



Université de Constantine 3
Faculté de génie des procédés
Département génie chimique

**Elaboration d'un biosorbant à base de la gousse de fève en vue de
l'élimination des produits pharmaceutiques (Métoprolol)
des eaux usées**

THESE

Présentée pour l'obtention du
Diplôme de Doctorat science Génie des Procédés
Option Génie Chimique

Par
Djanet BELKHARCHOUCHE

Année Universitaire
2022-2023



Université de Constantine 3 Salah BOUBNIDER
Faculté de génie des procédés
Département génie chimique

N° de Série:

N° d'Ordre:

Elaboration d'un adsorbant à base de la gousse de fève en vue de l'élimination des produits pharmaceutiques (Métoprolol) des eaux usées

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat science en Génie des Procédés
Option Génie Chimique

Par
Djanet BELKHAROUCHÉ

Devant le Jury Composé de:

Mme ARRIS Sihem	Professeur	Président	Université de Constantine 3
Mr A.H. MENIAI	Professeur	Directeur	Université de Constantine 3
Mme GHERBI Naima	MCA	Co-encadreur	Université de Constantine 3
Mme SERAGHNI Nacira	MCA	Examineur	Université de Constantine 1
Mme AZIZI Soulafe	MCA	Examineur	Université d'Oum El Bouaghi
Mme GUECHI EL khamessa	Professeur	Examineur	Université d'Annaba

Année Universitaire
2022-2023

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ALLAH le Tout Puissant, qui m'a accordée la capacité et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail, et qui m'a aidé à surmonter toutes les difficultés et épreuves auxquelles j'ai pu être confronté au cours de cette thèse.

Je tiens en premier lieu à remercier vivement mon enseignant et mon directeur de thèse, Monsieur le Pr. A.H. MENIAI, pour ses encouragements et son soutien.

De plus, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude envers ma co-encadrante de thèse, Madame Gherbi Naima, pour son aide précieuse et son soutien constant.

Je remercie Madame Arris Sihem, professeur à l'université Constantine 3 Salah Boubnider, d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Toute ma gratitude et mes remerciements pour le déplacement de Mme Guechi El Khamessa, Professeur à l'université d'Annaba et de Mme Azizi Soulafe, Maître de conférences de classe A à l'université d'Oum El Bouaghi et pour avoir accepté toutes les deux d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Mme Seragni Nacira, Maître de conférences de classe A à l'université de Constantine 1, pour avoir accepté d'être examinatrice de cette thèse et pour sa présence parmi les membres du jury.

TABLE DES MATIERES

Page

Liste des Figures	xiv
Liste des Tableaux	xvi
Liste des Abréviations	xvii
RESUME	xx

Introduction générale	xxiii
------------------------------------	--------------

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction	1
1.2 Différentes sources des polluants organiques et inorganiques dans l'environnement	2
1.3 La pollution par les métaux lourds	4
1.3.1 Origine des métaux lourds dans l'environnement	4
1.3.2 Les Sources des métaux	5
1.3.3 Toxicité des métaux lourds	5
1.3.4 Les méthodes d'élimination des polluants inorganiques	6
1.3.4.1 Elimination du plomb (Pb)	7
1.3.4.2 Elimination de zinc (Zn)	8
1.4 Polluants par les produits pharmaceutique	8
1.4.1 Origine des produits pharmaceutiques	9
1.4.2 Contamination de l'eau par les produits pharmaceutiques	10
1.4.3 La Toxicité des produits pharmaceutiques	11
1.4.4 Les résidus des produits pharmaceutiques dans l'environnement	12
1.4.5 Dégradation des médicaments dans l'environnement	12
1.4.6 Les bêtabloquants	13
1.4.6a Les bêtabloquants dans l'environnement	13
1.4.6b Le Métoprolol	13
1.4.6c Métabolisme et élimination de Métoprolol	14
1.4.6d L'hydrolyse de métoprolol dans l'eau	14
1.4.7 Travaux réalisé dans le but de l'élimination des bêtabloquants	14

CHAPITRE 2

ASPECTS THEORIQUES DE L'ADSORPTION

2.1 Définition du procédé d'adsorption	18
2.2 Description du procédé d'adsorption	19
2.3 Facteurs influençant le procédé d'adsorption	20
2.4 Types d'adsorption	21
2.4.1 Adsorption physique	21
2.4.2 Adsorption chimique	21
2.5 Les modèles de cinétique d'adsorption	22
2.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre	22
2.5.2 Modèle du pseudo-second ordre	22

2.5.3 Équation d'Elovich	23
2.5.4 Modèle de diffusion intra-particules	23
2.5.5 Modèle de Freundlich modifié	24
2.6 Isothermes d'adsorption	24
2.7 Modélisation d'isotherme d'adsorption	26
2.7.1 Model d'adsorption de Langmuir	26
2.7.2 Modè le d'adsorption de Freundlich	27
2.7.3 Modèle d'adsorption de Temkin	27
2.7.4 Modèle d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R)	28
2.7.5 Modèle d'adsorption Elovich	28
2.7.6 Modèle d'adsorption BET (Brunauer, Emmett et Teller)	28
2.8 Thermodynamique de l'adsorption	29

CHAPITRE 3

PROCEDURE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction	30
3.2 Préparation des supports	30
3.2.1 Le précurseur	30
3.2.2 Activation à l'acide orthophosphorique	31
3.2.3 Activation à l'acide sulfurique	32
3.2.4 Tamisage du charbon	33
3.3 Technique de caractérisation des adsorbants	33
3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) du charbon actif	33
3.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	34
3.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)	36
3.3.4 Analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET)	37
3.3.5 Point de zéro charge PZC (point of zéro charge)	38
3.4 Le métoprolol	39
3.4.1 Propriétés chimiques du métoprolol	39
3.4.2 Propriétés physiques du métoprolol	40
3.4.3 Préparation de la solution de métoprolol	41
3.5 Principe de la spectroscopie UV-visible	43
3.5.1 Détermination de la longueur d'onde maximale	44
3.5.2 Courbe d'étalonnage	44

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Caractérisation chimique et physique des supports	46
4.1.1 Rendement de la production des charbons actifs et « burn-off »	46
4.1.2 Caractérisation de la texture poreuse	48
4.1.2.1 Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K	48
4.1.2.2 Détermination de la surface spécifique	49
4.1.2.3 Détermination du volume poreux total	51
4.1.2.4 Microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes.....	52
4.1.2.5 Determination du volume poreux	54
4.1.2.6 Détermination de la distribution poreuse	56
4.1.3 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge IRTF	58
a. Précurseur BP	58
b. Charbon activé par H3PO4 BPPAC	60

c. Charbon activé par H ₂ SO ₄ BPSAC 200%	60
4.1.4 Analyse par Thermogravimétrie ATG	62
4.1.5 Analyse par microscopie électronique à balayage MEB	64
4.2 Evaluation des capacités d'adsorption des supports préparés	69
4.2.1 Effet de l'agent d'activation	69
4.2.2 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption	69
4.2.3 Effet de la concentration initiale sur la cinétique et quantité adsorbée	70
4.2.4 Effet du pH initial	72
4.2.5 Effet de sel	73
4.2.6 Comparaison de la rétention du métoprolol sur différents adsorbants	74
4.3 Etude cinétique	75
4.4 Isothermes d'adsorption	80
4.4.1 Etude expérimentale de l'équilibre d'adsorption	80
4.4.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption	81
4.4.3 Etudes thermodynamiques d'adsorption	87
4.5 Cycles de désorption et régénération	89
4.6 Conclusion	90
Conclusion générale	92
Références bibliographiques	94

