels correspondants à ces pics dans le processus d'adsorption de l'IB sur le CAG.

L'absence de nouveaux pics dans les spectres CA, prouvent que les molécules d'IB sont adsorbées sous l'effet d'interactions physiques de type Van Der Walls, liaisons hydrogènes et des forces électrostatiques.

CHAPITRE IV

La disparition du pic à $1700-1725\text{ cm}^{-1}$ de la liaison C=O du groupement carboxylique de la molécule d'IB peut être expliquée par l'inclusion de la molécule d'IB dans les pores du charbon actif, sous l'effet des forces d'interactions physiques de type Van Der Waals.

La bande d'adsorption observée dans la région $3500-3700$ avec un maximum à 3600 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des liaisons hydroxyles O-H (carboxyles, phénols ou alcools) et de déformation des liaisons de l'eau physisorbée à la surface du charbon actif. Une bande d'absorption observée dans tous les spectres IR des charbons actifs à 1405 cm^{-1} est probablement due aux vibrations de déformation des groupements méthyliques $-\text{CH}_3$ [9].

Références Bibliographiques

- [1] N. Boualla et A. Benziane, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. *Afrique SCIENCE*, 07 (2011) 56 – 73.
- [2] S. D. B. Maazou et al., Élimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de *Balanites Aegyptiaca*. *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 11 (2017) 3050-3065.
- [3] F. Fadirah and al., Adsorption of ibuprofen using activated carbon derived from *Dillenia Indica* peels. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 646 (2021) 012-031.
- [4] G. Hanbali and al., Enhanced Ibuprofen Adsorption and Desorption on Synthesized Functionalized Magnetic Multiwall Carbon Nanotubes from Aqueous Solution. *Materials* 13, 3329 (2020) 1-22.
- [5] H.M. Clark and al., Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from Aqueous solutions. *LWT- Food Science and Technology*, 49 (1) (2012) 155-161.
- [6] A.S. Mestre and al., Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45 (2007) 1979–1988.
- [7] F. Oughlis-Hammache, Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Mémoire de Magister (2006) Université de Bejaia, Algérie.
- [8] N. Hadj Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat (2006) Université Mentouri, Algérie.
- [9] T.-H.Liou, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158 (2) (2010) 129-142.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons étudié la capacité d'adsorption d'un charbon actif en grains vis-à-vis de la molécule d'ibuprofène en solution aqueuse. Cet anti-inflammatoire, très consommé dans le monde se retrouve souvent dans la nature, son élimination est une nécessité pour la protection de l'environnement.

L'étude a été réalisée dans une colonne à lit fixe de charbon actif fonctionnant en circuit fermé, à température ambiante.

Le charbon actif commercial « CAG 830 », qui nous a été fourni par l'entreprise des corps gras de Bejaia, a fait l'objet d'une étude préalable de caractérisation texturale et physico-chimique.

- L'étude a révélé que le charbon actif a une porosité développée de l'ordre de 68 %.
- L'indice de bleu de méthylène ($I_{BM} = 423,9 \text{ mg/g}$) supérieur à l'indice d'iode ($I_d = 76,14 \text{ mg/g}$) montre que le charbon actif étudié est beaucoup plus mésoporeux et macroporeux.
- La méthode de Boehm a révélé que la surface du charbon actif est acide et riche en fonctions carboxyliques.

L'équilibre d'adsorption est atteint après 30 minutes et les données d'équilibres suivent les modèles de Langmuir et de Freundlich ;

La cinétique d'adsorption de l'IB sur le CAG suit le modèle du pseudo premier ordre.

Pour trouver une relation entre le taux d'adsorption du charbon actif et quatre paramètres jugés influents, la méthode des plans d'expériences est utilisée.

Les quatre facteurs sont : la vitesse de circulation de la solution d'IB (X_1), la masse de l'adsorbant (x_2), la concentration initiale (x_3) et le pH (x_4) de la solution d'ibuprofène.

Le modèle du premier degré associé à un plan factoriel complet à deux niveaux n'étant pas valide, nous avons poursuivi la modélisation en postulant pour un modèle linéaire du second degré en utilisant un plan composite centré isovariant par rotation. Les calculs et tests statistiques sont opérés grâce au logiciel JMP Pro 10.

Le modèle quadratique retenu est le suivant :

CONCLUSION GENERALE

- $\hat{y} = 55.67 + 1.37x_1 + 3.94x_2 - 5.4x_3 - 14.83x_4 - 1.76x_2x_3 - 1.87x_3x_4 - 4.41x_1^2 - 4.28x_3^2 - 2.69x_4^2$
- Le nombre de coefficients significatifs est égal à 10 ;
- Les effets principaux sont tous significatifs ;
- Le paramètre le plus déterminant avec un effet négatif sur le taux d'adsorption du CAG est le pH de la solution de l'IB ($b_4 = -14.83$) ;
- L'effet de la concentration initiale en IB ($b_3 = -5.4$) est négatif. Le CAG permet un meilleur traitement des solutions diluées ;
- La vitesse de circulation de la solution et la masse de l'adsorbant ont un effet positif sur le taux d'adsorption ;
- Les deux interactions x_2x_3 et x_3x_4 sont faibles.

Le charbon CAG présente une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 76,53% pour une vitesse de circulation de la solution de 16 tr/min, une masse de charbon de 218 mg, une concentration initiale en IB de 10 mg/L et un pH égal à 2.

La réponse expérimentale, dans les mêmes conditions optimales est de 73 %. Les deux réponses sont du même ordre de grandeur.

