

INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'eau dans les milieux naturels, et par suite l'approvisionnement en eau potable est une des grandes problématiques de nos sociétés industrialisées. La pollution chimique des eaux de surface constitue une menace tant pour le milieu aquatique, avec des effets tels qu'une toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, l'accumulation des polluants dans les écosystèmes, la disparition d'habitats et la perte de biodiversité, que pour la santé humaine. Il convient en priorité de déterminer les causes de pollution et de lutter contre les émissions de polluants à la source, de la façon la plus efficace possible du point de vue économique et environnemental. Parmi les pollutions importantes et bien répertoriées, en plus des pesticides et autres POP, polluants organiques persistants, les produits pharmaceutiques sont maintenant ciblés [1].

La présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement, sous la forme des principes actifs non modifiés, est connue depuis les premières études sur quelques composés dans les effluents des stations d'épuration ou les milieux aquatiques [2].

L'élimination des micropolluants pharmaceutiques est un vrai challenge pour les scientifiques. Les chercheurs de différentes disciplines (chimie, géologie, 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. Pour réduire l'impact de cette pollution, plusieurs méthodes ont été utilisées, elles sont différentes les unes des autres : l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc. Parmi ces techniques, l'adsorption, qui fera l'objet de notre étude, est la méthode la plus répandue, souvent jugée comme un moyen à la fois efficace, simple dans son utilisation et économique pour le traitement des eaux.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'élimination de la molécule d'ibuprofène en milieu aqueux. En effet, cet anti inflammatoire non stéroïdien, le plus consommé au niveau mondial se retrouve souvent dans l'environnement aquatique avec un risque de contamination des rivières, lacs, eaux souterraines et même l'eau potable. De ce fait, nous avons choisi cette molécule comme molécule modèle pour tester la meilleure capacité d'adsorption d'un polymère en (α , β , γ)-cyclodextrines et le charbon actif en grains (CAG). Ce polymère a été préparé au niveau du laboratoire de pharmacie Galénique à l'université de Rouen (France) par réaction de polycondensation des (α - β - γ) cyclo dextrines avec l'acide citrique comme réticulent, en milieu basique.

Le charbon que nous avons utilisé de marque « Cecarbon GAG 830 » 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 .Il est recommandé pour la purification et la décoloration en phase liquide.

Ce mémoire se subdivise en deux parties :

La première partie théorique est composée de deux chapitres :

Dans le **CHAPITRE I** sont rappelés quelques notions sur les micropolluants; leur définition, les différentes familles de micropolluants, la description des propriétés générales des micropolluants, les procédés de traitements y sont abordés.

Le **CHAPITRE II** présente des rappels sur les polymères en cyclodextrines. Il est consacré à une synthèse de quelques travaux sur les différentes applications des polymères en cyclodextrines insolubles, dans le traitement des micropolluants en solution aqueuse.

La deuxième partie pratique du mémoire comporte deux chapitres :

Dans le premier chapitre de cette partie, intitulé **CHAPITRE III** sont présentés le matériel et les méthodes utilisés pour mener nos expériences.

Le **CHAPITRE IV** est consacré aux résultats de l'étude cinétique de l'adsorption de l'ibuprofène sur le polymère en (α - β - γ) cyclodextrines et sur le CAG.

Enfin une conclusion générale rappelle les résultats obtenus et les perspectives à envisager.

CHAPITRE I

LES MICROPOLLUANTS

Ces dernières années, différents micropolluants ont été détectés en concentration croissante dans les eaux de surface et les eaux souterraines et dans les pays industrialisés, plus de 30 000 de ces substances sont utilisées quotidiennement [3]. La connaissance des pollutions causées par les micropolluants inorganiques ou organiques a toujours souffert d'un retard entre l'utilisation des composés et la connaissance de leurs toxicités induites, les avancées technologiques sont de fait susceptibles de nécessiter l'utilisation de composés plus toxiques, que ce soit pour l'environnement en général ou pour l'homme en particulier [2].

I.1. Définition des micropolluants

Le terme 'micropolluants', désigne les composés traces organiques – et les métaux lourds – présents dans le milieu aquatique. Les micropolluants organiques sont des substances dissoutes, telles que les principes actifs des médicaments, les pesticides ou les produits chimiques ménagers et industriels, et décelées en concentrations de quelques ng/L à µg/L dans les eaux [3].

Ce sont des substances généralement persistantes, non biodégradables et s'accumulant dans la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme. Ces substances peuvent perturber l'environnement aquatique.

I.2. Les principaux types de micropolluants

On distingue généralement trois grands groupes de micropolluants : les micropolluants organiques, minéraux et organométalliques [4] :

- **Les micropolluants organiques** regroupent plusieurs types de composés contenant un ou plusieurs atomes de carbone. Ce groupe de micropolluants peut être scindé en deux grandes familles : les pesticides et les autres micropolluants organiques comme les médicaments.
- **Les micropolluants minéraux** sont représentés essentiellement par les éléments traces métalliques (ETM). Les principaux ETM rencontrés dans les eaux sont le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le mercure
- **Les micropolluants organométalliques** sont des molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique (méthyle de mercure).

I.3. Origines des micropolluants

Les polluants sont présents dans beaucoup de produits que nous utilisons au quotidien: les produits d'entretien, cosmétiques, pharmaceutiques ou encore les produits du jardinage ou bricolage. Ils se retrouvent dans les canalisations pour rejoindre ainsi le réseau de traitement des eaux usées (station d'épuration STEP) [11].

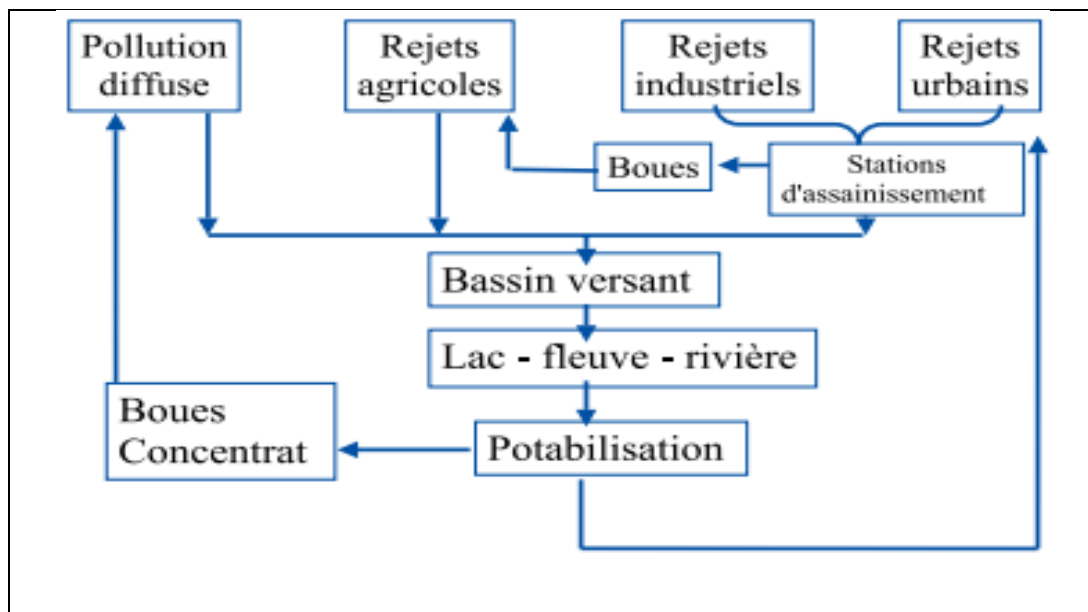


Figure I.1 - Transferts de polluants dans les milieux aquatiques.[8]

I.4. La pollution pharmaceutique :

L'industrie pharmaceutique a connu un essor considérable depuis les années 1960 et la consommation de produits pharmaceutiques atteint des milliards de boîtes de médicaments. La première étude ciblant une grande variété de composés pharmaceutiques fut celle de Ternes 1998. Chacun de ces principes actifs fait partie d'une famille thérapeutique et correspond à un usage spécifique [2].

La présence de substances pharmaceutiques dans l'environnement est considérée comme un sujet émergent en raison des incertitudes liées au risque qu'elles représentent pour les écosystèmes terrestres et aquatiques [5]. En effet, dans les environnements aquatiques, six catégories de résidus médicamenteux sont principalement retrouvées : les analgésiques et anti-inflammatoires, les régulateurs de lipides, les antiépileptiques, les anticancéreux, les antidépresseurs, les stéroïdes et dérivés hormonaux, les β -bloquants et les antibiotiques.

Ces derniers, considérés comme marqueurs de pollution largement utilisés dans la vie quotidienne et retrouvés régulièrement dans l'environnement, font plus particulièrement l'objet d'étude de par leurs effets produits sur les souches bactériennes [11-12].

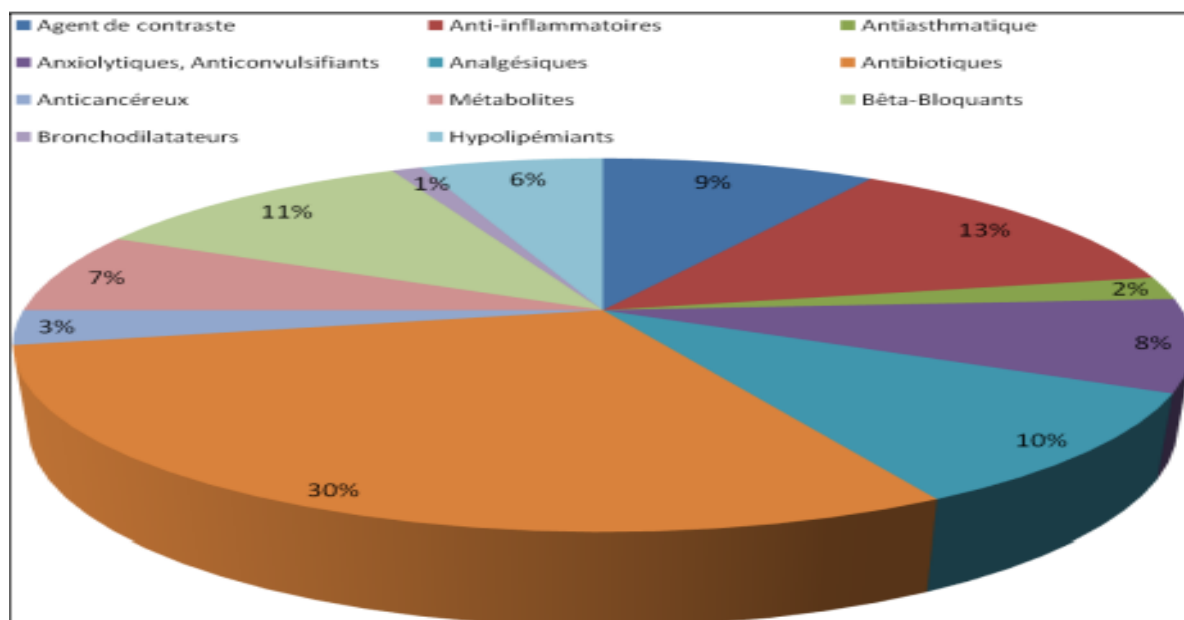


Figure I.2 : Principales classes de molécules quantifiées dans l'environnement [7]

I.4.1. voies de contamination des milieux aquatiques par les produits pharmaceutiques

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies :

- les rejets de stations d'épuration traitant variablement les médicaments et leurs métabolites excrétés par l'homme, ainsi que les hormones naturelles et artificielles ; ils intègrent notamment à la fois des rejets de particuliers et des effluents d'établissements de soins.
- les déchets ménagers enfouis en décharge et contenant des médicaments. Près d'un médicament remboursé sur deux n'était pas utilisé. Ainsi le gisement de médicaments non utilisés serait des tonnes ;
- localement parfois les rejets hospitaliers;
- les effluents d'élevage, produits vétérinaires, désinfectants et hormones naturelles et rejets de pisciculture (ces derniers étant minimes comparés aux autres activités d'élevage animalier) [9].

I.4.2. Impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement et sur la santé

Les mélanges de micropolluants dans notre alimentation ne constituent heureusement pratiquement jamais de risques toxicologiques aigus à court terme, mais représentent des risques à moyen ou long terme.[6]

Les risques toxicologiques se révèlent souvent à l'occasion d'accidents majeurs, de contaminations importantes de l'environnement, au travail, ou lors d'observations réalisées sur la flore ou la faune vivant à proximité des sources majeures de pollution concentrées.

Plus récemment, certains effets perturbateurs endocriniens ont été identifiés, et en particulier les effets estrogéniques responsables de problèmes de reproduction, de fertilité, de malformations ou de cancers sur des modèles animaux [8].

Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction) [10].

Les effets potentiels signalés sur les organismes vivants comprennent : métamorphose retardée chez les grenouilles, féminisation accrue des populations de poissons, développement retardé chez les poissons et les grenouilles et diverses réactions, y compris une modification dans le comportement et dans la reproduction. Il est donc raisonnable de supposer que l'exposition aux produits pharmaceutiques dans l'eau potable pourrait également constituer une menace pour la santé humaine [2].

I.4.3. Procédés de traitements des eaux contaminées par des polluants médicamenteux

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et leur concentration. Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en six catégories :

- les procédés thermiques génèrent de fortes dépenses énergétiques et devaient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau.
- les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour traitement des eaux résiduaires urbaines.
- La photocatalyse hétérogène (TiO_2) compte parmi l'a cessé de se développer.
- les traitements chimiques peuvent être classés selon des procédés les plus étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle deux groupes : [13]

1. les méthodes de récupération qui consistent à précipiter ,complexer ou coaguler .