Liste des Figures

	Page
Figure 1.1 : Cycle de l'eau. Principales sources de pollution de l'eau	10
Figure 2.1 : Description du processus d'adsorption	19
Figure 2.2 : Différents types d'isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide.....	24
Figure 2.3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC	25
Figure 3.1 : Cosse de fève	31
Figure 3.2 : Cosse de fève après séchage et broyage	31
Figure 3.3 : Tamiseur	33
Figure 3.4 : charbon actif final	33
Figure 3.5 : Appareil thermogravimétrique STA449 F3 jupiter (ATG)	34
Figure 3.6 : Appareil Spectroscopie infrarouge JASCO FT/IR-4600	35
Figure 3.7 : Microscope électronique à balayage (MEB)	37
Figure 3.8 : Appareil QUANTACHROME (BET)	38
Figure 3.9 : Plot of pHpzc of BPPAC and BPSAC	39
Figure 3.10 : Structure chimique de métoprolol [D18].	40
Figure 3.11 : Spectroscopie UV-visible (SHIMADZU UV -1800)	43
Figure 3.12 : Spectre UV- visible pour le métoprolol	44
Figure 3.13 : la courbe d'étalonnage du métoprolol	45
Figure 4.1 : Influence de rapport d'imprégnation (X_p) sur le rendement massique	47
Figure 4.2 : Evolution de la surface BET (SBET; ●) et du volume poreux total (V_s ; ■) en fonction du « burn off	48
Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K des différents charbons actifs	49
Figure 4.4 : Transformée de l'isotherme de BET	50
Figure 4.5 : Variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative par l'équation Halsey.	52
Figure 4.6 : variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative par l'équation Harkins et Jura.....	52
Figure 4.7 : Diagramme t -plot différents charbons actifs	53
Figure 4.8 : transformée de Dubinin-Radushkevich de BPPAC	55
Figure 4.9 : Répartition de la surface des pores par la méthode BJH.....	56
Figure 4.10 : Répartition des volumes des pores en adsorption par la méthode BJH.....	56
Figure 4.11 : Surface cumulée des différents charbons activés.....	58
Figure 4.12 : le Spectres Infrarouge du BP.....	59
Figure 4.13 : les Spectres Infrarouge du support BPPAC à différent pourcentage de H_3PO_4	60
Figure 4.14 : Spectre IR de BPSAC 200%.....	61

Figure 4.15 : Analyse ATG de BPPAC des différents supports.	63
Figure 4.16 : la micrographie MEB de BPPAC 100% à un agrandissement a- 10 000 fois. b- 5 000fois.	65
Figure 4.17 : la micrographie MEB de BPPAC 150% à un agrandissement a- 5 000 fois. b- 1 000 fois.	66
Figure 4.18 : la micrographie MEB de BPPAC 200% à un agrandissement a- 10 000 fois. b- 5 000 fois.	67
Figure 4.19 : la micrographie MEB de BPSAC 200% à un agrandissement a- 10 000 fois. b- 5 000 fois.	68
Figure 4.20 : Effet de l'agent activateur de BP sur la rétention du métoprolol.....	69
Figure 4.21 : Effet de la quantité d'adsorbant BPPAC sur la capacité d'adsorption à l'équilibre et l'efficacité d'élimination du Metoprolol.....	70
Figure 4.22 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique et la quantité adsorbée de Metoprolol	71
Figure 4.23 : Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'élimination à temps d'équilibre	72
Figure 4.24 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption de métoprolol.	73
Figure 4.25 : Effet de sel (NaCl) sur l'adsorption de métoprolol.....	74
Figure 4.26 : Tracés de données cinétiques pour la rétention de métoprolol sur BPPAC.....	78
Figure 4.27 : Isotherme d'adsorption du métoprolol sur BPPAC à différentes température..	81
Figure 4.28 : Linéarisation du modèle de Langmuir d'adsorption du métoprolol sur BPPAC	86
Figure 4.29 : Isotherme d'adsorption de Dubinin–Radushkevich.....	87
Figure 4.30 : Isotherme d'adsorption Freundlich.....	87
Figure 4.31 : Détermination des paramètres thermodynamiques.....	88
Figure 4.32 : Régénération du BPPAC saturé par le métoprolol.....	90

Liste des Tableaux

Page

Tableau 1.1 : Techniques courantes d'élimination des cations de métaux lourds.....	6
Tableau 1.2 : Produits pharmaceutiques courants dans l'environnement	11
Tableau 3.1 : Propriétés chimiques du métoprolol.....	40
Tableau 3.2 : Propriétés physiques du métoprolol	41
Tableau 3.3 : Concentrations d'étalonnage de la solution de métoprolol.	45
Tableau 4.1 : Rendement de production et perte de masse (« Burn-off »).	47
Tableau 4.2 : Résultat pour modèle BET	51
Tableau 4.3 : le volume pore total des différents supports	51
Tableau 4.4 : Résultats de la microporosité et de la surface externe.....	54
Tableau 4.5 : Résultats du modèle Dubinin- Radushkevich.....	54
Tableau 4.6 : Caractérisation des pores du charbon actifs.....	57
Tableau 4.7 : Fréquences de vibration caractéristiques en IR de BP	59
Tableau 4.8 : Fréquences de vibration caractéristiques en IR de BPPAC et BPSAC..	62
Tableau 4.9 : Comparaison de l'efficacité du BPPAC avec d'autres charbons actifs...	75
Tableau 4.10 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du métoprolol.....	79
Tableau 4.11 : Modèles d'isothermes étudié.....	83
Tableau 4.12 : Paramètres des isothermes étudié.....	84
Tableau 4.13 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du metoprolol.....	89

LISTE DES ABREVIATIONS

a	: l'aire de surface de l'adsorbant solide (m^2)
A_i	: l'aire spécifique de surface (m^2/ kg)
a_i	: l'activité de l'espèce i
A_T	: constante d'isotherme de Temkin.
b	: constante d'isotherme de Langmuir
b_T	: constante d'isotherme de Temkin
BP	: les cosses de fève brut
BPC	: les cosses de féve calciné
BPPAC 100 %	: les cosses de fève activé par H_3PO_4 à 100% et calciné
BPPAC 150 %	: les cosses de fève activé par H_3PO_4 à 150% et calciné
BPPAC 200%	: les cosses de fève activé par H_3PO_4 à 200% et calciné
BPSAC 200%	: les cosses de fève activé par H_2SO_4 à 200% et calciné
C	: constante caractéristique du système gaz- solide étudié
C_0	: Concentration initiale du constituant i (mg/l)
C_i	: Concentration (mg/l) du soluté
D_i	: Coefficient de diffusion intra granulaire
E_0	: l'énergie caractéristique d'adsorption de la vapeur référence
E_1	: Chaleur d'adsorption de gaz dans la formation de monocouche (kJ/mol)
E_L	: Chaleur de liquéfaction du gaz (kJ/mol)
F	: la fraction partiel à l'équilibre $F = (q_i/q_e)$
ΔG	: l'énergie d'adsorption de Gibbs (kJ/mol)
F	: constante de Faraday
ΔH	: L'enthalpie d'adsorption (kJ/mol)
I_0	: Intensité de la radiation incidente
K_D	: La constante d'équilibre
I	: intensité de la radiation émergente
k_1	: La constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (1/min)
k_2	: La constante de vitesse d'adsorption du deuxième ordre.
K_{ad}	: La constante de vitesse d'adsorption
k_F	: la constante du modèle de Freundlich modifié
k_{id}	: constante de vitesse de diffusion intra-particule ($mg /g h^{1/2}$)
$K_{dés}$: La constante de vitesse de désorption ($m^3/kmol s$)/ ($m^3/kmol.h$) .
K_L	: la constante de Langmuir (l/ mol)
K_f	: la constante d'adsorption de Freundlich ($(mg/ g) (l/ mg)^{1/n}$)

K_T	: la constante de l'énergie de liaison de Temkin
K'	: une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/kJ^2)
K_e	: la constante d'équilibre d'Elovich (l/mg)
m	: la masse de l'échantillon (g).
M_m	: Masse molaire (g/mol) .
N	: Le nombre d'AVOGADRO
P_0	: La pression de vapeur (bar) / (atm)
P	: La pression totale (bar) / (atm)
q	: la quantité maximale adsorbée
q_e	: la quantité adsorbée à l'équilibre
q_m	: la capacité d'adsorption monomoléculaire.
SETP	: Station d'épuration des eaux usées
S_m	: Surface occupée par une molécule de gaz (m^2)
ΔS	: Entropie d'adsorption ($\text{kJ}/\text{mol K}$)
R	: Constante molaire des gaz ($R= 8.314 \text{ J}/\text{mol K}$)
R_L	: intensité d'adsorption pour l'isotherme de Langmuir
r	: Rapport solide/liquide (g/l)
r_0	: le diamètre des grains de l'adsorbant (cm)
V	: volume de la solution
V_m	: le volume occupé par une monocouche
X_m	: la quantité occupée par une monocouche
X'_m	: la capacité d'adsorption