Un taux d'adsorption de 60, 42 % est obtenu après 2 cycles de régénération, dans les conditions optimales.

Les spectres IR à transformée de Fourier (FTIR) ont révélé que l'adsorption est physique et que le mécanisme d'adsorption d'IB est principalement régi par des liaisons hydrogènes.

En conclusion, notre étude a révélé que le charbon actif en grains peut constituer un adsorbant potentiel dans l'élimination de résidus pharmaceutiques en solution aqueuse, tels que la molécule d'ibuprofène.

En perspectives, ce travail peut être complété en testant d'autres résidus pharmaceutiques et d'autres paramètres pouvant influencer sur le taux d'adsorption comme la force ionique, la température et la compétitivité de molécules en mélange.

Il sera intéressant de compléter ce travail par la recherche d'un modèle qui ajuste mieux les données expérimentales d'adsorption.

Table de student

Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
ν					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Table de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$

Valeurs des 95 ièmes
centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

ν_1 Degrés de liberté au numérateur

ν_2 Degrés de liberté au dénominateur

$\nu_1 \rightarrow$ $\nu_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Résumé

Cette étude traite de l'élimination de l'ibuprofène par adsorption en phase aqueuse, par un charbon actif en grains, dans une colonne à lit fixe fonctionnant en circuit fermé, à température ambiante.

La molécule, très consommée dans le monde, est souvent retrouvée dans les effluents et même dans les eaux potables et constitue un polluant toxique pour l'environnement.

Le charbon de par sa caractérisation texturale et ses propriétés physico-chimiques s'avère un adsorbant plus mésoporeux et macroporeux et sa surface riche en fonctions carboxyliques.

Les données d'équilibre et la cinétique d'adsorption suivent les modèles de Langmuir et de Freundlich et le modèle de pseudo premier ordre, respectivement. Les spectres IR montrent que l'adsorption est physique et que le mécanisme d'adsorption d'IB sur le charbon actif est régi principalement par des liaisons hydrogènes.

La méthode des plans d'expériences a révélé que les taux d'adsorption du charbon suivent un modèle polynomial du second degré. Le modèle a montré que les quatre facteurs choisis (la vitesse de circulation de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en IB et le pH de la solution) ont une influence significative sur le taux d'adsorption.

Le charbon actif présente une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 76.53 % dans les conditions optimales.

Un taux d'adsorption de 60,42% est obtenu après deux cycles de régénération.

Mots clés : Ibuprofène, charbon actif, adsorption, caractérisation, plans d'expériences.

Abstract

This study deals with the elimination of ibuprofen by adsorption in the aqueous phase, by a granular activated carbon, in a fixed bed column operating in a closed circuit, at ambient temperature.

The molecule, widely consumed around the world, is often found in effluents and even in drinking water and constitutes a toxic pollutant for the environment.

Carbon, by its textural characterization and its physico-chemical properties proves to be a more mesoporous and macroporous adsorbent and its surface rich in carboxylic functions.

Equilibrium data and adsorption kinetics follow the Langmuir and Freundlich models and the pseudo first order model, respectively. The IR spectra show that the adsorption is physical and that the adsorption mechanism of IB on activated carbon is governed mainly by hydrogen bonds.

The design of experiments method revealed that the carbon adsorption rates follow a second degree polynomial model. The model showed that the four chosen factors (the circulation speed of the solution, the mass of the adsorbent, the initial concentration of IB and the pH of the solution) have a significant influence on the rate of adsorption.

Activated carbon has a maximum adsorption capacity of around 76.53% under optimal conditions.

An adsorption rate of 60.42% is obtained after two regeneration cycles.

Keywords: Ibuprofen, activated carbon, adsorption, characterization, experimental plans.

ملخص

تتناول هذه الدراسة التخلص من الإيبوبروفين عن طريق الامتصاص في المرحلة المائية، بواسطة الكربون النشط الحبيبي في عمود قاعدة ثابتة يعمل في دائرة مغلقة، في درجة حرارة الغرفة. هذا الجزيء، الذي يُستهلك على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم، غالبًا ما يوجد في النفايات السائلة وحتى في مياه الشرب ويشكل ملوثًا سامًا للبيئة.

يبين الكربون النشط، من خلال خصائصه التركيبية وخصائصه الفيزيائية والكيميائية، أنه مادة ماصة مسامية وكبيرة وسطحه غني بالوظائف الكربوكسيلية. تتبع بيانات التوازن وحركية الامتصاص نموذجي لانجموهر وفراندليتس والنموذج الزائف من الدرجة الأولى، على التوالي. توضح أطيف الأشعة تحت الحمراء أن الامتصاص فيزيائي وأن آلية امتصاص الإيبوبروفين على الكربون النشط الحبيبي تحكمها روابط الهيدروجين بشكل أساسي.

أظهر تصميم طريقة التجارب أن معدل امتصاص الكربون يتبع نموذج متعدد الحدود من الدرجة الثانية. أظهر النموذج أن العوامل الأربعة المختارة (سرعة دوران المحلول، كتلة المادة الماصة، التركيز الأولي للإيبوبروفين ودرجة الحموضة للمحلول) لها تأثير كبير على معدل الامتصاص.

يملك الكربون المنشط قدرة امتصاص قصوى تبلغ حوالي 76.53% في ظل الظروف المثلى.

يتم الحصول على معدل امتصاص بنسبة 60.42% بعد دورتي تجديد.

الكلمات المفتاحية: إيبوبروفين، كربون نشط، امتصاص، خصائص تركيبية، خطط تجريبية.