2. Les méthodes d'oxydation : L'ozonation est un procédé très efficace, utilisé pour l'élimination ou la dégradation des Micropolluants. L'ozone est un gaz très instable, car il est constitué de trois atomes d'oxygène. Particulier l'ozonation, parvient à dégrader un large spectre de micropolluants organiques. Des technologies d'oxydation avancée (type AOP Advanced Oxidation Processes) peuvent également être mises en œuvre L'oxydation, en particulier l'ozonation, parvient à dégrader un large spectre de micropolluants organiques. [12]

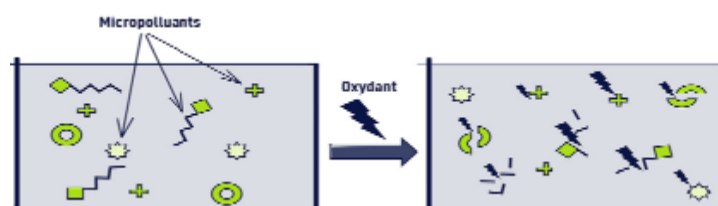


Figure I.3 : Oxydation des micropolluants par voie physico-chimique. [12]

- Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter .il sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous [14].
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des espèces se fixent sur un adsorbant (Figure I.4) selon divers processus plus ou moins intenses (adsorption physique ou adsorption chimique).Efficace et économique, l'adsorption est aussi respectueuse de l'environnement, et sa consommation en réactifs et en énergie est réduite. [11]



Figure I.4 : Traitement des micropolluants par adsorption. [12]

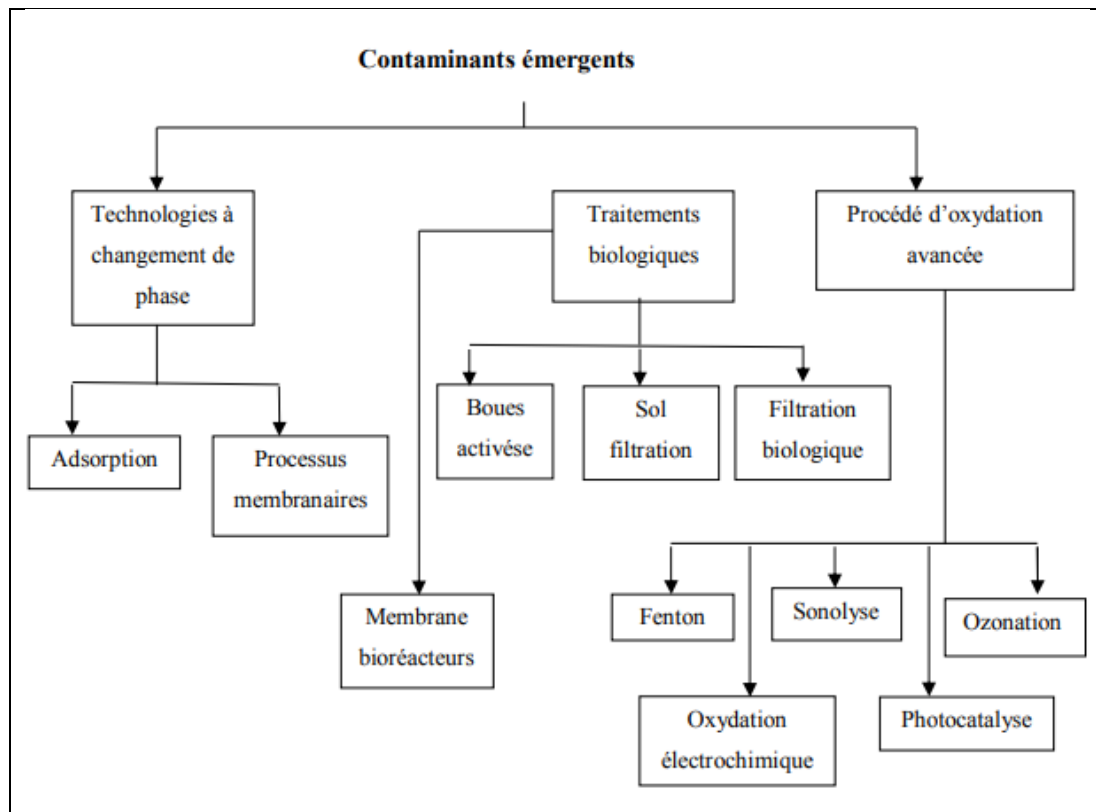


Figure I.5 : Technologies disponibles pour l'élimination des contaminants émergents des eaux usées [14]

Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant, il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré.

I.4.4. Adsorption

I.4.4.1. Généralités sur l'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) se fixent sur la surface d'un solide selon divers processus plus ou moins intenses [15]. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité

du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure I.6). On appelle « adsorbat » la molécule du fluide qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

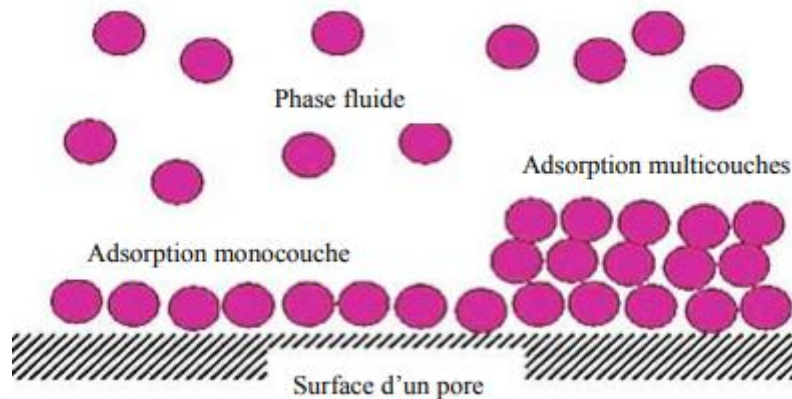


Figure I.6. Phénomène d'adsorption [16]

I.4.4.2. Types d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (figure I.7), on distingue adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) [17].

- **La physisorption** est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Elle est caractérisée par :

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- La réversibilité est relativement facile.

- **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun de transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [17].

L'équilibre d'adsorption est atteint très lentement entre la phase adsorbée et le milieu fluide. L'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la quantité de matière

adsorbée [18]. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

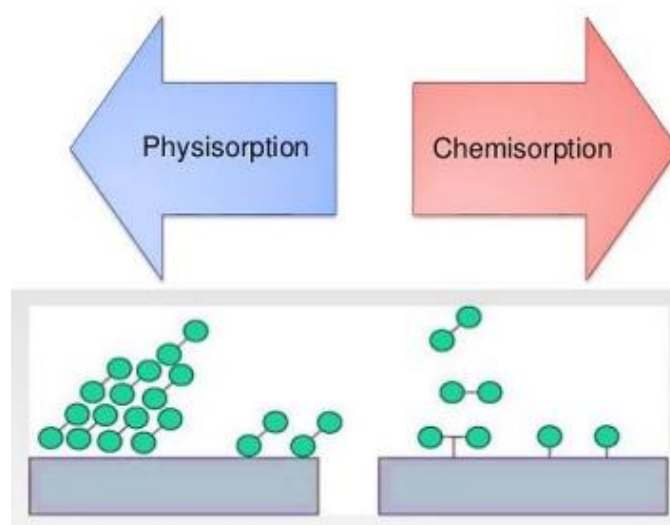


Figure I.7. Schéma de l'adsorption physique et chimique.

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

Tableau I.1. Caractéristiques des deux types d'adsorption [19].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Chaleur d'adsorption basse ($\leq 6 \text{ Kcal.mol}^{-1}$)	Chaleur d'adsorption élevée ($> 10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$)
spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Type de liaison	Physique	Chimique
Désorption	Facile	Difficile
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par un accroissement de la température
Couche formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches
Cinétique	Rapide et réversible	Lente et irréversible

I.4.4.3. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase fluide (gaz ou liquide) contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant [20].

Ce processus se déroule en trois étapes (**figure I.8**) [21].

- 1- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide [20, 21].
- 2- **Diffusion interne** : les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe du solide vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.
- 3- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [20, 21].
- 4-

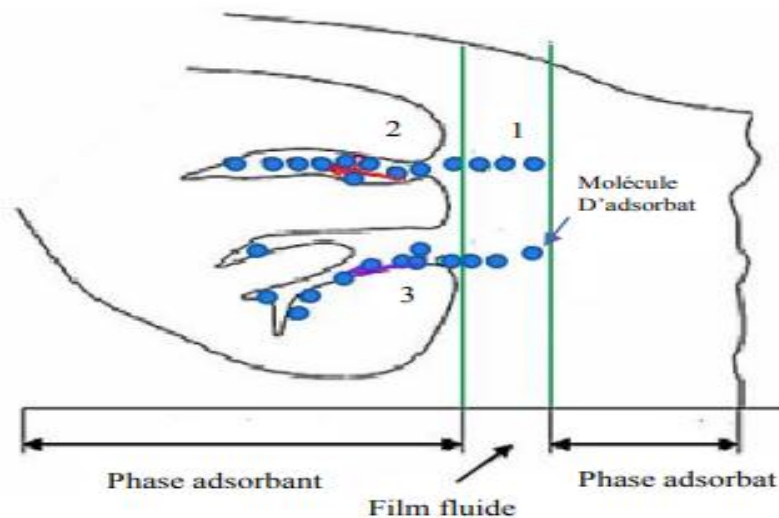


Figure I.8. Schéma de mécanisme d'adsorption.

- 1- diffusion externe, 2- diffusion interne, 3- diffusion de surface.

I.4.4.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés à l'adsorbant, l'adsorbat ou aux conditions opératoires [21-22].

a. Facteurs liés à l'adsorbant

- La nature des groupements fonctionnels ;

- La surface spécifique ;
- La distribution des diamètres des pores.

b. Facteurs liés à l'adsorbat

- La solubilité de l'adsorbat ;
- La polarité ;
- La masse molaire ;
- La taille des particules.

c. Facteurs liés aux conditions opératoires

- La masse de l'adsorbant ;
- Le pH ;
- La température du milieu ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel ;
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- La force ionique.

I.4.4.5. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par les isothermes d'équilibre, à température fixe, dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (C_e) et la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant (q_e) [23]. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange [24].

Giles et al. [25] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer. La figure I.9 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses [25] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface est prise en considération, le cas, par exemple, où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

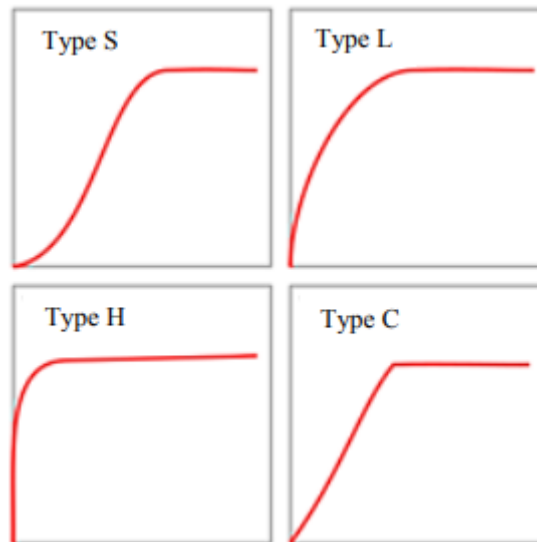


Figure I.9 : Classification des isothermes d'adsorption.

I.4.4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un transfert de molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide [18].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation [27] :

$$x = (C_0 - C_e) V \quad (\text{I.1})$$

Avec :

x : masse de soluté adsorbée (mg).

C_0 : concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L).

C_e : concentration en soluté à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/L).

V : volume de la solution (L).

La quantité de soluté adsorbée (q_e en mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V/m \quad (\text{I.2})$$

m est la masse de l'adsorbant (g).

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. En effet, de nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme

d'adsorption. Il existe une multitude de modèles dans la littérature, citons par exemple, le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

a. Modèle de Langmuir

Le physicien américain Irving Langmuir (1881-1957) élabore un modèle d'isotherme basé sur quatre hypothèses [20, 28] :

- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre l'espèce libre et les sites occupés ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents ;
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins ;
- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

D'après Langmuir, le phénomène d'adsorption est considéré comme un processus dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

L'équation de Langmuir est donnée par [29] :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{qm \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{I.3})$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

x : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

m : masse d'adsorbant (g).

qm : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté ou c'est la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$b = KL$: constante de Langmuir $b = \frac{k_{\text{adsorption}}}{k_{\text{désorption}}}$

L'isotherme de Langmuir est la courbe, à température constante, résultant de la représentation de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration de la solution en soluté (C_e).

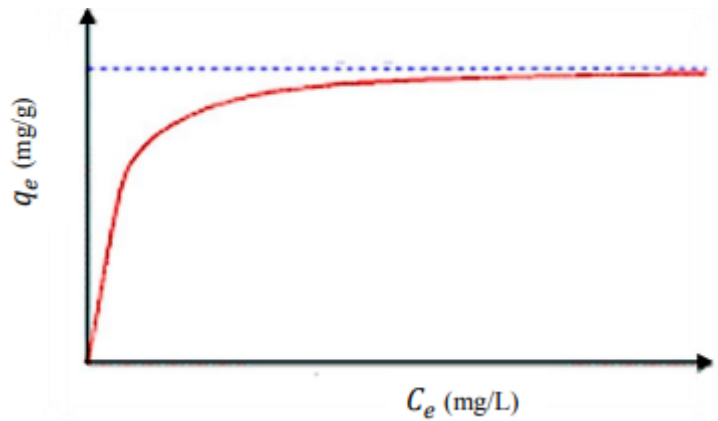


Figure I.10 : Courbe illustrant le modèle de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne lieu à cinq différentes formes parmi eux : Langmuir-1 :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.4})$$

Le tracé de $1/q_e = (1/C_e)$ permet de déterminer b et q_m

Langmuir-2 :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot c_e + \frac{1}{bq_m} \quad (\text{I.5})$$

Le tracé de $C_e/q_e = (C_e)$ de déterminer b et q_m .

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est « favorable » ou « défavorable » [26].

b-Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est donné par l'équation [22] :

$$q_e = Kf \cdot c_e^{1/n} \quad (\text{I.6})$$

Tel que :

Kf et $1/n$: constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

Kf (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes [29] :

- Adsorption en multicouche ;

- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant-adsorbat prise en compte ;
- Limitation en milieu dilué ; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations ;
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.

L'équation linéaire de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (I.7)$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln (C_e)$, l'ordonnée à l'origine représente $\ln (K_f)$ et la pente $(1/n)$.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

- $1/n = 1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).

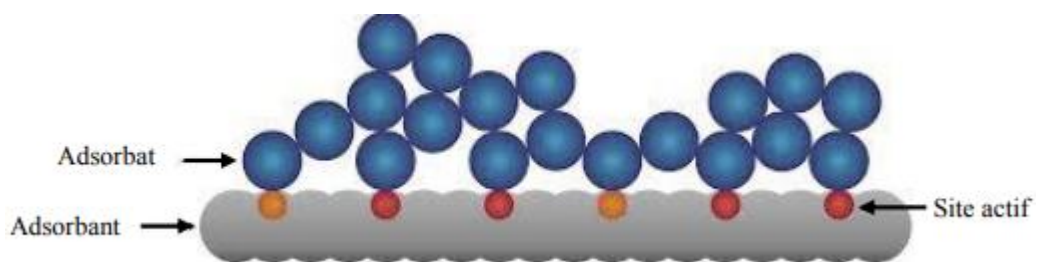


Figure I.11 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

c. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) [18, 26].

L'équation de Temkin est donnée comme suit :

$$qe = \frac{RT}{B} \ln(A \cdot Ce) \quad (I.8)$$

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme :

$$qe = B \ln A + B \ln Ce \quad (I.9)$$

tel que $B = \frac{RT}{b} \quad (I.10)$

qe (mg/g) et Ce (mg/L) sont respectivement la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre.

En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K).

La constante B est liée à la chaleur d'adsorption. B (J/mol) est la **constante** de l'isotherme de Temkin, elle représente la variation de l'énergie d'adsorption.

I.4.4.7. Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, l'étude cinétique est indispensable [30]. Cette étude repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption. Nous présentons ci-dessous quelques modèles.

a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898), décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [31]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, et la quantité qt adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [26]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par la relation [18] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(qe - qt) \quad (I.11)$$

tel que :

q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre,

q_t (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant t ,

K_1 : Constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren :

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I.12})$$

Le tracé la courbe $(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre .

b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [32] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.13})$$

Tel que :

q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre,

q_t (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant t .

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo second ordre (mg/g.min).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre [31] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.17})$$

Le tracé la courbe t/q_t en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

CHAPITRE II

LES POLYMERES EN CYCLODEXTRINES

Les cyclodextrines peuvent jouer un rôle majeur dans les sciences environnementales en termes de solubilisation des contaminants organiques, d'enrichissement et d'élimination des polluants organique et des métaux lourds provenant du sol, de l'eau et de l'atmosphère. [33] Ils sont aussi utilisés dans le traitement de l'eau pour améliorer l'adsorption, l'encapsulation et l'action stabilisatrice des contaminants [34]. Ainsi les CD ont joué un rôle dans la purification de l'eau des substances hautement toxiques peuvent être éliminées des effluents industriels par formation d'un complexe d'inclusion [35].