LES SYMBOLES GRECQUES

B	: constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation (g/mg)
ε	: l'énergie potentielle de surface
ε_1	: constante diélectrique statique
γ	: Tension de surface (J/m^2)
Γ_i	: la concentration de surface (mol/m^2)
β	: constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation (g/mg)
Θ	: la fraction de sites d'adsorption occupée
α	: le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

Résumé

Des charbons actifs ont été préparés à partir de cosse de fève en utilisant une imprégnation chimique avec de l'acide phosphorique à différents pourcentages X_p (100 %, 150 %, 200 %) ainsi que l'acide sulfurique à 200 %. Ils ont ensuite été testés pour éliminer le métoprolol de l'eau. Le charbon activé par l'acide phosphorique (200%) a atteint une capacité de rétention de 107,5 mg/g, tandis que celui activé par l'acide sulfurique avait une capacité de 90 mg/g. Ces valeurs étaient considérablement plus élevées que la capacité de rétention 2,98 mg/g observée pour les cosses de fève non traitées. Les charbons activés par l'acide phosphorique ont montré la meilleure capacité de rétention du métoprolol qui augmente avec le pourcentage d'activation en acide phosphorique X_p , ce qui a conduit à l'étude des paramètres opératoires tels que la quantité d'adsorbant, la concentration initiale, le pH de la solution, la force ionique et la température. Les caractéristiques de l'adsorbant ont été analysées, notamment le pH_{pzc} , les analyses thermogravimétriques, les spectres infrarouges et l'analyse Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les résultats des essais d'adsorption en batch du métoprolol sur les charbons activés par l'acide phosphorique ont montré que le rapport solide-liquide optimal était de 2 g/L, avec une capacité d'adsorption maximale de 107,5 mg de métoprolol par gramme de charbon activé pour un pourcentage d'activation en acide phosphorique à 200%, qui correspondait à un taux de rétention de 98 %. Les données cinétiques ont montré une adsorption relativement rapide du métoprolol sur les charbons activés par l'acide phosphorique, atteignant l'équilibre en 5 minutes pour des concentrations initiales inférieures à 150 mg/L. Les résultats ont suggéré que la cinétique d'adsorption était bien décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre. De plus, les données d'adsorption ont été ajustées de manière optimale par le modèle d'adsorption de Langmuir, permettant également le calcul de paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie.

Mots-clés: Adsorbant; cosse de fève; Métoprolol; Charbon activé; Polluant pharmaceutique; Capacité d'adsorption; Surfaces spécifiques; Agents d'activation.

Abstract

Activated carbons were prepared from bean husks using chemical impregnation with phosphoric acid at different percentages, X_p (100%, 150%, 200%), and sulfuric acid at 200%. They were then tested for the removal of metoprolol from water. Activated carbons activated with phosphoric acid achieved retention capacities of 107.5 mg/g, while those activated with sulfuric acid reached 90 mg/g. These values were significantly higher than the retention capacity of 2.98 mg/g observed for untreated bean husks. Activated carbons activated with phosphoric acid demonstrated the best metoprolol retention, which increased with the percentage of activation with phosphoric acid, X_p. This led to the study of operational parameters such as the adsorbent quantity, initial concentration, solution pH, ionic strength, and temperature. The characteristics of the adsorbent were analyzed, including p*H*_{pzc}, thermogravimetric analyses, infrared spectra, and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis. The results of batch metoprolol adsorption tests on phosphoric acid activated carbons showed that the optimal solid-liquid ratio was 2 g/L, with a maximum adsorption capacity of 107.5 mg of metoprolol per gram of activated carbon for a phosphoric acid activation percentage of 200%, corresponding to a retention efficiency of 98%. Kinetic data indicated relatively rapid metoprolol sorption onto phosphoric acid activated carbons, reaching equilibrium in 5 minutes for initial concentrations below 150 mg/l. The results suggested that the adsorption kinetics were well described by the pseudo-second-order model. Additionally, the adsorption data were best fitted by the Langmuir adsorption isotherm model and were also used to calculate thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy, and entropy variations.

Keywords: Adsorbent; Bean husk; Metoprolol; Activated carbon; Pharmaceutical pollutant; Adsorption capacity; Specific surfaces; Activation agents.

ملخص

تم تحضير فحم نشط من قشور الفول لاستعماله كمدمص و ذلك باضافة حمض الفسفوريك بنسب مختلفة (100 ٪، 150 ٪، 200 ٪) وأيضاً حمض الكبريتيك بنسبة 200 ٪. تم اختبار هذه العينات الفحمية لإزالة الميثوبرولول من الماء. بلغت قدرة الاحتجاز للفحم المنشط بحمض الفسفوريك 107.5 ملجم / جم، بينما بلغت قدرة الاحتجاز للفحم المنشط بحمض الكبريتيك 90 ملجم / جم. كانت هذه القيم أعلى بكثير من قدرة احتجاز قشور الفول غير المعالجة البالغة 2.98 ملجم / جم. أظهر الفحم النشط بحمض الفسفوريك أفضل قدرة احتجاز للميثوبرولول وزادت مع نسبة التنشيط بحمض الفسفوريك Xp، مما أدى إلى دراسة المعاملات التشغيلية مثل كمية الممتص، وتركيز البداية، ودرجة الحموضة في الحل، والقوة الأيونية، ودرجة الحرارة. تم تحليل خصائص الممتص بما في ذلك درجة الحموضة الحيوية (pHpzc)، والتحليل الحراري الوزني، والأطياف الأشعة تحت الحمراء، وتحليل بروناور-إميت-تيلر (BET). أظهرت نتائج اختبارات امتصاص الميثوبرولول على الفحم المنشط بحمض الفسفوريك أن النسبة المتلى للصلب إلى السائل كانت 2 جم / لتر، مع قدرة امتصاص قصوى تبلغ 107.5 ملجم من الميثوبرولول لكل جرام من الفحم المنشط لنسبة تنشيط حمض الفسفوريك 200 ٪، والتي تتوافق مع معدل احتجاز 98 ٪. أظهرت البيانات السينية امتصاص سريع نسبياً للميثوبرولول على الفحم المنشط بحمض الفسفوريك، حيث بلغ التوازن في غضون 5 دقائق لتراكيز بداية أقل من 150 ملجم / لتر. أشارت النتائج إلى أن سينية الامتصاص تم وصفها بشكل جيد من قبل نموذج الامتصاص الزائف من الدرجة الثانية. بالإضافة إلى ذلك، تم ضبط بيانات الامتصاص بشكل مثلى بواسطة نموذج الامتصاص لانجموير، مما سمح أيضاً بحساب المعاملات الديناميائية مثل الحرة غيبز، والانتروبييا، والإنتالبي .

كلمات مفتاحية: ممتزّ جذاب; قشور الفول; ميثوبرولول; كربون مُفَعَل; ملوّث دوائي; قدرة الامتصاص; سطوح معينة; وكلاء التنفيعل.

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La présence de plus en plus croissante de produits pharmaceutiques dans l'environnement, en particulier dans les eaux usées, est devenue un problème majeur de santé publique et de préservation de l'écosystème. Les produits pharmaceutiques tels que les médicaments sont des composés chimiques conçus pour traiter, prévenir ou diagnostiquer des maladies chez les humains et les animaux. Cependant une fois consommés, une partie de ces produits est excrétée dans les eaux usées, contribuant ainsi à la contamination de l'environnement aquatique [1].

Les eaux usées provenant des installations et centres de santé, des ménages et de l'industrie pharmaceutique contiennent une grande variété de médicaments, allant des analgésiques aux antibiotiques en passant par les hormones et les anticancéreux. Ces substances pharmaceutiques ne sont pas biodégradables et peuvent persister dans les écosystèmes aquatiques pendant de longues périodes, provoquant des effets indésirables sur la faune et la flore, ainsi que des risques potentiels pour la santé humaine, même à de faibles concentrations [2].

En effet la persistance croissante des produits pharmaceutiques dans les eaux usées représente une menace grave pour l'environnement et la santé publique. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées ne sont souvent pas suffisamment efficaces pour éliminer ces substances potentiellement dangereuses. Cependant, l'adsorption se présente comme une solution prometteuse en raison de sa capacité à capter et à éliminer efficacement les produits pharmaceutiques présents dans les eaux usées. Des études de recherche ont démontré l'efficacité de cette méthode qui offre des avantages significatifs par rapport aux autres techniques de traitement, surtout de par sa simplicité et son coût de mise œuvre relativement bas. L'utilisation de matériaux adsorbants diversifiés permet d'envisager des applications à grande échelle, offrant une solution durable et économiquement viable pour la décontamination des eaux usées pharmaceutiques. Investir dans la recherche sur l'adsorption et promouvoir son utilisation à grande échelle sont des actions très prometteuses pour faire face à cette problématique environnementale pressante. [3]

Parmi les nombreux médicaments, dont la présence dans les eaux usées issues des secteurs sanitaires et pharmaceutiques est préoccupante, le métoprolol objet de la présente

étude. C'est un bêtabloquant régulièrement utilisé pour traiter l'hypertension et les maladies cardiovasculaires, mais qui a suscité une attention particulière, de par sa grande persistance dans l'environnement et sa détection fréquente dans les sources d'eaux potables, qui en ont fait un sujet d'étude important, mettant en évidence et évaluant les risques associés à son utilisation chronique [4]. Le travail de la présente thèse s'est donc focalisé sur l'élimination de ce composé pharmaceutique par adsorption à partir des eaux usées. La performance de ce procédé est très liée à la nature de l'adsorbent utilisé d'où l'initiative d'élaborer un charbon actif à partir d'un déchet végétal, la gousse de fève, avec comme agents d'activation les acides phosphoriques et sulfuriques, testés à différents pourcentages, afin de déterminer leur capacité à adsorber sélectivement le métoprolol dans des conditions environnementales réalistes. Les effets des paramètres opératoires clés tels que la concentration initiale du médicament, le pH de la solution, la température et le temps de contact, sur la performance du procédé d'adsorption, ont été examinés afin d'optimiser les conditions d'adsorption du métoprolol sur l'adsorbant élaboré.

Par conséquent le manuscrit rapportant tout le travail de thèse réalisé comporte une introduction générale, suivie par quatre chapitres et clôturé par une conclusion générale. Ces parties sont sommairement décrites comme suit :

- Une introduction générale qui présente le thème abordé, les objectifs assignés ainsi que l'importance et l'intérêt de ce travail.
- Le chapitre I présente une synthèse bibliographique concernant la pollution générée par les polluants de nature organique et inorganique, d'une manière générale. Une attention particulière a été accordée à la pollution due aux composés pharmaceutiques, insistant particulièrement sur le cas du Métoprolol;
- Le chapitre II présente certains aspects théoriques fondamentaux pour toute de l'adsorption, tout en décrivant les différents types d'adsorption, de modèles cinétiques, de modèles d'isotherme et la thermodynamique liée au procédé d'adsorption ;
- Le chapitre III décrit les différentes étapes suivies dans le cadre du travail expérimental, focalisant sur les différentes méthodes d'analyses et de caractérisation utilisées ;
- Le chapitre V présente en détails tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion ;
- Une conclusion générale récapitule les résultats les plus importants auxquels cette étude a pu aboutir, insistant sur certains points pouvant être prises en considération dans de futures perspectives du travail.

CHAPITRE 1

Revue bibliographique

CHAPITRE 1

Revue bibliographique

1.1 Introduction

Les eaux usées industrielles et urbaines sont des types d'eaux résiduaire qui résultent principalement des activités humaines, telles que les processus industriels, les ménages, les commerces, les institutions, etc. Elles sont souvent des mélanges complexes de substances chimiques organiques et inorganiques, de micro-organismes, de contaminants, etc. La gestion et le traitement appropriés de ces eaux usées industrielles et urbaines sont essentiels pour minimiser leur impact sur l'environnement et ainsi protéger les vies humaines et animales, les sols, les nappes souterraines, etc. Par conséquent les systèmes de traitement des eaux usées sont conçus pour impérativement éliminer ou réduire les concentrations de ces substances dangereuses avant leur rejet, pour éventuellement permettre leur réutilisation, une fois traitées. [5]

En générale, la pollution la plus courante est générée par des composés inorganiques ou organiques. Par conséquent il est peut être utile de considérer une description de ces polluants.

En effet un composé organique est une substance chimique renfermant du carbone et de l'hydrogène, en combinaison avec d'autres éléments tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, etc. Ces composés sont généralement d'origine biologique ou dérivés de matières organiques. Les composés organiques présentent une grande diversité de structures et de fonctions et sont essentiels à la vie. Ils jouent un rôle clé dans de nombreux processus biologiques, tels que le métabolisme, la respiration, la croissance des organismes, etc. [6]. Par contre un composé inorganique est une substance chimique qui ne contient pas de carbone dans sa structure moléculaire. Ces composés sont généralement d'origine minérale ou métallique et peuvent être solides, liquides ou gazeux. Les composés inorganiques jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus géochimiques et peuvent être présents dans les minéraux, les roches, les sédiments, les sols, les eaux souterraines, etc. Certains composés inorganiques sont également utilisés dans de nombreuses applications industrielles et technologiques. [6]

Par conséquent les composés de nature organique ou inorganique sont d'une grande importance et impliqués dans pratiquement tous les procédés industriels et un grand nombre d'activités urbaines d'où leur présence dans les rejets issus de ces secteurs. Il est

donc bien nécessaire de connaître les sources de ces espèces organiques ou organiques polluantes les plus courantes et dont certaines sont montrées dans la section juste ci-dessous.

1.2 Différentes sources des polluants organiques et inorganiques dans l'environnement

Un grand nombre de différentes industries sont des sources potentielles de pollution et contribuent d'une manière importante à la pollution des eaux usées par le biais de rejets de polluants organiques et/ou inorganiques. Des exemples d'industries et zones urbaines génératrices de différents types de polluants, peuvent être cités comme suit :

- **Industries chimiques** : divers polluants organiques et inorganiques, tels que les solvants organiques volatiles (SOV), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux lourds, les composés organochlorés, les produits chimiques de synthèse, les sous-produits de réaction, etc., peuvent être générés, avec pour la majorité, des conséquences assez néfastes envers les eaux, les sols et même l'atmosphère.
- **Industrie pharmaceutique** : est caractérisée par la génération de polluants organiques sous forme de produits chimiques de synthèse, résidus de médicaments, solvants, et produits chimiques utilisés dans les procédés de fabrication, etc. Les polluants inorganiques peuvent inclure des métaux lourds utilisés comme catalyseurs ou présents dans les déchets générés par la production pharmaceutique. D'une manière générale les interactions des produits pharmaceutiques vis-à-vis de l'environnement par le biais de différents procédés font de l'industrie pharmaceutique un secteur qui a un facteur environnemental (quantité de déchets/quantités de produits) parmi les plus élevés, d'où la génération d'une pollution importante.
- **Industrie agroalimentaire** : elle contribue d'une manière importante à la pollution des eaux usées par le biais de polluants organiques tels que les résidus de pesticides, les sous-produits de transformation des aliments, les matières organiques provenant des déchets alimentaires, etc. Des polluants inorganiques peuvent aussi provenir de l'utilisation de produits chimiques agricoles, de l'épandage de fumier animal et de certains rejets d'eaux usées industrielles.
- **Industrie métallurgique** : ce secteur génère des polluants inorganiques tels que les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, etc.) provenant de l'utilisation de

matières premières contenant des impuretés et de certains procédés tels que la fusion, la galvanisation, le traitement des déchets, etc.