II.1. Historique des cyclodextrines :

L'histoire des cyclodextrines (CD) a commencé il y a plus d'un siècle et depuis, de nombreux chercheurs ont apporté leurs contributions à l'étude de ces molécules : Antoine Villiers, Franz Schardinger, Paul Karrer, Hans Pringsheim, Karl Johann Freudenberg, Dexter Frech, Friedrich Cramer et Wolfram Saenger, Myron Lee Bender, Benito Casu et Jozef Szejtli. Ces grands scientifiques ont marqué l'histoire de ces molécules, et c'est à eux que nous devons la connaissance des différents aspects des CD. Dans une revue de Grégorio Crini publiée en 2014, il a divisé l'histoire des CD en cinq périodes. [36]

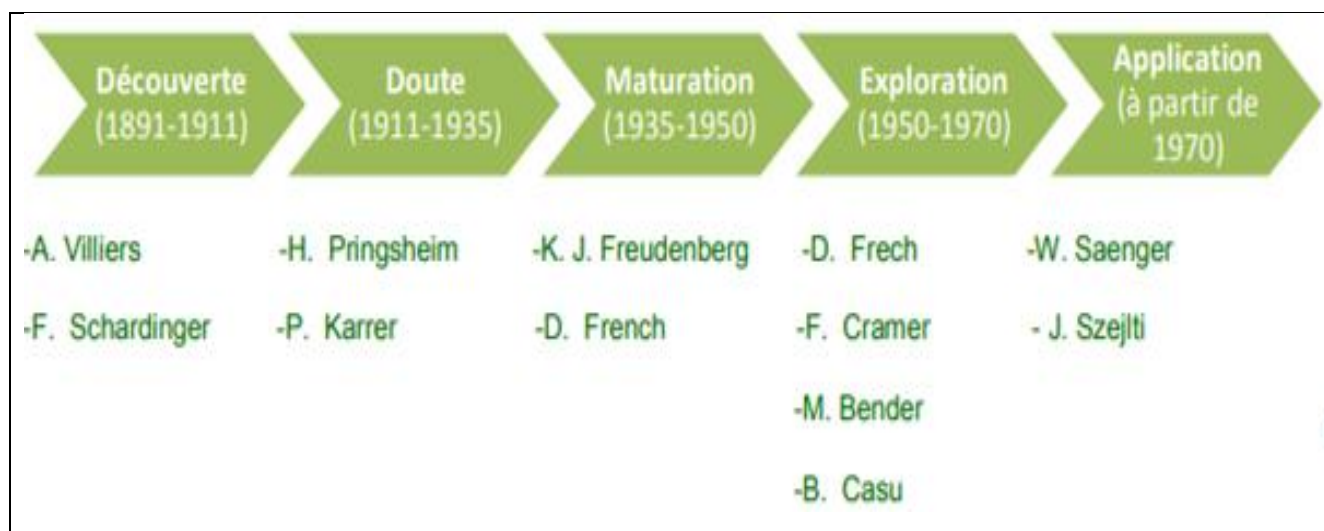


Figure. II .1 : Périodes de développement des CD, avec les noms des chercheurs qui ont contribué à chaque étape depuis la découverte, selon Grégorio Crini. [36]

II.2. Structure des cyclodextrines :

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques formées d'unités glucopyranose (D-glucose) liées entre elles en α -(1,4) (Schéma 1). Parmi les cyclodextrines, s'en distinguent trois dont le nombre de sous-unités glucose sont respectivement de 6 pour l' α -cyclodextrine (α -CD 1), de 7 pour la β - cyclodextrine (β -CD 2) et de 8 pour la γ -cyclodextrine (γ -CD 3). [37]

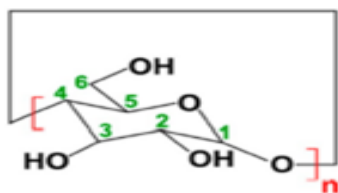


Figure II .2 : Représentation de la structure chimique des cyclodextrines naturelles:[36]

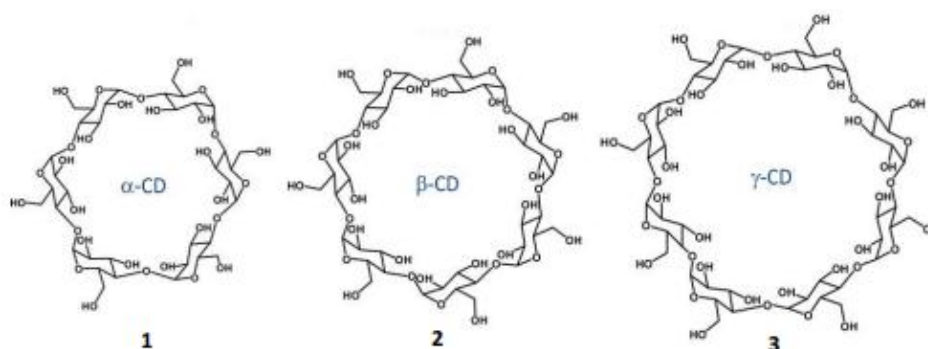


Figure II .3 : Structure développée des trois cyclodextrines [37]

La stéréochimie des sous unités glucose et la façon dont elles sont reliées entre elles donnent aux cyclodextrines une forme globale tronconique (forme couramment utilisée pour les représenter) sur laquelle les fonctions hydroxyles des glucoses sont disposées sur deux faces.



Figure II .4 : Représentation tronconique des trois principales cyclodextrines[37]

La face la plus resserrée est appelée face primaire en raison de la présence des hydroxyles primaires de chaque unité glucose et l'autre est appelée face secondaire en raison de la présence des hydroxyles secondaires de chaque unité glucose. Pour alléger la lecture, La particularité des CD est qu'elles se présentent sous forme de cône tronqué avec une cavité intérieure hydrophobe et un extérieur hydrophile. Cette structure cage permet aux CD d'encapsuler une large gamme de molécules pour former un complexe hôte invité [37-38].

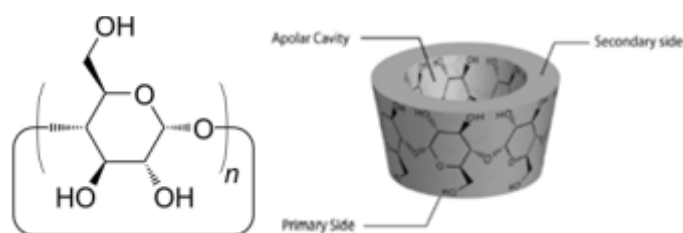


Figure II. 5 : Structure chimique d'un cône CD

La structure des CD, alliée à l'orientation particulière des diverses fonctions hydroxyles des unités glucopyranose, leur confère un caractère amphiphile, dû à un extérieur relativement hydrophile (surface de contact avec le solvant) garni par des groupements hydroxyles primaires (portés par le carbones C6 autour de l'entrée étroite du cône) et secondaires (portés par les carbones C2 et C3 autour de l'entrée large du cône), et un cœur relativement hydrophobe (surface de contact avec la molécule invitée) tapissée par des atomes de carbone et d'hydrogènes. [36] Les paires d'électrons non liés, des ponts glucosidiques de l'oxygène, sont orientés sur l'intérieur de la cavité, produisant une densité électronique élevée. Cela rend l'intérieur de la cavité hydrophobe, permettant la formation de complexes d'inclusion avec des composés apolaires ou polaires comportant un motif hydrophobe. Les protons glucosidiques H3 et H5 sont situés à l'intérieur du cône, alors que les protons H1, H2 H4 et H6 sont dirigés vers l'extérieur.[40]

Les principales caractéristiques physico-chimiques des CD α , β et γ sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques des cyclodextrines natives [7].

Caractéristiques	α -CD	β -CD	γ -CD
Formule brute	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Nombre d'unités de glucoses	6	7	8
Masse Molaire (g/mol)	972.9	1135.0	1297.1
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/L)	145	18.5	232
Volume de la cavité (Å ³)	174	262	427
Diamètre (Å)	14.6	15.4	17.5
Hauteur du cône (Å)	7.9	7.9	7.9
Nombre de molécules d'eau dans la cavité	6-8	11-12	13-17
pKa à 25°C	12.3	12.2	12.1

II.3. Les polymères en cyclodextrines

Les CDs natifs sont solubles dans l'eau, alors que les précédents la construction de matériaux fonctionnels implique soit la chimie modification ou agrégation physique de CD pour obtenir une série de CDP ou hydrogels à base de CD.

Les polymères à base de cyclodextrine (CDP) sont des macromolécules amphiphiles en raison de leur structure unique et la présence de plusieurs groupes hydroxyles, quatre types de CDP sont distingués en fonction de leurs caractéristiques structurales :

- **polyrotaxanes à base de cyclodextrine CD-PR** : les plus typiques sont basés sur les α -CD et le poly (oxyde d'éthylène) (PEO), de nombreux dérivés ont été conçus et synthétisés, la figure II.6 montre les six types suivants de dérivés de CD-PR

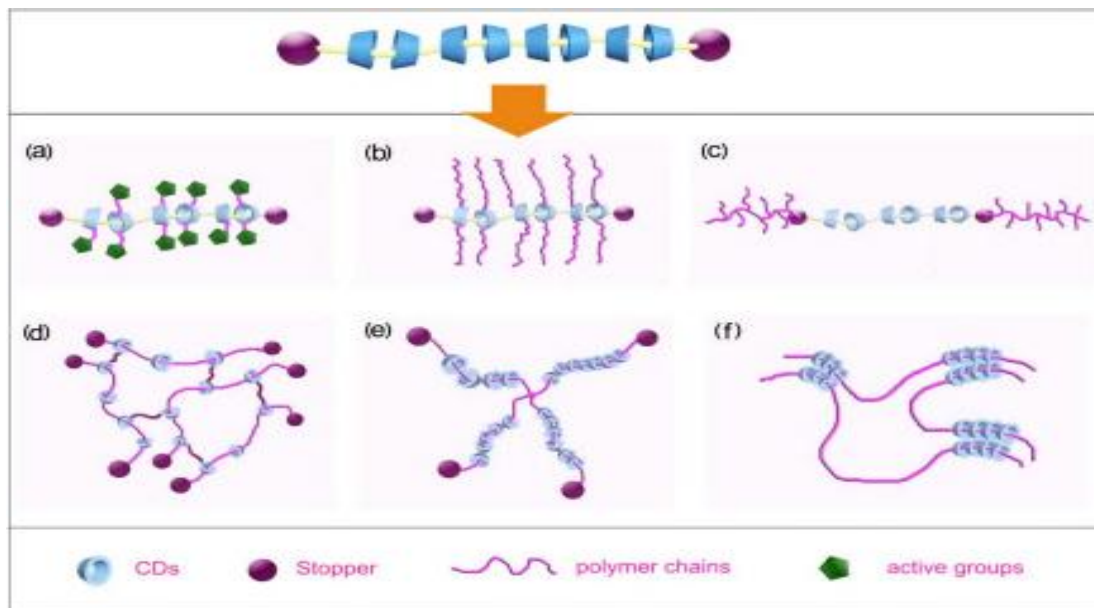


Figure II.6 : Polyrotaxane et leurs dérivés. [39]

- **cyclodextrine greffée** : G-CDP est un système riche en CD. Contrairement aux CD-PR, la cavité dans les G-CDP est vacante. Les spécificités des G-CDP sont les : 1) la flexibilité et 2) leurs nano cages

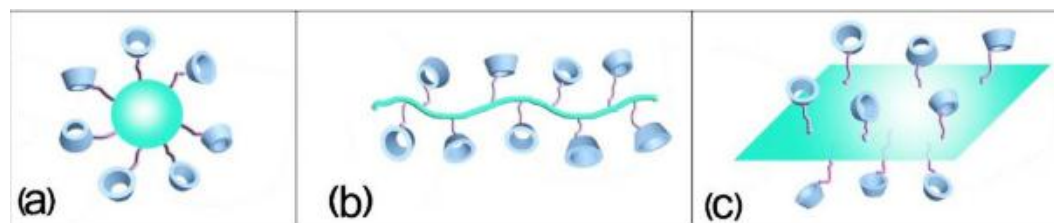


Figure II.7: Polymères CD greffés: (a) CDP râpés à noyau 0D; (b) CDP à grille de chaîne linéaire 1D et (c) CDP greffés sur plaque 2D. [39]

- **des polymères de cyclodextrine réticulés** : Les C-CDP sont synthétisés par la réticulation d'hydroxyles de CD, et des époxy multifonctionnels, des diisocyanates et des composés anhydres, entre autres (Fig. II.8) sont fréquemment utilisés comme agents de réticulation. Semblables aux GCDP, les CD sont les principaux composants des C-CDP. De plus, un CD vide peut être utilisé pour inclure molécules invitées. Contrairement aux G-CDP, la mobilité des CD dans les C-CDP est entravée par la structure hautement réticulée. Les C-CDP le plus largement étudiés sont des β -CD-épichlorhydrine insolubles dans l'eau. La plupart manquent de biocompatibilité en raison de l'intégration d'agents de réticulation ; ainsi, ils sont principalement utilisés

dans des 'intégration d'agents de réticulation ; ainsi, ils sont principalement utilisés dans des applications environnementales.

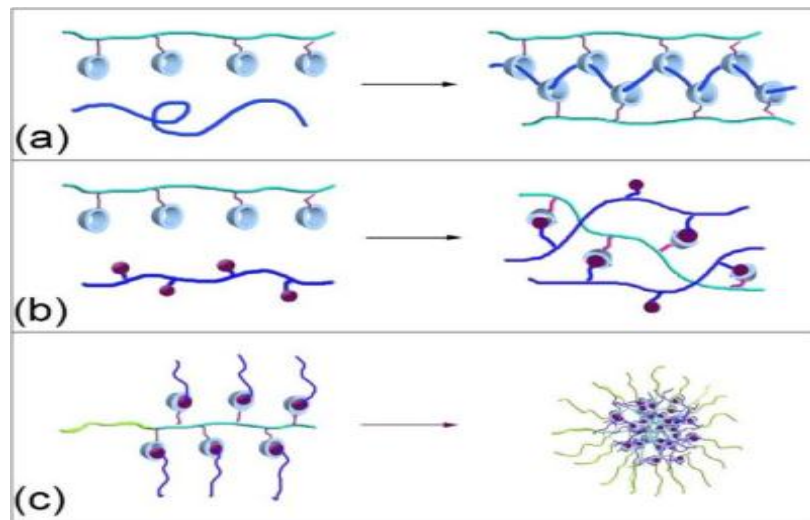


Figure II.8: Auto-assemblage de G-CDP pour des hydrogels supramoléculaires ou des micelles. [39]

- **des polymères en étoile/multibras** : Contrairement aux CD-PR, G-CDP et C-CDP, les star-CDP sont des CDP avec tracer uniquement le contenu du CD; plus précisément, une molécule de CD existe dans un étoile-CDP. Néanmoins, les molécules de CD sont essentielles à la formation des polymères étoiles car ils servent de noyau à ces polymères,[39]

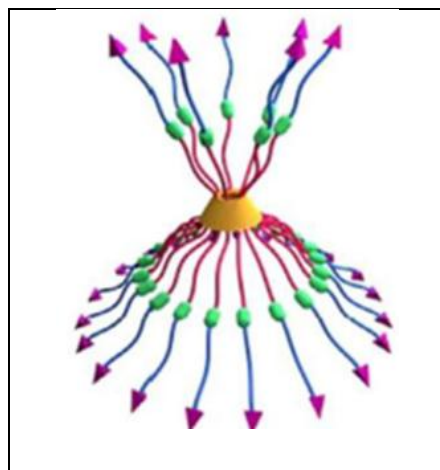


Figure II.9: schéma du copolymère amphiphile structurel cœur-enveloppe β -CD. [39]

Issus de cyclodextrines polymères présentent des avantages importants, tels que la réactivité aux stimuli et la capacité à former des nanostructures agrégées bien définies.

II.4.Application des polymères de CD

Les polymères de CD ont connu un développement important durant ces dernières années. Leurs propriétés et leurs structures ont permis de fournir à la recherche un modèle d'études de complexation et d'adsorption. De nombreuses et diverses applications de polymères de CD sont décrites dans la littérature :

G. Crini et al. [41-42] ; ont étudié l'adsorption de plusieurs types de colorants sur les polymères en β - cyclodextrines réticulés avec l'épichlorhydrine. Ils ont démontré que ces polymères sont de bons adsorbants pour l'élimination de ce type de molécules.

E. Y. Ouzmen et al. [43] ont étudié l'adsorption du rouge congo sur un polymère en β -cyclodextrine dans un système batch et en colonne. Les auteurs ont montré que cet adsorbant permet des rendements plus élevés comparé au charbon actif.

N. Morrin-Crini et coll. [44], [45] ont compilé, dans deux revues bibliographiques, la plupart des travaux inhérents à la synthèse de polymères en CDs avec le réticulant le plus ancien et le plus utilisé l'épichlorhydrine. La synthèse, la caractérisation, l'application de ces polymères dans l'environnement ainsi que les différents mécanismes d'adsorption mis en jeu.

Chai et Ji [46] ont synthétisé un copolymère CDs/GA/Chitosane 'CGC' en greffant des β -CDs sur du chitosane en utilisant du glutaraldéhyde comme agent de réticulation, en milieu acide. Le greffage de β -CD sur le chitosane a été confirmé par des analyses FTIR et DRX. Comparé au copolymère β -CD/épichlorhydrine(CDP) et le chitosane réticulé (CCR), le copolymère CGC a montré une excellente capacité à adsorber l'acide benzoïque.

Prabaharan et Mano [47], ont exposé en détail, dans une revue bibliographique, les différentes méthodes de greffage des cyclodextrines sur du chitosane ; ils décrivent la capacité d'inclusion, les propriétés de libération contrôlée de ces matériaux et les mécanismes de complexation des molécules organiques.

Xia Li Xiao et Juan Nie [48] un nouveau polymère de β -cyclodextrine (β -CDBEP) a été préparé avec succès en dérivatisant avec du 1H-benzotriazole suivi d'une réticulation avec de l'épichlorhydrine. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption la plus élevée était obtenue en milieu acide (pH = 5). J.Wang et coll ont étudié l'adsorption du bisphénol A (BPA), du bleu de méthylène (MB) et du rouge neutre (NR) sur du 4,4-

(hexafluoroisopropene) diphtalique (PDA)- CD contenant la β -cyclodextrine. Le PDA-CD montre de bonnes performances d'adsorption dans l'intervalle de pH de 4 à 10.

Moulahecene et coll. [49], ont synthétisé des membranes polymères à inclusion (PIM) à base d'un polymère insoluble en β -CD et de polychlorure de vinyle en présence du dibuthylphtalate (DBP) comme plastifiant. L'élimination de l'ibuprofène et de la progestérone est réalisée en étudiant l'effet de trois paramètres tel que le pH, la quantité de polymère en β -CDs et la vitesse d'agitation. La masse du polymère en β -CD et la vitesse d'agitation de la solution influent favorablement sur le taux d'extraction des deux médicaments. Ils constatent que les membranes contenant le polymère en β -CDs sont instables aux pH basiques. Dans un autre travail,

L.Moulahecene et coll.[50] ont étudié l'adsorption de l'ibuprofène sur cinq polymères en cyclodextrines insolubles dans l'eau (Poly- α - γ -Cd > P α - CD > P- γ -CD > P- β -CD > P- α - γ - β -CD). Les expériences d'adsorption ont été réalisées en colonne à flux ascendant continu. L'étude a montré que tous les polymères en cyclodextrines présentaient une adsorption élevée vis-à-vis de l'ibuprofène seul et en mélange. Les effets de quelques variables opératoires à savoir le temps de contact, la concentration initiale en IB, la masse de l'adsorbant, le pH et la force ionique sont étudiés. Un rendement d'adsorption maximale est obtenu à des pH acides (< pKa) où l'ibuprofène est sous forme moléculaire, favorable à la formation de complexes d'inclusion. La force ionique influe positivement sur la capacité d'extraction. Les caractérisations structurelles des polymères après adsorption confirment la formation de complexes d'inclusion cyclodextrine/Ibuprofène. Les auteurs affirment que les polymères en cyclodextrines étudiés peuvent être utilisés avec succès dans le traitement des effluents et dans l'élimination des traces de polluants provenant de l'eau potable.

Références Bibliographiques

- [1] H. Guedidi Ben Slama ; » preparation et modification de carbones actives pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molecules pharmaceutiques et liquides ioniques. these de doctorat l'universite de Grenoble.2006
- [2] T. Thiebault ; l'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minerales : processus et applications environnementales these de doctorat; Universite D'orleans,2015.
- [3] J.Löwenberg ;G.Colombier : Micropolluants ; Water Research 94 (2016) 246-256.) .
- [4] C. Chalon, D. Leroy, J-P Thome, A. Goffart, B.Bastin et V. Brahy ; Delloye et P. Hennebert ; Les Micropolluants dans l'eau p 404.
- [5] K. Gotz, A. Courtier, M. Stein, L. Strelau, G. Sunderer, R. Vidaurre, M. Winker, B. Roig, Perception du risque de residus pharmaceutiques dans le milieu aquatique et de precaution mesures. Universite De Nimes, Ea7352.
- [6] D. Mansour, Mineralisation des antibiotiques par procede electro-fenton et par procede combine : electro-fenton–traitement biologique : application a la depollution des effluents industriels, these de doctorat, Universite De Rennes 1, France, 2015.
- [7] S. Khaoulani, Traitement d'eaux usees par adsorption sur des polymeres de cyclodextrine et developpement de capteurs chimiques a base de membranes de verres de chalcogenures destinees a la detection des ions hg²⁺, these de doctorat ; Universite Du Littoral ; 2015.
- [8] Y. Levi Et M. Cargouit, Devenir des polluants, Nouveaux micropolluants des eaux et nouveaux risques sanitaires .p49
- [9] L. Basilico ; P. Staub Et O. Perceval ; Synthese du seminaire surveiller, evaluer et reduire les contaminations chimiques des milieux aquatiques ; 2013 .
- [10] F. Aleksandrova Velichkova ; Vers un procede fenton heterogene pour le traitement en continu d'eau polluee par des polluants pharmaceutiques, these de doctorat L'universite De Toulouse ; 2014.
- [11] S. Groupe And J. Choubert, Traitement des micropolluants. science des eaux et territoires 94 (2012) 6-15.
- [12] A.Rodriguez, I. Munoz, J. A.Perdigon-Melon, J. B. Carbajo, M. J. Martinez, A. R. Fernandez-Alba, E. Garcia-Calvo, R. Rosal, Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation. science of the total environment 437 (2012) 68-75.
- [13] D. Djedouani ; Etude de l'elimination de l'oxytetracycline hlohydrochloride par adsorption sur charbon actif, these de doctorat universite des sciences et technologie houari boumediene , 2016.

- [14] J. Bedia Et Al, A Review on the synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water, journal of carbon research (4) (2018) 63.
- [15] F.Stoeckli , A. Lavanchy , D.Hugi-Cleary ; Meunier Editor,Fundamentals Of Adsorption. Foa-6. Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [16] S. Laurette, Utilisation Des Fibres De Carbone Active Comme Catalyseurs De O- Et N-Glycosylation. Application A La Synthèse d'analogues de saponines et de nucleosides. these de doctorat, universite de limoge (2004).
- [17] E. Koller , Genie Chimique. Edition Dunon (2001).
- [18] K. Bellir ,M.B Lehocine , A.H Meniai , Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. desalination and water treatment 20 (2013) 5035-5048.
- [19] D. Amer , B. Boucherguine , Etude physico-chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activee. memoire de master, universite de bejaia (2017).
- [20] c.cordot , le traitement des eaux. edition ellipses (1999).
- [21] N. Yahiaoui , Etude de l'adsorption des composés phenoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. memoire de magister, Universite De Tizi Ouzou (2012).
- [22] N. Bougdah , Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. memoire de magister, universite de Skikda (2007).
- [23] H.M Albishri ,H.M Marwani , M.G Batterjee ,E.M Soliman , eriochrome blue black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of pb(ii) ions from water samples. arabian journal of chemistry 30 (2013) 56-69.
- [24] C. Astier , Adsorption des elements traces metalliques par les ecorces forestieres, un co-produit de la filiere bois. optimisation des proprietes par modifications induites par voies chimique et biologique. these de doctorat, universite de Limoges (2010).
- [25] C.H Giles,D. Smith, A General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. journal of colloid and interface science 47 (1974) 3.
- [26] N. Nait Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. memoire de magister, universite de Souk-Ahras (2014).
- [27] D. Park , Y.S. Yun , J.K. Park , Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. process biochem. 40 (2005) 2559-2565.
- [28] C. Friedli , Chimie generale pour ingenieur. presses polytechniques et universitaires romandes.

- [29] M. Safa, etude de la capacite de retention et d'elimination des cations metalliques par adsorbants naturels. these de doctorat, Universite De Mascara (2016).
- [30] T . Akar, I.Tosun ,Z. Kaynak , E. Ozkara , O. Yeni, E.N Sahin , S.T Akar, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: dye biosorption potential of untreated olive pomace. journal of hazardous materials 166 (2009) 1217– 1225.
- [31] M.R Lasheen, Y. El-Sherif I,D.Y Sabry , S.T El-Wakeel ,M.F El-Shahat , Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes : equilibrium, isotherms,and kinetics. desalination and water treatment 5 (2013) 1-10,
- [32] M. Kessoum, Etude de la cinetique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phenoliques en monosolutes et en melange sur charbon actif. these de doctorat, universite d'Orleans (2016).
- [33] S. Gao . et L. Wang . Application of cyclodextrin in environmental science. huanjing kexue jinzhan, 1998, vol. 6, no 4, p. 80-86
- [34] C. Wu. et j. Fan. Applications Of Cyclodextrin To Water Treatment. Shuichuli Jishu, 1998, Vol. 24, P. 67-70.
- [35] M. Singh ,R. Sharma ,Etu. C banerjee . biotechnological applications of cyclodextrins. biotechnology advances, 2002, vol. 20, No 5, P. 341-359.
- [36] N. Bouchalta , Les cyclodextrines : Applications en science pharmaceutique, these de doctorat; universite mohammed v rabat (2017)
- [37] F. Moretti ; Synthèses de nouveaux pondant et coilants bipyridines- α - c clodextrine et caractérisation de leurs complexes metallo-supramoléculaires ; these de doctorat ; l'universite de lorraine 2016.
- [38] F. Ellouze , N. Ben Amar , A. Deratani ; Large ring cyclodextrins : synthesis, purification and applications (2011).
- [39] Z. Liua , L. Ye , J. Xi A , J. Wangc , Z. Feng; Cyclodextrin polymers: structure, synthesis, and use as drug carriers,(2021)
- [40] S. Fontanay complexation de triterpenes pentacycliques par des cyclodextrines caracterisation physicochimique et activites biologiques. thesede doctorat ;universite de lorraine ;(2012)
- [41] G. Crini, Studies On Adsorption Of Dyes On Beta-Cyclodextrin Polymer. Bioresource Technology 90 (2003) 193–198.
- [42] G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Removal Of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) From Aqueous Solutions By Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic And Equilibrium Studies. Separation And Purification Technology 53 (2007) 97–110.

[43] E. Yilmaz Ozmen, M. Yilmaz, Use Of B-Cyclodextrin And Starch Based Polymers For Sorption Of Congo Red From Aqueous Solutions. *Journal And Hazardous Material* 148 (2007) 303-310.

[44] N. Morin-Crini, P. Winterton, S., L. D. Wilson, É. Fenyvesi, G. Crini, Waterinsoluble B-Cyclodextrin–Epichlorohydrin Polymers Forremoval Of Pollutants From Aqueous Solutions By Sorption Processesusing Batch Studies: A Review Of Inclusion Mechanisms. *Progress In Polymer Science* 78 (2018) 1–23.

[45] N. Morin-Crini, G. Crini, Environmental Applications Of Water-Insoluble Betacyclodextrin-Epichlorohydrin Polymers. *Progress In Polymer Science* 38 (2013) 344 – 368.

[46] K. Chai, H. Ji, Dual Functional Adsorption Of Benzoic Acid From Wastewater By Biological-Based Chitosan Grafted B-Cyclodextrin, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 309-318.

[47] M. Prabakaran And J.F. Mano, Chitosan Derivatives Bearing Cyclodextrin Cavities As Novel Adsorbent Matrices. *Carbohydrate Polymers* 63 (2006) 153–166.

[48] X. Li Xiao-And All :Comportement d'adsorption Du Noir d'eriochrome T De l'eau Sur Un Polymere De B-Cyclodextrine Reticule. *Les Liens d'auteur Ouvrent Le Panneau De Superposition*

[49] L. Moulahcene, M. Skiba, F. Bounoure, M. Benamor, N. Milon, F. Hallouard Et M. Lahiani-Skiba, New Polymer Inclusion Membrane Containing B-Cyclodextrin Polymer: Application For Pharmaceutical Pollutant Removal From Waste Water. *Environmental Research And Public Health* 16 (2019) 414.

[50] L. Moulahcene, O. Kebiche-Senhadji, M. Skiba, M. Lahiani-Skiba, F. Oughlis-Hammache And M. Benamor, Cyclodextrin Polymers For Ibuprofen Extraction In Aqueous Solution: Recovery, Separation, And Characterization. *Desalination And Water Treatment* 27 (2015) 1-11.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous présentons succinctement les produits chimiques utilisés lors de nos expériences ainsi que les méthodes de caractérisation du charbon actif granulé et du copolymère en (α , β , γ) - cyclodextrines. Aussi, nous décrirons le dispositif expérimental, conçu au niveau de notre laboratoire de Génie des Procédés, permettant de réaliser les expériences d'adsorption de l'ibuprofène (IB), choisi comme polluant modèle sur les différents adsorbants présentés.

III .1. Caractérisation du charbon actif en grains

Le charbon que nous avons utilisé de marque 'Cecarbon GAG 830', 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. Il est recommandé pour la purification et la décoloration en phase liquide.

Ce charbon, constitué de particules de différents diamètres, a été soumis à des opérations de lavage, séchage et tamisage, sa surface spécifique est de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ et le diamètre moyen de ces particules est 2.4 mm.

Les caractéristiques texturale et structurale du charbon actif sont déterminées

III.1.1 Caractérisation texturale

III.1.1.1. Masse volumique apparente

On introduit dans une fiole de volume V_f préalablement lavée et séchée une masse m connue de charbon actif jusqu'au trait de jauge. L'ensemble est fortement secoué afin d'obtenir un bon tassement des grains.

La masse volumique apparente est donnée par:

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

III.1.1.2. Masse volumique réelle

Nous rajoutons dans une fiole de volume V_f , préalablement tarée et contenant une masse m définie de charbon, un volume V_m de méthanol. Nous prenons soin de débarrasser le charbon de toute humidité en le laissant dans une étuve pendant 24 heures à une température de 110°C .

Le volume réel V_c occupé par le charbon est :

$$V_c = V_f - V_m \quad (\text{III.2})$$

La masse volumique réelle du charbon est donnée par :

$$\rho_{réelle} = \frac{m}{V_c} \quad (\text{III.3})$$

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 :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (\text{III.4})$$

III.1.1.4. Taux d'humidité

Une masse m_1 de charbon est étuvée à 110 °C pendant 2 heures. Le charbon après étuvage a une masse m_2 .