- **Industrie textile** : elle génère des polluants organiques tels que les colorants, les produits chimiques utilisés dans les procédés de teinture et de finition, ainsi que les produits chimiques de traitement des fibres. Pour les polluants inorganiques, ils peuvent provenir des procédés de teinture, de blanchiment et du traitement des tissus.
- **Industrie pétrolière et gazière** : elle est principalement source de polluants organiques tels que les hydrocarbures, les composés aromatiques, les produits chimiques utilisés dans les procédés de raffinage, les déchets d'exploitation pétrolière, etc. Les polluants inorganiques peuvent provenir des sels et des métaux présents dans les eaux de production et les déchets associés à l'extraction de pétrole et de gaz.
- **Zones urbaines** : Les zones urbaines peuvent être sources de divers polluants organiques et inorganiques en raison de différentes activités dans les secteurs de l'industrie, des transports, de l'utilisation domestique de certains produits chimiques spécifiques, etc. En effet les polluants organiques peuvent provenir des émissions de véhicules, des activités de construction, de l'utilisation de produits chimiques ménagers, etc. Les polluants inorganiques peuvent provenir de diverses sources, notamment les émissions industrielles, les déchets urbains, les rejets d'eaux usées, etc. Les concentrations de polluants peuvent être influencées par la densité de population, les infrastructures urbaines et les mesures de contrôle de la pollution mises en place. [7]

La liste des sources de pollution organique ou inorganique peut être plus exhaustive. Cependant à travers les exemples cités ci-dessus, il peut être constaté que les activités humaines, qu'elles soient industrielles, domestiques ou autres, constituent les principales sources de pollution les plus répandues d'où une nécessité permanente et soutenue d'identifier et d'explorer tout moyen pour atténuer l'impact négatif de cette pollution. Le présent travail s'inscrit dans cette perspective et serait utile de décrire et discuter les deux principales catégories de polluants : les polluants inorganiques, représentés par les métaux lourds, et les polluants organiques, pour lesquels nous prendrons les produits pharmaceutiques comme exemple illustratif.

1.3 La pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse généralement 5 g/cm³. Ils sont présents dans beaucoup de rejets liquides, surtout industriels et agricoles, et se retrouvent dans les différents composants (les eaux, les sols et l'atmosphère) de l'environnement à des concentrations allant de traces à des valeurs beaucoup plus importantes. [8]. Leur élimination est surtout justifiée du fait de leur impact négatif sur l'environnement dû à certaines de leurs propriétés qui induisent des effets très néfastes telles qu'une toxicité pouvant engendrer des conséquences très graves et même mortelles. L'autre problème caractérisant les métaux lourds est la facilité avec laquelle ils se propagent dans l'environnement dû à leur affinité par le biais d'implications dans un grand nombre de liaisons avec différents composés chimiques.

1.3.1 Origine des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Cependant, les activités industrielles et technologiques réduisent le temps de résidence des métaux dans les roches. Elles forment de nouveaux composés métalliques et introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossiles. Il est nécessaire de différencier la part résultant de la contamination d'origine humaine (anthropogène) de la part naturelle (géogène).

Généralement les métaux lourds sont issus de gisements qui sont le plus souvent des roches ou des sédiments océaniques. Ils sont présents sous forme d'oxydes et de silicates dans les roches desquelles ils se libèrent après érosion, diffusion et distribution dans différents milieux : eau, air, sol, océan, etc.

L'autre facteur de la distribution et diffusion des métaux est lié surtout à l'activité humaine qui agit d'une manière importante sur la répartition et la dispersion des métaux, leurs formes chimiques (ou spéciations) et leurs concentrations par le biais de certaines voies tels que les véhicules lourds ou légers, les cheminées domestiques ou industrielles, les réseaux d'assainissement, etc.

1.3.2 Les Sources des métaux

Généralement les sources sont de deux types : naturelles ou anthropiques. Ces dernières sont surtout liées aux activités humaines, comme mentionné ci-dessus. Brièvement les deux types de source sont décrits comme suit:

- **Les sources naturelles**

Parmi les importantes sources naturelles, sont celles engendrées par l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou des émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. [9]

- **Les sources anthropiques**

Les métaux provenant d'une source anthropique sont présents sous des formes chimiques assez réactives, entraînant de ce fait des risques plus importants que ceux des métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes. [10]

Les deux types de source décrits ci-dessus sont surtout différents de par la nature des facteurs qui les engendrent mais il faut noter que les métaux correspondants à chaque type ont tous un caractère commun lié à leur propriété essentielle qui est la toxicité. Cependant cette dernière peut varier d'un métal à l'autre comme décrit dans la section suivante.

1.3.3 Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent Certains métaux sont essentiels pour l'organisme mais à des concentrations tolérables, d'autres n'ont aucune fonction biologique.

Par conséquent la toxicité des métaux ne dépend pas seulement de la concentration tolérable, mais aussi de leur spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans l'environnement. En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement

des effets très néfastes sur les organismes vivants. Les métaux lourds sont au nombre de 41 mais les éléments les plus contrôlés, même sous forme de traces, sont: Arsenic, Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Nickel, Plomb, Sélénium, Zinc, etc. [11],[12]

1.3.4 Les méthodes d'élimination des polluants inorganiques

L'élimination des polluants inorganiques, particulièrement métalliques, peut être menée par différents moyens et méthodes, selon le type spécifique de polluant et son environnement. [13]. A titre d'exemple, les techniques d'élimination de certains métaux lourds sont montrées par le tableau 1.1

Il faut noter qu'un grand nombre de travaux sur l'élimination des métaux lourds comme polluants par le biais de différentes méthodes, sont rapportés et décrits dans la littérature. Cependant de par le fait que le présent travail focalise surtout sur l'adsorption comme méthode de dépollution, certains travaux concernant deux métaux lourds, le plomb et le zinc, sont montrés et discutés brièvement dans la section juste ci-dessous. Le choix de ces métaux a été essentiellement guidé par le potentiel de toxicité assez important. Par exemple le plomb est considéré comme toxique depuis très longtemps et a été la cause de plusieurs intoxications de nature hydrique.

Tableau 1.1 : Techniques courantes d'élimination des cations de métaux lourds

Polluant métallique	Technique de traitement
Arsenic	Coagulation
Mercure	Filtres à sable
Plomb	Filtration sur Charbon Actif
Zinc	Pré-chloration
Vanadium	Electrodialyse
Argent	Echangeurs d'ions
Nickel	Osmose inverse
Chrome III	Extraction par solvant
Chrome VI	Réduction chimique
Cadmium	Précipitation chimique
Cobalt	Méthodes d'adsorption

1.3.4.1 Élimination du plomb (Pb)

Le plomb (Pb) est parmi les métaux les plus dangereux qui polluent les eaux à travers le monde. Il est assez toxique pour les organismes vivants, d'où la nécessité de techniques d'élimination de cette espèce métallique. Plusieurs méthodes sont rapportées dans la littérature où l'adsorption qui est l'objet de ce présent travail, occupe une bonne place.

En effet une étude a été consacrée à l'élimination du plomb en utilisant comme adsorbant l'oxyde de graphène qui a été synthétisé par la méthode des hummers modifiés à l'aide de graphite provenant des déchets cellule sèche de batteries. [14]

La caractérisation de l'oxyde de graphène préparé a été réalisée par le biais d'analyses élémentaires telles que la microscopie électronique à balayage, plus précisément la Field emission scanning electron microscopy (FESEM), la microscopie électronique en transmission (MET), La diffraction des rayons X (XRD), BET, Raman, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), etc. Ceci a permis de confirmer une préparation réussie d'un oxyde de graphène assez poreux à partir d'une tige en graphite de la batterie des cellules sèches. Des expériences ont été réalisées pour étudier les effets du pH, temps de contact, et la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du plomb sur le dioxyde de graphène et aussi pour déterminer les conditions d'adsorption optimales. Les résultats obtenus ont montré une élimination de 98.87% de Pb (10 ppm) en un temps relativement court de 20 min, à pH = 4 et pour une dose d'adsorbant de 0.25 g L⁻¹. Les groupements oxygénés à la surface de l'oxyde de graphène ont joué un rôle crucial dans l'adsorption de Pb. Les résultats expérimentaux ont été testés sur différents modèles d'isotherme et de cinétique d'adsorption. Le procédé d'adsorption a suivi une cinétique de pseudo-deuxième ordre, une isotherme de Langmuir à température entre 20 et 30°C et une autre de Freundlich à une température supérieure à 40°C. Les capacités d'adsorption maximales ont été de 55.80, 54.03 et 51.83 mg g⁻¹ à 20, 30 et 40°C, respectivement. L'étude thermodynamique a indiqué que l'adsorption a été exothermique et spontanée entre 20 et 40°C, confirmant la faisabilité du procédé d'adsorption.

A travers cette étude, il peut être conclu que l'adsorption peut être considérée comme une technique simple tout en étant efficace dans la décontamination des eaux chargées de métaux lourds tel que le plomb. [15]

1.3.4.2 Elimination de zinc (Zn)

Cette étude a visé l'élimination du zinc de systèmes aqueux par adsorption tout en identifiant des adsorbants naturels de nature végétale, disponibles en abondance et n'ayant aucun coût, en les testant dans le traitement des eaux usées industrielles.