Le taux d'humidité du charbon est calculé comme suit:

$$TH(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (\text{III.5})$$

III.1.1.5. Taux de cendres

Le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite dans la littérature [1]. Un échantillon de 0.5 g de charbon actif est lavé et séché dans une étuve à 80°C pendant 24h puis placé dans un creuset en céramique. L'ensemble était porté au four à 650 °C pendant 3h.

Le taux de cendres est donné par l'équation :

$$C\% = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100 \quad (\text{III.6})$$

Où :

m_1 : Masse du creuset vide (g)

m_2 : Masse du creuset avant carbonisation en (g)

m_3 : Masse du creuset après carbonisation en (g)

III.1.1.6. 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 I₂. Il évalue la capacité d'adsorption des molécules de taille très petite par le charbon actif. [3]

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 coloré, jusqu'au changement de couleur (essai à blanc).

Dans un erlenmeyer contenant 15 ml d'une solution d'I₂ 0.1N, on introduit 0.05g de charbon actif. La solution est agitée pendant 4 min puis filtrée. Un volume de 10 ml du filtrat est dosé avec une solution de thiosulfate de sodium à 0.1N en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon [4].

Remarque : Afin de préparer la solution de l'empois d'amidon, à chaque gramme d'amidon on rajoute 3g de (KI) pour faciliter sa dissolution.

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

$$I_d = \frac{(V_b - V_s).N.(126.9).(15/10)}{m} \quad \text{(III .7)}$$

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.1.1.7 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (BM) exprimé en mg/g permet de caractériser les mésopores et les macropores d'un adsorbant [2].

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on verse 100 ml d'une solution de bleu de méthylène de concentration $1.944 \cdot 10^{-5}$ M et 0.1g de charbon actif préalablement séché. La solution est agitée pendant 20 min, puis filtrée. La concentration résiduelle en bleu de méthylène est

ensuite déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible, à la longueur d'onde de 671 nm.

L'indice de bleu de méthylène est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$I_{BM} = \frac{(C_i - C_r) \cdot V \cdot M}{m_{CA}} \quad \text{(III.8)}$$

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

La caractérisation des propriétés de surface d'un adsorbant est indispensable pour élucider le mécanisme d'adsorption des espèces en solution aqueuse. Le caractère acide ou basique de la surface d'un CAG peut être étudié par une variété de techniques (pH de contact, pH au point de charge nulle et méthode de Boehm).

III.1.2.1 pH de contact

Le pH de chaque échantillon de charbon actif a été mesuré dans une suspension d'eau distillée (12,5 ml) avec 0.5 g de charbon actif après chauffage à 90°C puis refroidissement à la température ambiante.

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

Le pH_{PZC} (valeur de pH pour laquelle la surface a une charge nette nulle) a été déterminée par la méthode de dérive du pH. Ce paramètre est important dans les phénomènes d'adsorption, lorsque les forces électrostatiques sont impliquées. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant [2].

Les pHs des solutions aqueuses de NaCl (50 ml à 0,1 M) ont été ajustés à des valeurs initiales successives entre 2 et 12 en ajoutant soit 0,1 mol/l de HCl ou de NaOH. Les suspensions ont été préparées en ajoutant du charbon actif (0,15 g) pour chaque solution. Après agitation pendant 48 h puis filtration, le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial ($pH_f = f(pH_i)$).

Le point d'intersection entre cette courbe et la première bissectrice donne le pH au point de charge nulle du charbon actif considéré. En effet, le pH_{PZC} correspond à la valeur pour laquelle le pH_{final} est égal au $pH_{initial}$.

$pH < pH_{PZC}$ 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 Détermination des fonctions de surface (méthode de Boehm)

La méthode de Boehm (1966), est la méthode la plus utilisée pour la détermination des fonctions de surface d'un adsorbant, c'est une méthode de dosage en retour. Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité alors que les groupements acides sont dosés séparément. Dans cette étude, des groupes fonctionnels de surface carboxyliques (R-COOH), lactones (R-OCO), phénol (Ar-OH), carbonyles ou quinone (RR'C=O) et les groupes basiques ont été déterminés.

Trois réactifs basiques différents ont été utilisés: L'hydroxyde de sodium (NaOH), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et le bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$). Le charbon a été également titré par l'acide chlorhydrique (HCl) afin d'estimer la quantité de groupes basiques dans les matériaux [5].

Du point de vue expérimental, des échantillons de charbon de 1 g ont été mélangés avec 50 ml d'une solution aqueuse à 0,01 mol/L de réactif ($NaOH$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ ou HCl). Les mélanges ont été agités pendant 48 h à une vitesse constante de 450 tours/min et à la température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées par des filtres à membrane de $0,45\mu m$

Pour déterminer la teneur en groupements oxygénés, des titrages en retour du filtrat (10 ml) ont été réalisés avec du HCl (0,01 mol/L). Les teneurs en groupements basiques ont été également déterminées par le titrage en retour du filtrat avec du HCl (0,01 mol/L)

La fonction recherchée est donnée en milliéquivalent par gramme à l'aide de la formule suivante :

$$n_{\acute{e}qR} = N_i V_i - N_f V_f \quad (III.9)$$

$n_{\text{éq}R}$: Nombre d'équivalent gramme ayant réagi.

N_iV_i : Nombre d'équivalent gramme avant la réaction.

N_fV_f : Nombre d'équivalent gramme après réaction.

En effet, le $NaHCO_3$ neutralise seulement les fonctions carboxyliques, le Na_2CO_3 neutralise les fonctions carboxyliques et les fonctions lactones, le $NaOH$ neutralise les fonctions carboxyliques, lactones et phénols. Les fonctions basiques, dans leur globalité sont neutralisées par la solution l'acide chlorhydrique.

III.2. Caractérisation du polymère en cyclodextrines

Le polymère en cyclodextrines, dont nous disposons subira un traitement avant son utilisation qui consiste en :

- Un lavage à l'eau distillée pour le débarrasser des particules solubles puis une filtration sous vide
- Un séchage dans une étuve pendant 24 heures à 60°C.
- Un broyage pour obtenir des grains de taille fine
- Un tamisage pendant 10 min à une vitesse de vibration de 80 tr/min. en utilisant des mailles de 2mm, 1mm et 0.5mm.

III.2.1 Capacité de gonflement (CG) dans l'eau

Pour déterminer la capacité de gonflement du polymère en (α , β , γ)- cyclodextrines dans l'eau, un échantillon de masse $m_0=30$ mg est introduit dans un volume d'eau de 10 ml. Puis on laisse l'échantillon jusqu'au compactage avec les molécules d'eau, en éliminant l'eau de surface

La capacité de gonflement estimée en (gramme d'eau absorbée/ gramme du polymère sec) ou en pourcentage représentant la différence de masse du poly (α , β , γ)- CDs avant et après immersion dans l'eau est calculée à l'aide de la formule ci-dessous.

$$CG = \frac{m_e - m_0}{m_0} * 100 \quad (\text{III.10})$$

m_0 et m_e sont la masse du polymère avant et après immersion dans l'eau, respectivement.

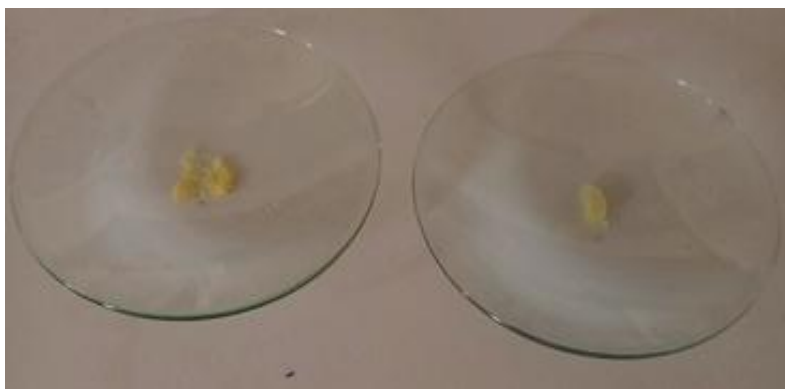


Figure III. 1 : Image du polymère avant et après immersion dans l'eau

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.2. On remarque que le polymère possède une capacité de gonflement élevée due à sa nature hydrogel.

III.2.2. Groupements acides totaux

L'estimation du nombre de groupements acides totaux (AT) est effectuée par la méthode de titrage acido-basique ; 0.1 g de polymère est introduit dans un erlenmeyer contenant 20 ml d'une solution de NaOH de 0.1 M, le mélange est agité pendant 15 heures à 30°C. Le polymère est complètement dissout et hydrolysé. La solution finale est titrée par une solution acide à 0.1M de HCl jusqu'à un pH 7.

Le TA en (mmol/g) est déterminé par l'équation suivante :

$$AT = \frac{C(V_0 - V_1)}{m} \quad (III.11)$$

C : concentration de la solution de HCl (mmol/L) ;

V₀ : volume en ml de la solution de HCl consommée par 20 ml de la solution de NaOH en l'absence du polymère.

V₁ : volume en ml de la solution de HCl consommée par 20 ml de la solution de NaOH en présence de 0.1 g de polymère.

m : masse du polymère

III.3. La molécule d'ibuprofène

L'ibuprofène est une molécule de formule brute $C_{13}H_{18}O_2$. Son nom en nomenclature officielle est l'acide 2-(4-isobutylphényl) propanoïque. Grâce à ses propriétés anti-inflammatoire, antalgique et antipyrétique, elle constitue le principe actif de divers médicaments [6]. Elle présente une partie hydrophobe, due à la présence du cycle aromatique

et une partie polaire, de par la présence d'une fonction acide carboxylique. Il s'agit d'un acide faible, de pKa égal à 4,91 et de masse molaire 206,30 g.mol⁻¹, sa température de fusion est de 75°C et sa longueur d'onde maximale est de l'ordre de 220 nm [7].

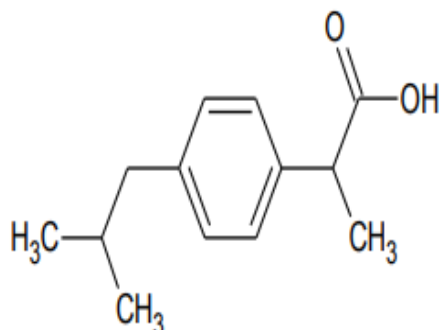


Figure III.2 : structure de la molécule d'ibuprofène.

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.

L'ibuprofène est peu soluble dans l'eau à pH neutre ou acide (Tableau III.1). Cependant, la molécule se solubilise facilement dans les milieux basiques et pratiquement dans tous les solvants organiques [8]. L'augmentation de la solubilité n'a lieu qu'à un pH supérieur au pKa, lorsque l'ibuprofène se trouve ionisé [9]

Tableau III.1 Solubilité de l'ibuprofène en fonction du pH dans l'eau [10].

pH	2.2	4	5	6	7	9	9.2
Solubilité (mg/l)	0.024	0.029	0.096	0.52	3.7	7.83	14.8

III.4 Dispositif expérimental et mode opératoire

Les expériences d'adsorption sont réalisées dans un système agité fermé en ajoutant une quantité connue d'adsorbant à une solution aqueuse en ibuprofène de concentration initiale connue et en suivant l'évolution dans le temps de la concentration de l'adsorbat. Il s'agit d'une méthode très courante pour obtenir des informations sur l'équilibre et la cinétique dans les systèmes liquides.



Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental

Une solution mère d'ibuprofène de concentration 20 mg/L est préparée dans un volume de 1L d'eau distillée. Une quantité $m = 100$ mg d'adsorbant CAG ou (poly (α, β, γ) -CDs est introduite au préalable dans le bécher.

Un volume de 100 ml de solution d'ibuprofène de concentration connue est versé dans un bécher ; la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

Des prélèvements de solution sont faits à l'aide d'une seringue de 5ml munie d'un filtre spécifique de diamètre 0.1mm, pour éviter la perte de l'adsorbant.

Afin de déterminer la quantité d'IB adsorbée par le CAG ou le poly (α, β, γ) -CDs, des prélèvements de 3 ml, à des temps réguliers, sont analysés, à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-1280, à une longueur d'onde $\lambda_{max}=219.5$ nm.



Figure III.4: Image du spectrophotomètre UV-visible

La spectrométrie consiste à mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée pour en déduire sa concentration

L'absorbance mesurée, appelée aussi densité optique, est proportionnelle à la longueur (trajet optique) parcourue par le faisceau à travers la solution et à la concentration de la solution (Figure III.5).

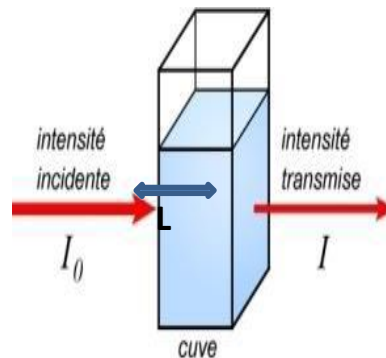


Figure III.5 : Principe de la spectrophotométrie UV.

Le principe d'adsorption est basé sur la loi de Beer Lambert.
L'absorbance A de la solution considérée peut alors s'écrire :

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon L C \quad (\text{III. 12})$$

Où

I_0 : Intensité du rayonnement monochromatique incident ;

I : Intensité du rayonnement monochromatique transmis ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire;

C : Concentration de la solution ;

L : Longueur de la cuve contenant la solution.

L'établissement préalable d'une courbe d'étalonnage $\text{Abs} = f(C)$ permet de déterminer la concentration de l'espèce en solution.

Les absorbances mesurées à l'aide du spectrophotomètre sont ainsi traduites en concentrations à l'aide de l'équation de la courbe d'étalonnage. Celle-ci est obtenue en analysant différentes solutions étalons de concentrations connues. L'équation de la droite d'étalonnage est la suivante :

$$\text{Abs} = 0.044 * C$$

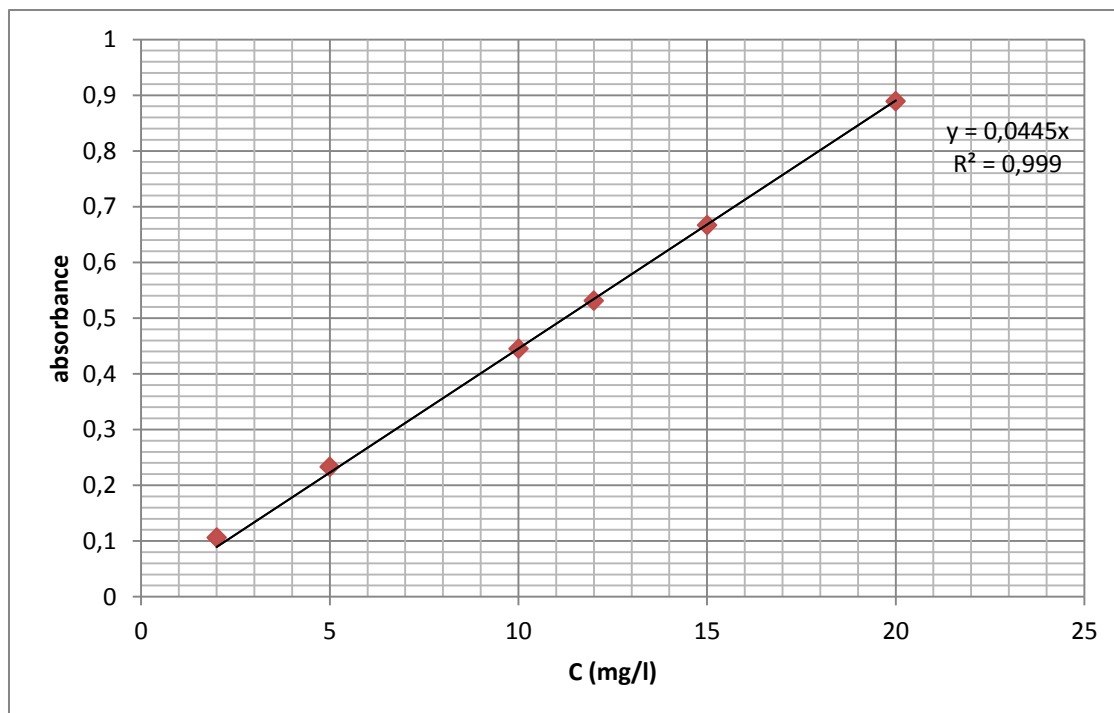


Figure III.6: Courbe d'étalonnage

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de la caractérisation texturale et physico-chimique des deux adsorbants à étudier : le polymère en (α , β , γ)– CDs et le charbon actif en grains (CAG), de l'étude cinétique et de la modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude cinétique est réalisée dans un système batch fonctionnant en régime discontinu afin de déterminer le temps d'équilibre.

Les modèles cinétiques du pseudo premier et du second ordre et les modèles d'équilibre sont testés.

IV.1 Caractéristiques du charbon actif

IV.1.1 Caractérisation texturale

IV.1.1.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est calculé suivant la relation III.5

Tableau IV.1 : Taux d'humidité du CAG

m_0 (g)	0.5
m_f (g)	0.476
TH (%)	2.43

On remarque que le taux d'humidité est très faible, ce qui montre que notre charbon est hydrophobe.

IV.1.1.2 Taux de cendre C% :

Le taux a été calculé par la relation III.7

$$C(\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100$$

Tableau IV.2 : Taux de cendre de CAG

m_1(g)	37.71g
m_2(g)	38.21
m_3(g)	37.74
C(%)	6.1

C(%) <12 implique que le charbon a une bonne activité et un bon potentiel de réactivation.

IV.1.1.3 Volume poreux total et porosité

La porosité «P» et le volume poreux total ont été déterminés par la méthode psychométrique.

La porosité ‘P’ du CAG est calculée par la relation suivante :

$$P (\%) = \frac{\rho_{réelle} - \rho_{app}}{\rho_{réelle}} \times 100$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci- dessous:

Tableau IV.3 : Caractéristiques texturales du CAG

Masse volumique apparente ρ_{app} (kg/m³)	Masse volumique réelle $\rho_{réelle}$ (kg/m³)	Volume poreux total V.P.T (cm³/g)	P (%)
512.51	2081	1.47	69.5

Une porosité de l'ordre de 69.5% indique que le CAG possède une porosité développée

IV.1.1.4 Calcul de l'indice de bleu de méthylène et de l'indice d'iode

En utilisant les données expérimentales, l'indice de bleu de méthylène (I_{BM}) et l'indice d'iode (I_d) calculés avec les relations (IV .7 ; IV .8) donnés dans le tableau IV.4 :

Tableau IV.4 : Valeurs des indices I_{BM} et I_d

Indice de BM (mg /g)	510.98
Indice d'iode (mg/g)	121.82

Les résultats 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 (pHpzc), pH de contact et méthode de Boehm

La détermination du point de charge zéro est importante au regard des forces électrostatiques adsorbant-adsorbat qui jouent un rôle important lors de l'adsorption. [11]

Le pHpzc permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorption et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette de matériau.

Le tracé du pH final en fonction du pH initial (figure IV.1) permet de déterminer le pHpzc du CAG.

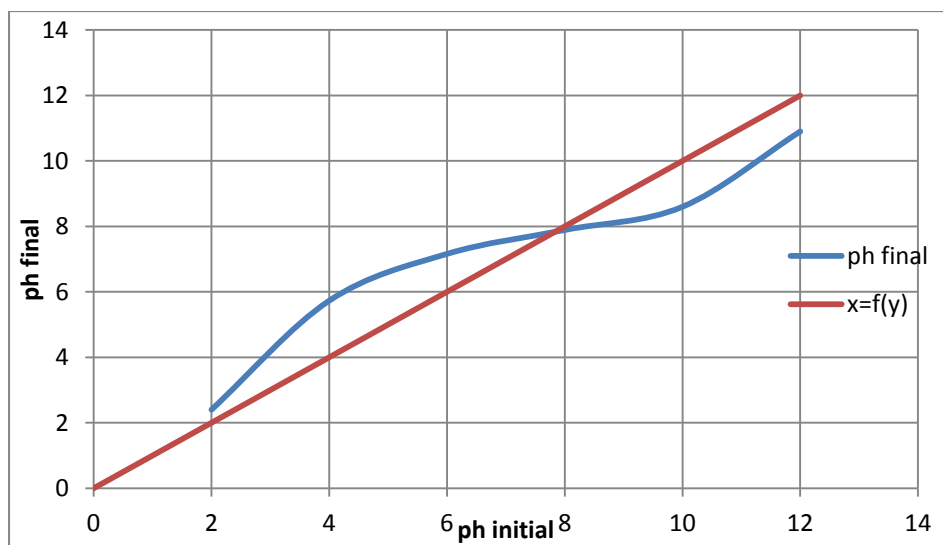


Figure IV. 1: Détermination du point de charge nulle (pHpzc) du CAG

D'après le graphe obtenu, le point de la charge nulle est égal à 7.86

Le pH de contact est égal à 7.22.

Les résultats de la méthode de Boehm sont rassemblés dans le tableau **IV.5**

Tableau IV.5 : Quantités en groupements fonctionnels à la surface du CAG

Groupes fonctionnels	Phénoliques Ar-OH	Carboxyliques R-COOH	Lactones R-COO	Surface totale	
				Acide	Basique
$n_{\text{eq}}R$	8.7	0	0.57	9.27	5.77

Les fonctions de surface de type acide sont plus prépondérantes que les fonctions basiques.

En milieu acide, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, les sites oxygénés de surface de l'adsorbant sont hydrogénés et portent une charge positive.

Au $\text{pH} = \text{pH}_{\text{zpc}}$, la surface du CAG 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 Caractérisation du poly (α, β, γ)– CDs

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau **IV.6**.

Tableau IV.6 : valeurs de la capacité de gonflement, des groupements acide totaux et de la surface spécifique du polymère en (α, β, γ) cyclodextrine.

CG(%)	525
AT (mmol/g)	5.75

La capacité de gonflement du polymère en (α, β, γ) cyclodextrine est très importante grâce à variation du taille de cavité du poly(α, β, γ)-CD et les nombres de molécule d'eau dans chaque cavité est entre (6-8) molécules pour α _CD, (11-12) molécules pour β _CD et entre (13-17) dans γ _CD.

IV.3 ÉTUDE CINÉTIQUE

IV.3.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption et effet de la concentration initiale en IB

Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption de la molécule d'ibuprofène sur les deux adsorbants ; charbon en grains et polymère en cyclodextrines.

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale en ibuprofène sur la capacité d'adsorption des deux adsorbants, des expériences ont été réalisées en système batch.

Les expériences ont été menées à température ambiante à pH de l'eau distillée. Une masse de 100 g de charbon actif en grains ou de polymère en CDs est mélangée à un volume de 100 ml de solutions d'ibuprofène de concentration allant de 5 à 20 mg/l. Les solutions sont placées sous agitation à une vitesse de 250 tr/min. Des prélèvements sont opérés à différents intervalles de temps entre 5 minutes et 7 heures. Les concentrations en ibuprofène des solutions, sont mesurées par spectroscopie UV-Visible. L'absorbance est observée à une longueur d'onde de 218.6 nm. Nous avons obtenu la figure (IV.2), ci-dessous.

La concentration initiale en IB a une influence importante sur la capacité d'adsorption du CAG et du polymère (α, β, γ) – cyclodextrines [12].

D'après les graphes de la figure (IV.2), on remarque que la quantité adsorbée en IB croît avec l'augmentation de la concentration initiale en ibuprofène sur les deux adsorbants. Les courbes obtenues présentent la même allure ; la capacité d'adsorption augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur constante qui correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase solide et la phase liquide. En effet, la quantité maximale adsorbée à l'équilibre à la concentration initiale la plus élevée 20 mg/l est de 13.84 mg/g, et la quantité minimale adsorbée est de 4.92 mg/g à la concentration initiale la plus faible 5 mg/l. Dans une première période d'environ 30 minutes, l'adsorption est rapide : les sites actifs de l'adsorbant sont accessibles et prêts à accueillir l'adsorbat. Dans une seconde étape, au fur et à mesure que ces sites se saturent et la surface du charbon actif en grains se recouvre de molécules d'ibuprofène, le processus d'adsorption est ralenti, cela jusqu'à atteindre l'équilibre [13].

Pour le polymère en cyclodextrines, les mêmes allures sont observées.

On remarque que les rendements d'adsorption augmentent avec la diminution de la concentration en ibuprofène, comme le montre le tableau (IV.7). Dans le cas des concentrations plus faibles en ibuprofène, le rapport entre le nombre initial de molécules d'ibuprofène et les sites actifs disponibles est faible. A des concentrations plus élevées, le

nombre de ces sites diminue et par la suite l'élimination de l'ibuprofène dépend de la concentration initiale [13].

On remarque que le pourcentage d'élimination de l'IB diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en IB ; le taux d'adsorption de l'ibuprofène sur le CAG, le plus élevé est de 81,65 % à une concentration initiale en ibuprofène de 5 mg/l, et le plus faible, de l'ordre de 69.36% est enregistré à une concentration en ibuprofène de 20 mg/l. 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 [14], ce qui montre que la concentration initiale fournit une forte force motrice pour surmonter la résistance au transfert de masse entre la solution et les phases solides [15]. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [16].

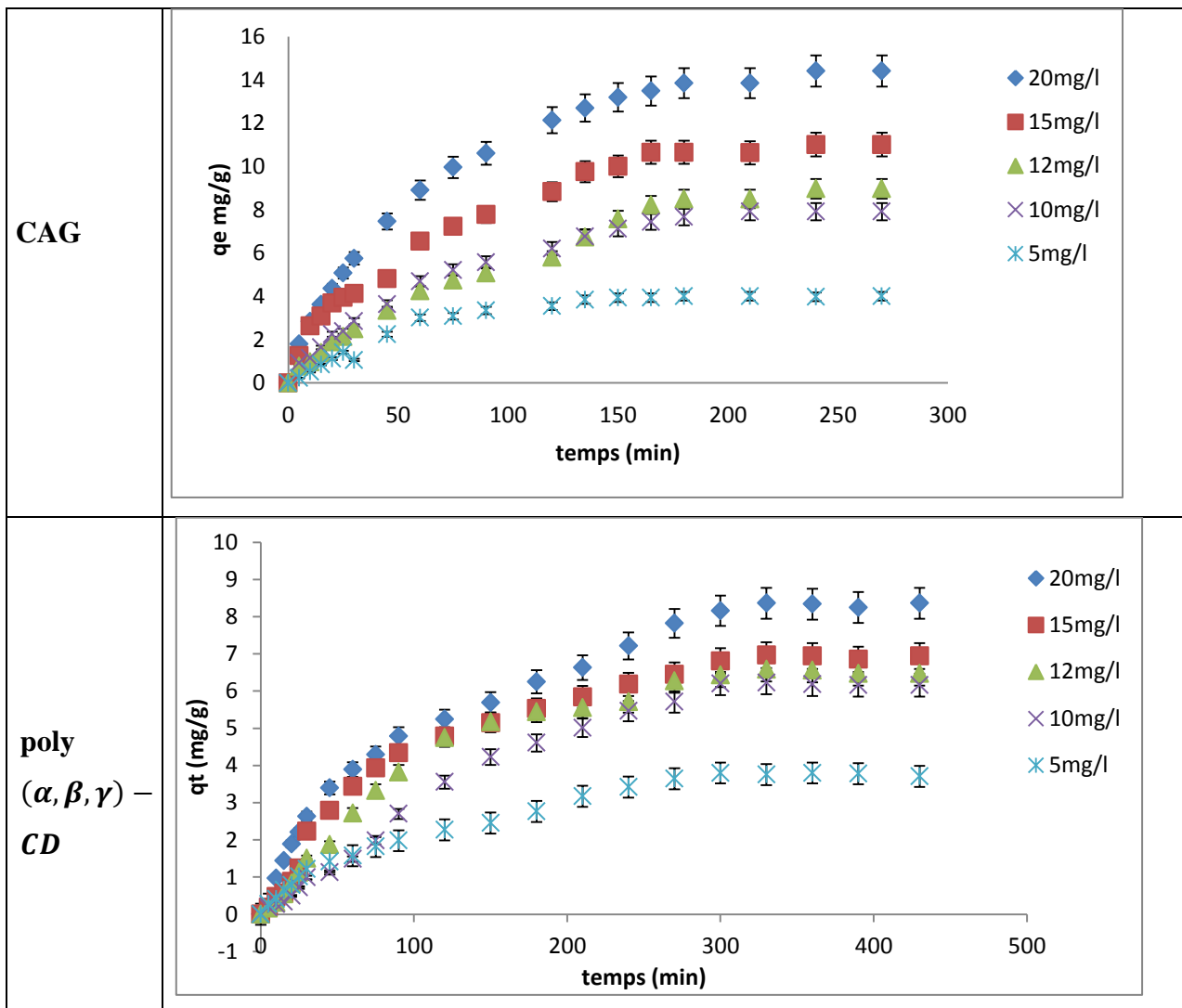


Figure IV.2 : Quantités adsorbées en fonction du temps à différentes concentrations initiales en ibuprofène ($V=100$ ml, $m_{ads}= 100$ mg, $pH=5,65$ et $W = 250$ tr/min).

Les rendements d'adsorption obtenus à l'équilibre t_{eq} (min) sont consignés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Rendement d'adsorption pour différentes concentrations initiales en ibuprofène

L'adsorbant	CAG					poly(α, β, γ) - CD				
C_0 (mg/l)	5	10	12	15	20	5	10	12	15	20
y%	81.65	79.45	75.28	73.57	69.36	52.99	49.2	48.87	46.61	42.12
t_{eq} (min)	210					300				

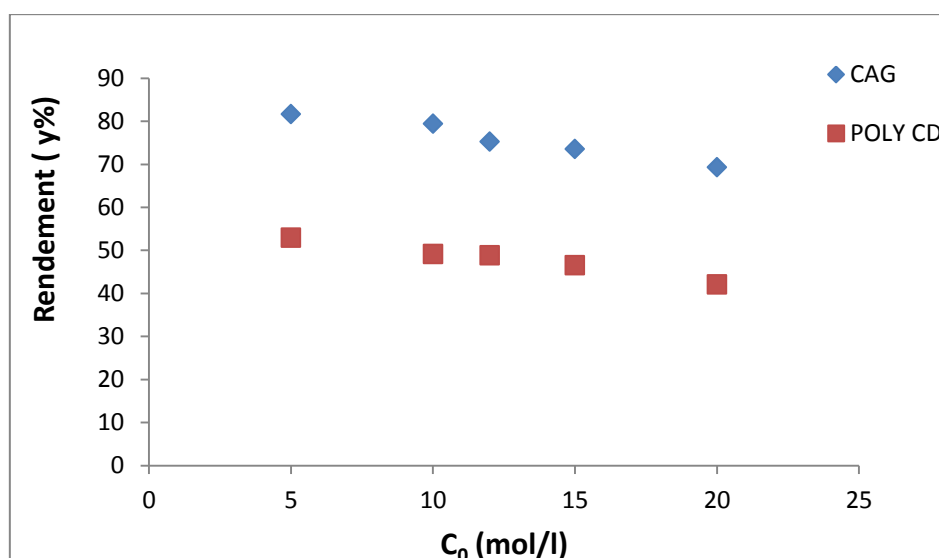


Figure IV.3 : Rendement d'adsorption à l'équilibre en fonction des différentes concentrations initiales en ibuprofène ($V= 100$ ml, $m_{ads} = 100$ mg, $pH=5,65$ et $W = 250$ tr/min)..