En effet des échantillons de déchets végétaux de cône de pin ont été utilisés pour tester leur efficacité pour l'élimination de métaux lourds et d'autres polluants. Un carbone activé a été élaboré à partir de cônes de pin turc et a été testé comme adsorbant pour l'élimination des ions de zinc et d'autres polluants industriels présents dans des eaux usées. L'optimisation des paramètres opératoires tels que le pH, le temps d'équilibre, le dosage adsorbant, la température et la vitesse de mélange, a été considérée. Les modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich et Elovich ont été testés par rapport aux résultats expérimentaux obtenus. Cependant le modèle d'isotherme de Langmuir a fourni le meilleur ajustement aux données d'équilibre avec une capacité d'adsorption maximale de zinc de 20 mg / l. L'adsorption de Zn(II) était maximale à pH 7. Par conséquent les pommes de pin turques sont donc une source potentielle de charbon actif.

A travers ces deux exemples, l'importance de l'adsorption dans l'élimination des métaux lourds comme polluants, peut être constatée. Ceci est un facteur très encourageant pour l'identification et le test de matériaux solides naturels comme adsorbants et est aussi le principal objectif de la présente étude, mais par rapport à l'élimination plutôt de polluants organiques. [16],[17]

1.4 Polluants par les produits pharmaceutiques

Un très grand nombre de substances chimiques d'origine organique sont de potentiels polluants des eaux qu'elles soient les eaux naturelles, les eaux de surface (rivières, lacs, océans, etc.), les eaux souterraines, les eaux usées domestiques et industrielles, etc. Ces substances sont généralement issues d'activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie, des produits de consommation, des processus biologiques, etc. A titre d'exemples les polluants organiques peuvent inclure des composés tels que les pesticides, les hydrocarbures, les solvants, les plastifiants, les dioxines, les PCB (polychlorobiphényles), les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) et les produits pharmaceutiques.

Les produits pharmaceutiques sont largement présents dans l'environnement en raison de leur résistance à l'élimination par les procédés connus ayant lieu dans les stations d'épuration conventionnelles, tout en étant caractérisés par une toxicité élevée. Cette contamination est la source de défis importants en matière de gestion des ressources hydriques, d'où les recherches menées pour développer des méthodes de traitement avancées afin de remédier à cette problématique. Ces nouvelles approches visent à éliminer d'une manière efficace les produits pharmaceutiques des eaux de surface et des eaux usées, afin de réduire leur impact sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. [18]

1.4.1 Origine des produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques proviennent principalement d'une synthèse typiquement, chimique ou biochimique. Soit ils peuvent être générés à partir de l'extraction de matières actives à partir de certaines plantes dites médicinales ou d'organismes vivants, ou ils peuvent être d'origine minérale.

Avant d'atteindre le stade de commercialisation, les médicaments doivent avoir leurs molécules analysées et soumises à plusieurs essais appliqués sur des animaux d'expériences ou d'hommes volontaires afin de déterminer leurs propriétés physicochimiques, leur efficacité, leur toxicité et leur pharmacocinétique, allant de leur introduction dans l'organisme jusqu'à leur élimination. [19]

Les rejets de produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration municipales, même à de faibles concentrations, ont un effet néfaste sur le processus de biodégradation des matières organiques. Parmi ces produits sont les drogues d'abus, les métaux lourds, les produits pharmaceutiques, les chloroalcanes, les pesticides polaires, les retardateurs de flamme bromés, les détergents et les métabolites de dégradation. [20]. En raison de leur production et consommation élevées, ces produits polluent les surfaces d'eaux environnantes. Les principales sources de contamination proviennent des effluents industriels, des habitations, des commerces, des hôpitaux, de l'élevage et des zones agricoles. La Figure 1 illustre comment tous les résidus provenant de différentes sources de pollution finissent par contaminer les surfaces d'eau telles que les lacs, les rivières, les océans, ainsi que les sources d'eau potable avant de terminer dans la station d'épuration des eaux usées STEP(WWTP).

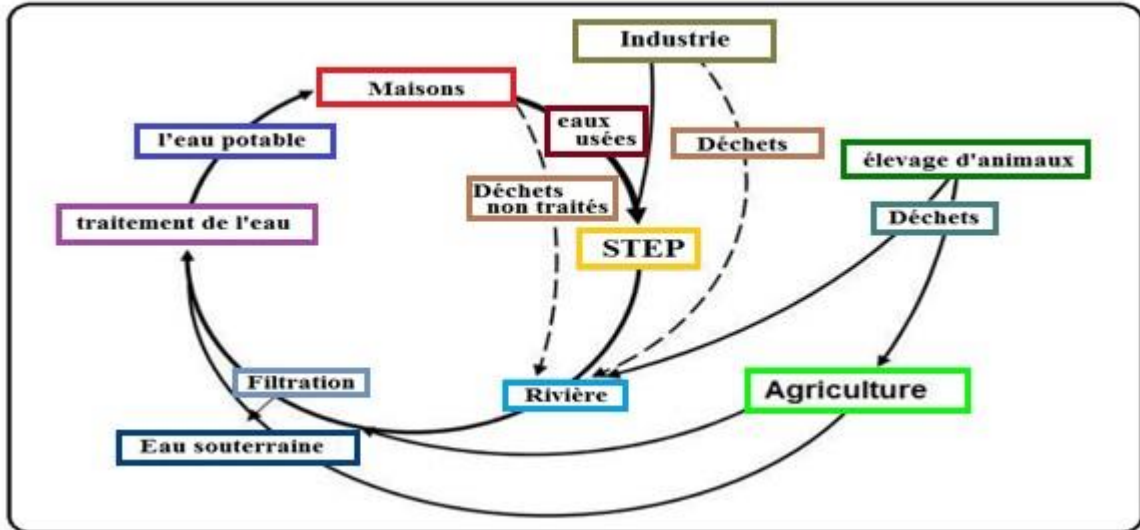


Figure 1.1 : Cycle de l'eau. Principales sources de pollution de l'eau

1.4.2 Contamination de l'eau par les produits pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques sont des composés chimiques synthétiques ou naturels utilisés pour le diagnostic, le traitement ou la prévention des maladies humaines et animales. [19]. Ces produits sont généralement des molécules de grande taille, présentant des propriétés chimiques complexes, une structure variée, des fonctions diverses et une dépendance du pH élevée. Par conséquent ils peuvent exister sous forme neutre, chargée négativement, chargée positivement ou sous forme de zwitterions, ce qui rend leur compréhension plus complexe par rapport à d'autres contaminants. Le tableau 1 montre quelques produits pharmaceutiques assez courants tels que les antibiotiques, les analgésiques, les anti-inflammatoires, les bêta-bloquants, les agents cytostatiques, les hormones stéroïdes, les régulateurs des lipides, etc. [20]

Tableau 1.2 : Produits pharmaceutiques courants dans l'environnement. [20]

Antibiotiques	Pénicillines Tétracyclines Triméthoprim Sulfaméthoxazole Erythromycines
Analgésiques	Aspirine Diclofenac Ibuprofène Paracétamol
Anti-inflammatoires	Naproxène Phénazone
Hormones et Stéroïdes	Estradiol Dietiltilbestrol
Agents Cytostatiques	Ciflofosamide Ifosfamide
Diurétiques	Furosémide
Antiseptiques	Carbamazépine
Sédatifs	Diazépan
Régulateurs Lipidiques	Benzyfibrate Phénofibrate Acide Clofibrique
B-Bloqueur	Aténolol Propranolol Métoprolol

1.4.3 La Toxicité des produits pharmaceutiques

La toxicité est définie comme étant la capacité d'une substance à produire des effets nocifs chez un organisme vivant, qui sont généralement liés à la dose, à la voie d'absorption et même aux durées de la prise ou de la mise en contact avec cette source de pollution qui reste toujours étrangère au corps de l'individu. [21]

Comme toute substance chimique, les produits pharmaceutiques peuvent être des agents de toxicité, de maladies chroniques et même de décès. Donc, selon les conséquences provenant des médicaments, on distingue :

- **La toxicité aiguë** : qui est le résultat de la prise d'une grande quantité de produit en une seule ou plusieurs fois très rapprochées. Les signes cliniques de ce type de toxicité se manifestent rapidement après l'ingestion de la substance toxique ;

- **La toxicité chronique** : dans ce cas elle est normalisée et les doses prises par le consommateur plusieurs fois sont non létales, puisqu'elles ne dépassent pas le seuil admissible.
- **la toxicité subaiguë** : contrairement au premier type, la toxicité subaiguë permet d'identifier et de prévoir les organes cibles par la matière nocive sur lesquels elle agit. [22]

1.4.4 Les résidus des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les produits pharmaceutiques utilisés ou même expirés sont évacués dans l'environnement. Ils apparaissent beaucoup plus dans l'environnement sous forme de résidus dont la provenance est les hôpitaux, les habitations domestiques et les usines. L'homme reste toujours l'unique responsable de leur présence dans l'environnement, en tant qu'utilisateur, fabricant et distributeur. [23]

1.4.5 Dégradation des médicaments dans l'environnement

La biodégradation des produits pharmaceutiques intervenant dans le milieu naturel s'exerce de manière plus faible que celle qui a lieu dans les STEP. Il est aussi noté que la biodégradation dans les eaux de rivière est plus importante que celle appliquée sur certaines molécules comme le kétoprofène, le propranolol, le gemfibrozil et l'ibuprofène. [24]

La dégradation de ces polluants organiques se fait par une action photochimique directe ou indirecte, naturelle ou artificielle sur la substance à dégrader. Les réactions de photodégradation par photolyse interviennent dans les phénomènes de biodégradation de manière significative pour des composés persistants comme le naproxène et le Diclofenac [25] produisant des sous-produits qui peuvent être plus toxiques que la molécule mère. De nombreuses approches ont été réalisées afin de vérifier ce dernier processus d'élimination des résidus de ces produits. A titre d'exemple [26] ont étudié la photo-dégradation et la défloration de la fluoxétine. Selon [27], la carbamazépine semble être faiblement dégradée, dans le milieu naturel. [28]

1.4.6 Les bêtabloquants

Les β -bloquants sont une classe de médicaments largement utilisés pour traiter les troubles cardiovasculaires, y compris les rythmes cardiaques anormaux, l'hypertension artérielle et l'angine de poitrine. La prévalence des β -bloquants a suscité une inquiétude généralisée quant à leur toxicité chronique potentielle sur les organismes aquatiques, soulignant la nécessité d'études approfondies sur leur distribution environnementale, leur devenir et leur toxicité. [29]

1.4.6a Les bêtabloquants dans l'environnement

De nombreuses études de toxicité ont indiqué à court terme à court terme que Les β -bloquants à faible concentration n'ont pas d'effet toxique aigu sur les organismes aquatiques, mais leur rejet constant et l'exposition au biote aquatique peuvent avoir des effets à long terme effets chroniques

La toxicité des β -bloquant et leur transformation dans les milieux aquatiques ont permis de détecter douze β -bloquant dans diverses matrices environnementales, présentant des variations temporelles et spatiales importantes. Les β -bloquants peuvent être réduits de 0 à 99 % dans les usines de traitement des eaux usées, où les processus secondaires contribuent à la grande partie de l'élimination. Les procédés d'oxydation avancés tels que la photocatalyse et la combinaison UV/persulfate peuvent transformer les β -bloquants plus rapidement et plus complète que les procédés conventionnels de traitement des eaux usées. Cependant les produits de transformation pourraient être plus toxiques que les composés parents. Des études futures sur des méthodes de détection améliorées, des techniques d'élimination plus efficaces et plus rentables et des évaluations de toxicité plus précises sont nécessaires pour donner la priorité aux bêta-bloquants pour la surveillance et le contrôle de l'environnement. [30]

1.4.6b Le Métoprolol

Le métoprolol, un bêtabloquant et un des médicaments antihypertenseurs les plus couramment utilisés, en cardiologie pour bloquer l'action des médiateurs du système adrénergique tels que l'adrénaline. Commercialisé sous plusieurs noms dont Lopressor et Bétaloc, il est disponible sous forme de sel de tartrate ou de succinate. [31]. Ce médicament est utilisé pour le traitement des maladies cardiovasculaires et troubles. [32].

Le temps de demi-vie est de 3 à 7 heures, dépendant de l'individu et sa biodisponibilité est d'environ 40 à 50 %. Il est éliminé de manière hépatique par les cytochromes P450 2D6 (très forte affinité) et 2C19 (faible affinité). [31]. Des effets délétères sur les poissons, les invertébrés et les algues vertes ont été signalés [33,34] par La directive européenne 93/67EEC qui à classé le métoprolol comme nocif ($10 < EC50 < 100 \text{ mg l}^{-1}$) aux organismes aquatiques. Il est le plus souvent détecté dans les eaux de surface et de par sa faible biodégradabilité il est l'un des micropolluants les plus dominants dans les effluents des stations d'épuration.

1.4.6c Métabolisme et Enlèvement de Métoprolol

Le métoprolol est métabolisé par oxydation dans le foie essentiellement par l'isoenzyme CYP2D6. Si trois métabolites principaux ont été identifiés, aucun d'entre eux n'a d'effet bêtabloquant significatif. Généralement 95 % d'une dose orale se retrouvent dans les urines. Seulement 5 % de la dose sont excrétés intacts à travers les reins. Dans des cas isolés, ce chiffre peut atteindre 30 %. La demi-vie d'élimination du métoprolol est en moyenne de 3.5 heures (avec des extrêmes allant de 1 à 9 heures). La clairance totale est d'environ 1 litre/min. [35]

1.4.6.d L'hydrolyse de métoprolol dans l'eau

L'hydrolyse est une réaction chimique dans laquelle l'eau rompt des liaisons moléculaires. Il ne devrait pas être un processus important pour changer le métoprolol dans l'environnement, car cette substance ne contient pas de groupements fonctionnels qui s'hydrolysent dans les conditions ambiantes. L'hydrolyse du métoprolol a été étudiée par Maszkowska et al. [36] où bien qu'une légère dégradation ait été observée à pH 4, ce bêtabloquant est considéré comme stable dans l'eau avec pas plus de 6 % de dégradation observée. Cette stabilité permet à ce β -bloquant de s'accumuler dans le milieu aquatique. [36]

1.4.7 Travaux réalisés dans le but de L'enlèvement des bêtabloquants

L'une des méthodes les plus récentes de dégradation des b-bloquants est l'application de K_2FeVIO_4 utilisé dans l'oxydation avancée des eaux usées hospitalières réelles.

Des études ont montré une dégradation de plus de 90 % de l'ATE, du MET et du PRO. Cependant, au cours du processus, de nombreux sous-produits d'oxydation pharmaceutique se sont formés, tandis que la biodégradabilité du système n'a été augmentée que légèrement. [37]

La photocatalyse semble également être un outil efficace dans la dégradation des produits pharmaceutiques. L'élimination à 100 % du MET après 2 h d'irradiation a été obtenue grâce à un nouveau nano composite composé d'Ag–Bi₂–WO₆ et de graphène, [37] que les auteurs définissent comme un facteur de motivation pour le développement de nouveaux photocatalyseurs et leur utilisation dans le traitement des eaux usées.

- Des auteurs ont comparé l'efficacité de l'oxydation avancée pour éliminer les produits pharmaceutiques des eaux usées hospitalières. Dans le cas de l'aténolol, du bisoprolol, du métoprolol, du propranolol et du sotalol, la méthode d'élimination la plus efficace a été l'ozonation assistée par H₂O₂. Le processus a été poursuivi pendant plus de 15 minutes à des concentrations d'ozone de 450 mgO₃/l et 200 mg H₂O₂/l. A l'exception du bisoprolol (76% d'élimination), tous les b-bloquants ont été éliminés avec une efficacité de plus de 97%. [35]
- Osmín Avilés-García et Jaime Espino-Valencia ont dégradé le bêta-bloquant métoprolol dans leur étude en utilisant la photocatalyse et la photo-Fenton catalysée par du TiO₂ dopé. L'effet de deux principales variables a été élucidé : la teneur en dopant cationique (Fe ou Cu) et le type de dopage. Les catalyseurs ont été synthétisés par la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA) et leur performance a été comparée à celle du typique Degussa P25. Tous les matériaux synthétisés se sont révélés mésoporeux, avec une surface spécifique comprise entre 121 et 242 m²/g. Ils présentaient tous une phase d'anatase et des cristallites d'une taille comprise entre 6 et 10 nm. L'utilisation de la spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) a permis d'établir non seulement la présence de l'espèce Ti⁴⁺ attendue, mais aussi celle de l'espèce Ti³⁺. Les espèces Cu²⁺ et Fe³⁺ ont également été identifiées dans les catalyseurs dopés. Il a été constaté que l'ajout de Cuivre et de Fer diminuait la bande interdite énergétique du TiO₂ synthétisé, passant de 3.20 eV à 2.58 et 2.64 eV, respectivement. La teneur en Cuivre est directement corrélée à cet effet. En photocatalyse, le dopage du TiO₂ n'a pas eu d'effet sur le taux de dégradation du métoprolol. Cependant, ce dernier a été amélioré d'environ 60 % par rapport au Degussa P25 grâce au TiO₂ synthétisé. En