IV.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les performances des adsorbants dépendent dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. L'isotherme d'adsorption, obtenue en traçant la quantité q_e adsorbée en fonction de la concentration C_e de l'ibuprofène en solution, permet à l'équilibre de déterminer la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat (Figure IV.4).

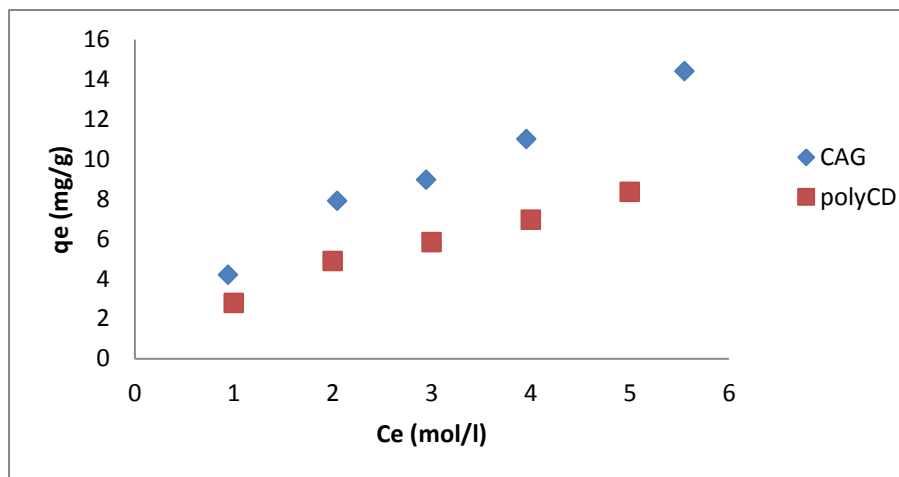


Figure IV.4: Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène sur les deux adsorbants

(T= 25 °C, V= 100 ml, m_{ads} = 100 mg, pH=5,6, W = 250 tr/min, t_{eq} CAG=210min et t_{eq} CDP=300min.

Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES, les deux isothermes obtenues sont de type L de Langmuir. L'adsorption diminue au fur et à mesure que les sites sont occupés. L'adsorption se fait en monocouche, avec une saturation progressive des sites.

On remarque, dans notre cas, l'absence de palier qui témoigne que la monocouche n'est pas encore saturée, et que l'adsorption se poursuit sur la surface externe des adsorbants.

Trois modèles d'isothermes d'adsorption sous leur forme linéaire sont testés : Langmuir, Freundlich et Temkin

IV.3.2.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir sous sa forme linéaire s'écrit:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$$

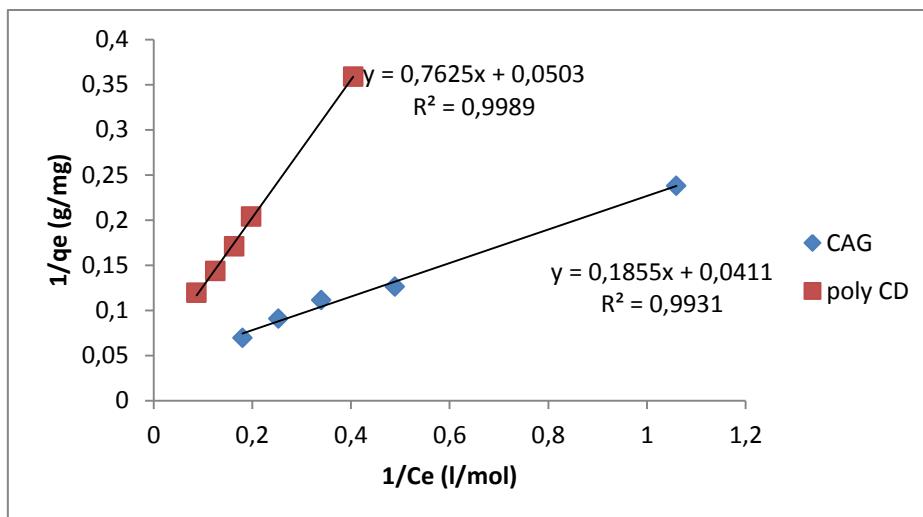


Figure IV.5 : Isotherme de Langmuir linéarisée

La figure **IV.5** montre le tracé de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ qui nous permet de déterminer les constantes de Langmuir (Tableau **IV.8**).

Tableau IV.8 : Constantes de Langmuir

	$q_m \left(\frac{mg}{g} \right)$	$K_L \left(\frac{l}{mol} \right)$	R^2
CAG	25	0.0074	0.9931
poly($\alpha\beta\gamma$)CD	20	0.0660	0.9989

Les valeurs de K_L indiquent que la molécule d'ibuprofène a plus d'affinité pour le polymère en cyclodextrines ($K_L = 0,066$). L'absence de palier ne nous permet pas de comparer les quantités maximales adsorbées par les deux adsorbants.

IV.3.2.2 Modèle de Freundlich

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Le tracé de la droite $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes K_F et $1/n$. K_F nous renseigne sur la capacité d'adsorption du polymère et $1/n$ mesure l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.

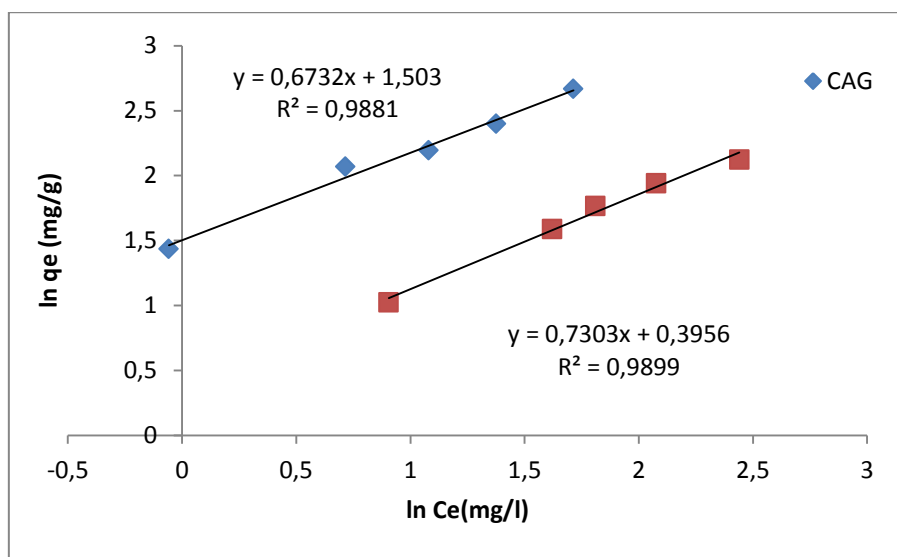


Figure IV.6 : Isotherme de Freundlich linéarisée

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

Tableau IV.9 : Constantes de Freundlich

	k_F (l/mg)	$\frac{1}{n}$	n	R^2
CAG	4.495	0.6732	1.4854	0.9881
poly(α, β, γ) – CD	1.485	0.7303	1.3693	0.9899

La constante de Freundlich ($1/n$) dépend du couple adsorbât-adsorbant. Les valeurs de $1/n$, du charbon actif et du polymère en cyclodextrines, inférieures à 1, indiquent que leurs surfaces sont moyennement hétérogènes et que l'adsorption est favorable.

La valeur de la constante K_F , montre que les molécules d'ibuprofène possèdent une meilleure affinité pour le CAG. [17]

IV.3.2.3 Modèle de Temkin

La linéarisation de l'équation de Temkin donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$$

La représentation graphique (**Figure V.7**) 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**

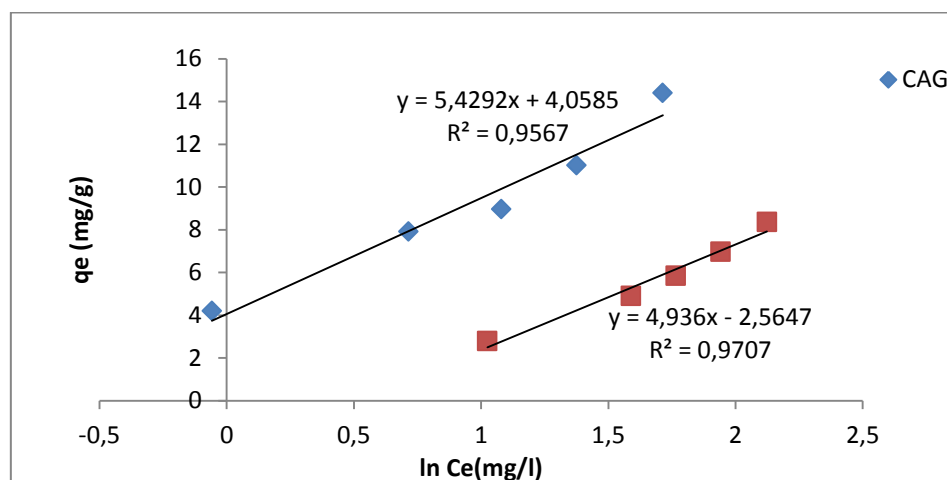


Figure IV.7 : Isotherme de Temkin de linéarisée

Tableau IV.10 : Constantes de Temkin

	$B_T \left(\frac{J}{mol} \right)$	$K_T \text{ (L/mg)}$	R^2
CAG	5.4292	2.1117	0.9567
POLY($\alpha\beta\gamma$)CD	4.936	0.5947	0.9707

En considérant les valeurs de R^2 des trois modèles, on déduit que le modèle de Langmuir décrit le mieux les données d'équilibre pour les deux adsorbants CAG et poly($\alpha.\beta.\gamma$)CD.

IV.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de décrire le mécanisme d'adsorption, il est important de déterminer l'ordre de la réaction. Deux modèles cinétiques, du pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre sont testés.

IV.4.1 Cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation linéaire de pseudo-premier ordre est:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Les tracés des courbes $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps permettent d'évaluer les coefficients cinétiques K_1 et q_e :

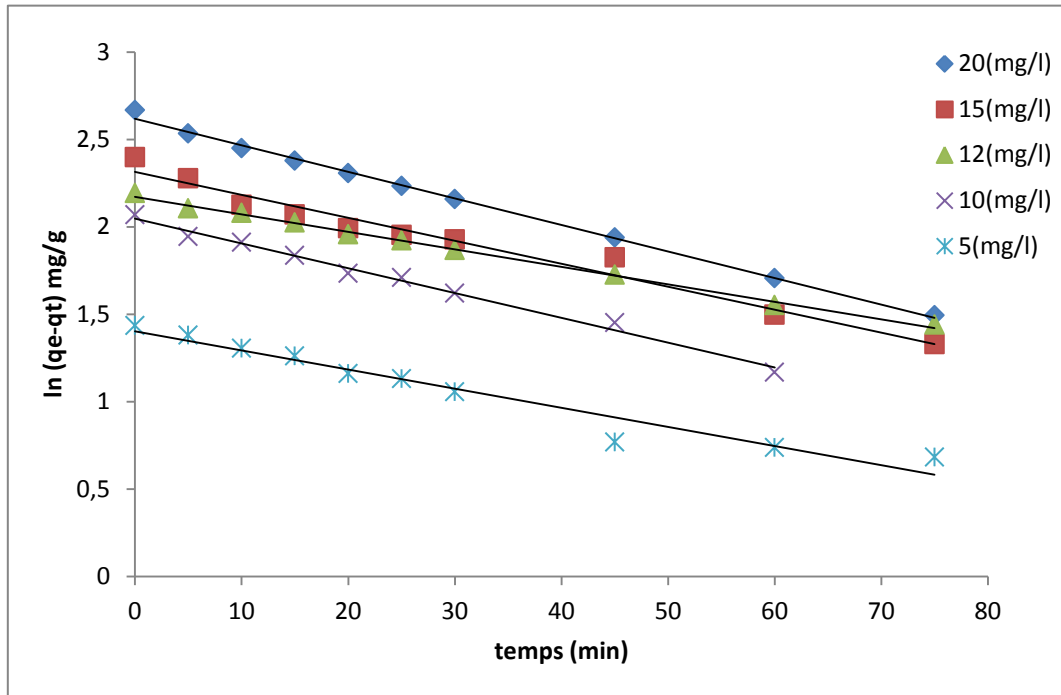


Figure IV.8: Cinétique d'adsorption du premier ordre du CAG.

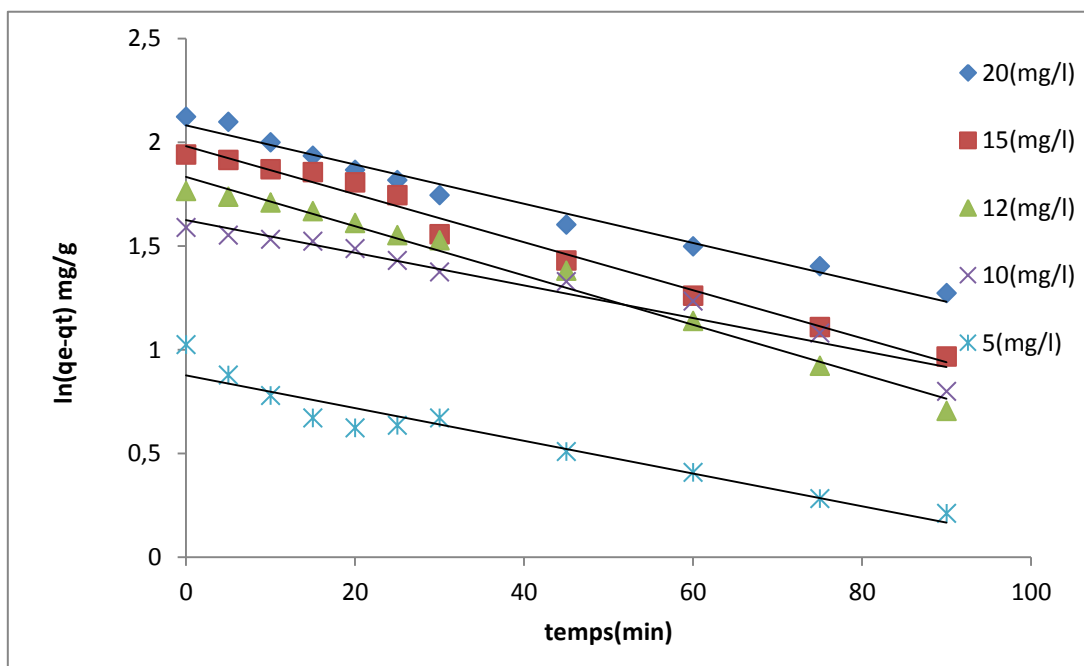


Figure IV.9: Cinétique d'adsorption du premier ordre du POLY($\alpha\beta\gamma$)CD.

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

C₀ (mg/l)		5	10	12	15	20
R²	CAG	0.960	0.997	0.992	0.979	0.996
	poly CD	0.945	0.949	0.991	0.984	0.976
k₁(min⁻¹)	CAG	0.0121	0.0136	0.0094	0.0129	0.0147
	poly CD	0.0103	0.0165	0.015	0.011	0.0099
q_{e cal} ($\frac{mg}{g}$)	CAG	4.16	7.65	8.67	10.06	13.57
	poly CD	2.63	6.59	7	7.24	8.08
q_{e exp} ($\frac{mg}{g}$)	CAG	4.20	7.91	8.96	11.01	14.4
	poly CD	2.78	4.89	5.84	6.96	8.35
Δq_e (mg/g)	CAG	0.04	0.26	0.29	0.95	0.83
	poly CD	0.15	1.7	1.106	0.28	0.027

IV.4.2 Cinétique de pseudo-second ordre

La forme linéaire de l'équation de la cinétique de pseudo-second ordre s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

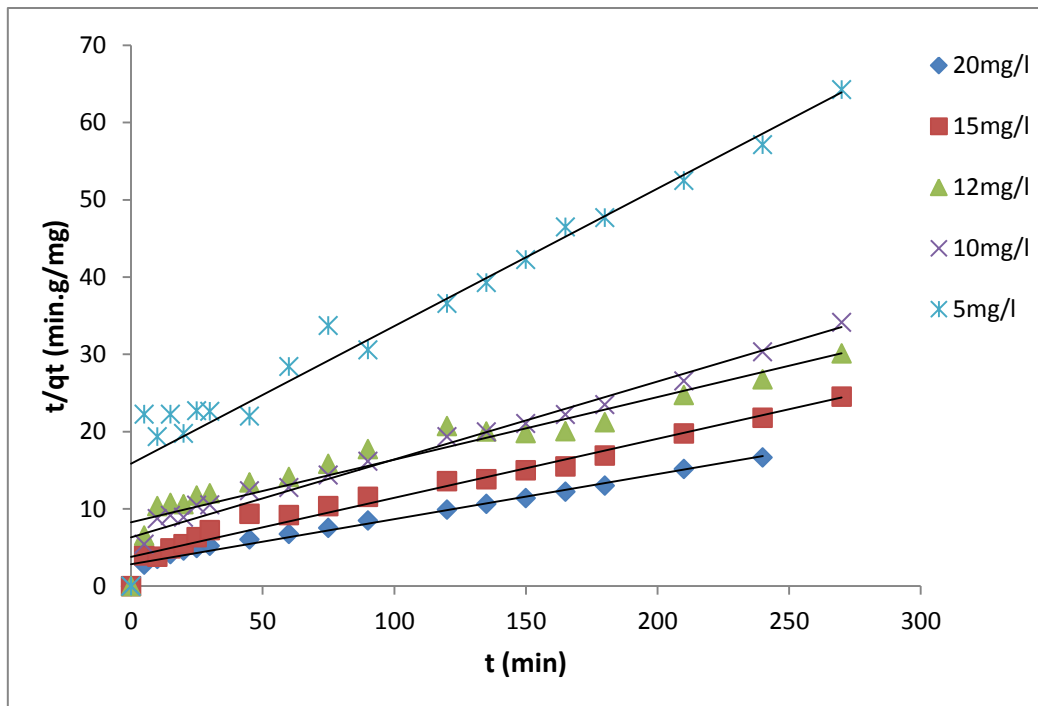


Figure IV.10 : Cinétique d'adsorption du second-ordre du CAG

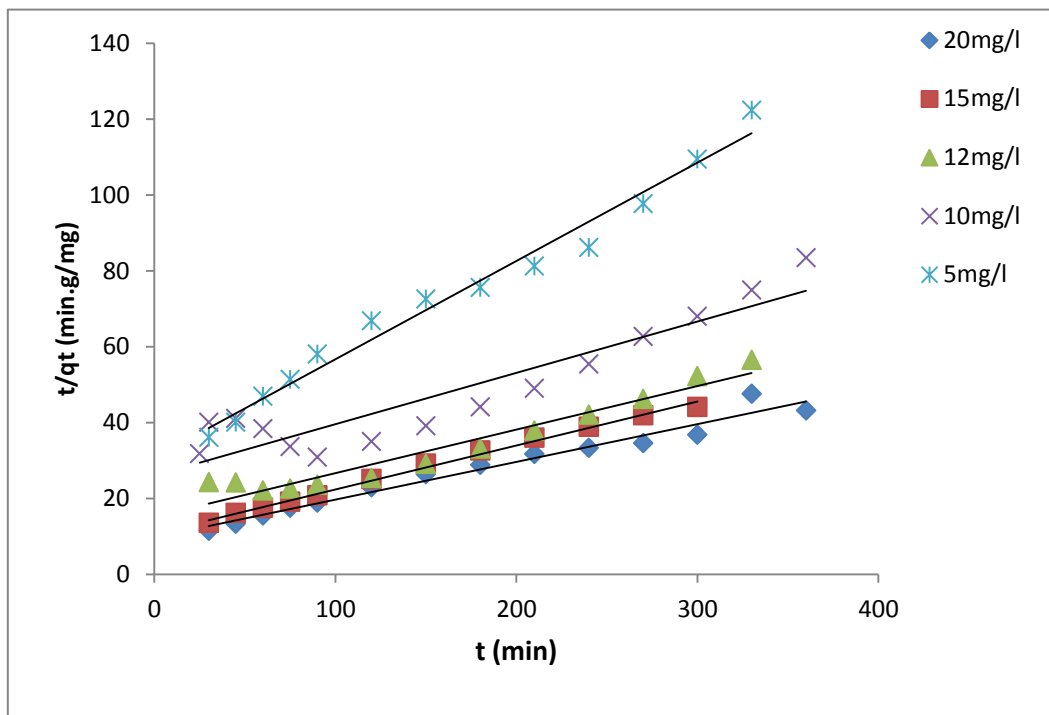


Figure IV.11 : Modèle cinétique de pseudo second-ordre d'adsorption de l'IB sur le poly (α, β, γ) - CDs.

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

Tableau IV.12 : Constantes cinétiques du modèle de pseudo second-ordre

C_0 (mg/l)		5	10	12	15	20
R^2	CAG	0.924	0.959	0.891	0.968	0.970
	poly CD	0.859	0.979	0.939	0.995	0.982
$k_2(\text{min}^{-1})$	CAG	0.0019	0.0016	0.0007	0.0058	0.0012
	poly CD	0.0028	0.0007	0.0013	0.0012	0.0008
$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	CAG	4.61	9.2	11.36	13.08	17.12
	poly CD	3.54	7.44	7.50	8.58	10.64
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	CAG	4	7.91	8.49	10.62	10.65
	poly CD	2.78	4.89	5.84	6.94	8.35
Δq_e (mg/g)	CAG	0.61	1.29	2.87	2.46	6.47
	poly CD	0.76	2.55	1.66	1.64	2.29

En s'appuyant sur les valeurs des coefficients de corrélation R^2 , le modèle de pseudo-premier ordre est plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption de l'ibuprofène sur les deux adsorbants.

De même les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($q_{e_{cal}}$) à partir du modèle sont proches des valeurs expérimentales ($q_{e_{exp}}$) (Tableau **V.11**) ; l'écart Δq_e entre les valeurs de q_e calculées et expérimentales est très faible (inférieures à 0.95 mg/g pour le CAG et 1.7 pour le polymère).

Les valeurs des constantes de vitesse k_1 sont de l'ordre de $0,01 \text{ min}^{-1}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: J. Omlin, L. Chesaux ; Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines ; école polytechniques Fédérale de loussane,2010.
- [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] M. C. Nko'o Abuiboto et al., Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de
- [4] 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.
- [5]. H. Guedidi, L. Reinert and all. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. *King Saud University Arabian Journal of Chemistry*. 2014.
- [6] H. Demirdjian, Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène. *Chimie organique*, (2005).
- [7] H. Guedidi , L. Reinert and all;The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, *Carbon* 54 (2013)432-443.
- [8] 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.
- [9] O.M. Milhem, C. Myles, N.B. McKeown, D. Attwood, A. D'Emanuele, Polyamidoamine Starburst® dendrimers as solubility enhancers, *International Journal of Pharmaceutics* 197 (2000) 23239–241.
- [10] M. Klavarioti , D. Mantzavinos , D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35 (2009) 402 - 417.
- [11] T.Chouchan . Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA. (2009). Thèse doctorat.3065.

- [12] M. Klavarioti , D. Mantzavinos , D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35 (2009) 402 - 417..
- [13] L. Moulahcene, O. Kebiche-Senhadji, M. Skiba, M. Lahiani-Skiba, F. Oughlis-Hammache and M. Benamor, Cyclodextrin polymers for ibuprofen extraction in aqueous solution: recovery, separation, and characterization. *Desalination and Water Treatment* 27 (2015) 1-11.
- [14] 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.
- [15] A.S. Mestre and al., Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45 (2007) 1979–1988.
- [16] 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..
- [17] A. Kifuani Kia Mayeko, P. NokiVesituluta, J. Ndelo Di Phanzu , D. Mukana Wa Muanda , G. Ekoko Bakambo , B. Ilinga Lopakaand J. Mukinayi Mulangala, Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 6 (2012) 1337- 1359

CONCLUSION GENERALE

L'adsorption de la molécule d'ibuprofène sur deux adsorbants, un charbon actif en grains commercial et un polymère en cyclodextrines conçu à l'université de Rouen, a fait l'objet de notre étude dans ce mémoire de fin de cycle.

L'étude est réalisée dans un réacteur batch parfaitement agité.

L'étude caractéristique du charbon dont nous disposons, a révélé que cet adsorbant est hydrophobe, ayant un bon potentiel de réactivation et une porosité développée de l'ordre de 69,5% ;

Les calculs des indices d'iode et de bleu de méthylène ont montré que le charbon est plus mésoporeux et macroporeux. La méthode de Boehm appliquée a montré que les fonctions de surface de type acide sont plus prépondérantes que les fonctions basiques.

La caractérisation du polymère en (α , β , γ)- cyclodextrines a montré que sa capacité de gonflement est très importante, il peut être assimilé à un hydrogel.

L'étude cinétique a révélé que la concentration initiale de la solution d'ibuprofène a une influence importante sur la capacité d'adsorption des deux adsorbants considérés, les quantités adsorbées croissent quand la concentration en ibuprofène augmente

Les temps d'équilibre pour le charbon et le polymère sont de 210min et 300min respectivement.

Les courbes cinétiques des deux adsorbants présentent deux pentes ; la première est rapide et s'étend jusqu'à 30min et la seconde lente et va jusqu'à l'équilibre.

Des trois modèles testés, le modèle de Langmuir ajuste le mieux les données d'équilibre d'adsorption de l'IB sur les deux adsorbants, les molécules d'ibuprofène sont adsorbées en monocouches organisées sur la surface de l'adsorbant.

En se basant sur les valeurs des constantes de Langmuir trouvées lors de nos expériences, il apparaît que la molécule d'ibuprofène a plus d'affinité pour le polymère en cyclodextrines dû à la présence simultanée d'interstices et de cavités hydrophobes.

Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption ont montré que le processus d'adsorption des deux adsorbants suit le modèle de pseudo-premier ordre. La constante de vitesse k_1 est de l'ordre de $0,01 \text{ min}^{-1}$

En conclusion, notre étude a révélé que, le charbon actif et le polymère en cyclodextrines testés, peuvent constituer de bons adsorbants dans l'élimination de résidus pharmaceutiques en solution aqueuse tels que la molécule d'ibuprofène.

En perspectives, il est souhaitable de poursuivre cette étude en modélisant par les plans d'expériences le processus d'adsorption sur les deux adsorbants et rechercher un modèle qui régit le mieux les données expérimentales.

Résumé :

L'adsorption de la molécule d'ibuprofène sur deux adsorbants : Charbon actif en grains et polymère (α , β , γ)-cyclodextrines a été étudié dans un système agité fermé, à température ambiante. La caractérisation des deux adsorbants a révélé que le charbon actif est hydrophobe et mésoporeux ; sa porosité est de l'ordre de 69,5 %. La méthode de Boehm a montré que les fonctions de sa surface sont de type acide. Le polymère en cyclodextrines est hydrophile avec une capacité de gonflement importante, il peut être assimilé à un hydrogel.

L'étude cinétique a révélé que la concentration initiale de la solution d'ibuprofène a une influence importante sur la capacité d'adsorption des deux adsorbants considérés, les quantités adsorbées croissent avec la concentration en ibuprofène.

Le modèle de Langmuir ajuste mieux les données d'équilibre d'adsorption de l'IB sur les deux adsorbants, les molécules d'ibuprofène sont adsorbées en monocouches. Les constantes de Langmuir révèlent que la molécule d'ibuprofène a plus d'affinité pour le polymère en cyclodextrines dû certainement à la présence simultanée d'interstices et de cavités hydrophobes.

Les données cinétiques ont montré que le processus d'adsorption des deux adsorbants suit le modèle de pseudo-premier ordre.

Mots clés : Charbon actif, polymère en cyclodextrines, ibuprofène, caractérisation, adsorption, ibuprofène.

Abstract :

The adsorption of the ibuprofen molecule on two adsorbents: granular activated carbon and polymer (α , β , γ)-cyclodextrins was studied in a closed stirred system at room temperature. Characterization of the two adsorbents revealed that activated carbon is hydrophobic and mesoporous; its porosity is around 69.5%. Boehm's method showed that its surface functions are acidic. The cyclodextrin polymer is hydrophilic with a high swelling capacity, it can be likened to a hydrogel.

The kinetic study revealed that the initial concentration of the ibuprofen solution has a significant influence on the adsorption capacity of the two adsorbents considered, the adsorbed quantities increase with the ibuprofen concentration.

Langmuir's model fits well the IB adsorption equilibrium data on both adsorbents, ibuprofen molecules are adsorbed in monolayers on the surface of the adsorbent. Langmuir's constants reveal that the ibuprofen molecule has more affinity for the cyclodextrin polymer due to the simultaneous presence of interstices and hydrophobic cavities.

The kinetic data showed that the adsorption process of the two adsorbents follows the pseudo-first-order model.

Keywords: Activated carbon, cyclodextrin polymer, ibuprofen, characterization, adsorption, ibuprofen.

ملخص

في نظام مغلق Cyclodextrins تمت دراسة امتزاز جزيء الإيبوبروفين على مادتين ماصتين: الكربون المنشط الحبيبي والبوليمر التحريك عند درجة حرارة الغرفة. أظهر توصيف الماصتين أن الكربون المنشط كاره للماء ومتوسط المسام. مساميته حوالي أن وظائف سطحها حمضية. إن بوليمر الدكسترين الحلقي محب للماء وله قدرة انتفاخ عالية ، Boehm 69.5%. أظهرت طريقة ويمكن تشبيهه بهيدروجي

كشفت الدراسة الحركية أن التركيز الأولي لمحلول الإيبوبروفين له تأثير كبير على قدرة الامتصاص للممتزين المعبرين ، تزداد الكميات الممتصة مع تركيز الإيبوبروفين

على كلا الماصتين ، ويتم امتصاص جزيئات الإيبوبروفين في طبقات أحادية IB بيانات توازن امتصاص Langmuir يناسب نموذج على سطح المادة الماصة. تكشف ثوابت لانغموير أن جزيء الإيبوبروفين لديه تقارب أكبر مع بوليمر سيكلودكسترين بسبب الوجود المتزامن للشقوق والتجاويف الكارهة للماء

أظهرت البيانات الحركية أن عملية الامتزاز للممتزين تتبع النموذج الزائف من الدرجة الأولى

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط ، البوليمر السيكلودكسترين ، الإيبوبروفين ، التوصيف ، الامتصاص ، الإيبوبروفين