revanche, le processus de type photo-Fenton catalysé par le Cu-TiO₂ a montré la plus grande dégradation (élimination totale) et l'ampleur de minéralisation (90 %), étant plus rapide que le processus photocatalytique et le système UV-H₂O₂. Une autre différence entre les deux méthodes était la quantité et le type d'intermédiaires générés. Ces derniers ont été identifiés par LC-MS. La catalyse photo-Fenton catalysée par le Cu/TiO₂ peut être considérée comme un processus efficace avec un fort pouvoir d'oxydation dans la dégradation du métoprolol. [38]

- Dariush Naghipour¹ et Abdoliman Amouei ont travaillé sur l'élimination du MTP de solutions aqueuses en utilisant du charbon actif préparé à partir de pommes de pin. Les caractéristiques de l'adsorbant ont été déterminées à l'aide de techniques telles que la méthode BET et la microscopie électronique à balayage (MEB), et les paramètres déterminés sont le pH, temps de contact, les concentrations initiales de MTP, la dose d'adsorbant, la température, les isothermes d'adsorption et la cinétique ont été étudiés pour évaluer leur influence sur l'élimination du MTP.

L'efficacité d'élimination maximale du MTP (89.2 %) a été obtenue à un pH de 8.5, une dose d'adsorbant de 1.5 g, un temps de contact de 60 minutes et une concentration initiale de 50 mg/L. L'augmentation de la dose d'adsorbant a conduit à une augmentation de l'efficacité d'élimination, cependant, la capacité d'adsorption a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale. Les données expérimentales ont été mieux ajustées au modèle de Langmuir pour les isothermes d'adsorption et au modèle cinétique de pseudo-second ordre pour la cinétique d'adsorption.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du MTP par l'adsorbant était faisable, spontanée et endothermique. En conclusion, l'élimination du MTP par le charbon actif préparé à partir de pommes de pin s'est avérée efficace en termes de coût, d'efficacité et de méthode de fabrication. Le biochar de pommes de pin s'est révélé être un adsorbant approprié pour éliminer le métoprolol des solutions aqueuses, notamment dans le traitement des eaux usées pharmaceutiques contenant des composés bêta-bloquants. [39]

Les procédés d'adsorption sur charbon actif sont fréquemment identifiés comme les meilleures technologies disponibles pour l'élimination des polluants industriels tels que les pesticides, les médicaments, les solvants organiques chlorés et les hydrocarbures

combustibles de l'eau potable, Bien que couramment utilisés dans le traitement des eaux depuis les années 1930. [40]

En conclusion, à travers cette revue bibliographique, l'importance, la fiabilité et l'efficacité de l'adsorption comme technique d'élimination de polluants organiques et inorganiques, ont pu être constatés. Ceci a aussi été encouragé par la simplicité de l'adsorption et aussi par la possibilité d'identifier un grand nombre de biosorbents, présents dans la nature en abondance et ne représentant à priori aucun coût. Ceci a aussi motivé l'extension avec succès de cette technique à l'élimination de polluants spécifiques comme ceux issus des structures hospitalières, comme le métoprolol dont l'élimination à partir de solutions aqueuses est envisagée sur charbon actif préparé à base de gousse de fève.

CHAPITRE 2

ASPECTS THEORIQUES DE L'ADSORPTION

2.1 Définition du procédé d'adsorption

Le terme adsorption a été utilisé pour la première fois par Heinrich Kayser en 1881. [41]. Fondamentalement l'adsorption est un procédé basé sur du transfert de matière d'une phase fluide (gaz ou liquide) vers une phase solide. Elle concerne particulièrement la rétention sur une phase solide appelée adsorbant, des molécules ou atomes d'une substance appelée adsorbat en vue de son élimination, comme c'est le cas des polluants, qui est l'objectif sur lequel est basée la présente étude. En d'autres termes le procédé d'adsorption implique des forces intermoléculaires ou interatomiques connues comme étant des forces de van der Waals ou de Coulomb et qui sont caractérisées par de faibles intensités, surtout à l'interface fluide-solide, ce qui en fait un phénomène de surface. [42]. Similairement à tous les transferts de matière entre phases, le procédé d'adsorption est aussi caractérisé par un équilibre entre les phases fluides et solides. [43]

En effet le procédé d'adsorption peut aussi être défini comme une augmentation de la concentration d'un composant particulier à la surface ou à l'interface entre les deux phases fluide et solide. Cette variation de la concentration est essentiellement due au jeu de forces intermoléculaires ou interatomiques, mentionnées juste ci-dessus et qui créent inévitablement des tensions entre les espèces à la surface solide et les milieux fluide et solide. Pour un soluté 'i' la concentration à la surface Γ_i (mol/m²) est donnée par la relation de Gibbs suivante:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left[\frac{\delta \gamma}{\delta \ln a_i} \right]_{T,P} \quad (2.1)$$

Avec Γ_i (mol/m²) la concentration à la surface du soluté 'i', R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, γ la tension de surface ou inter facial (J/m²) et a_i l'activité de l'espèce i.

Le signe de Γ détermine le sens de l'adsorption où si $\Gamma > 0$ le soluté s'accumule sur la surface (adsorption positive) par contre si $\Gamma < 0$ la surface est appauvrie en soluté (adsorption négative ou désorption), comme montré par la figure suivante :

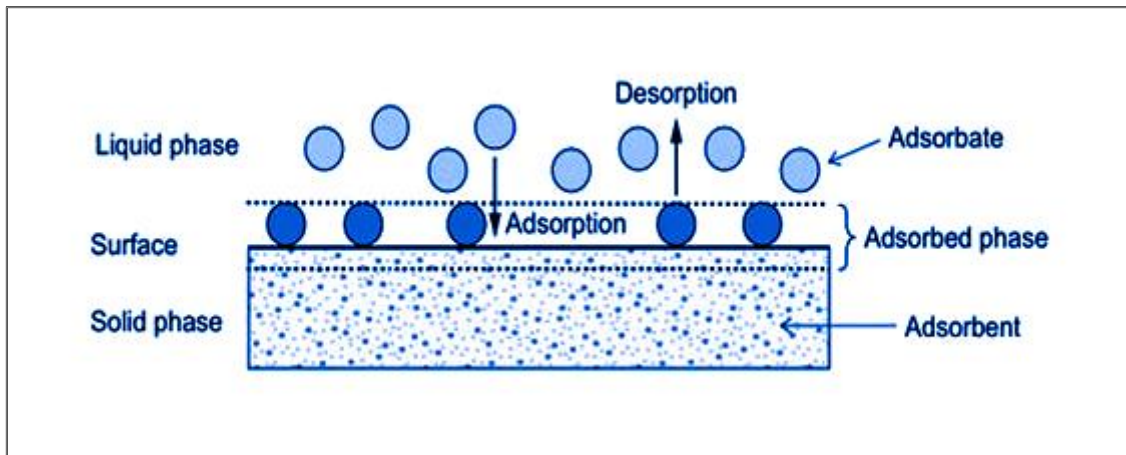


Figure 2.1 : Description du processus d'adsorption [44]

Cependant la quasi majorité des travaux sont plutôt concernés par l'adsorption positive, étant donné son importance dans beaucoup de processus de purification, de dépollution, etc. Par conséquent le présent travail est seulement concerné par l'adsorption positive d'où sa considération en détails dans ce chapitre.

2.2 Description du procédé d'adsorption

Comme mentionné ci-dessus, l'adsorption est un processus de surface qui fait intervenir des interactions entre molécules, groupements fonctionnels, ions, etc., par le biais de leurs atomes respectifs. Les forces matérialisant ces interactions peuvent être de nature physique et d'intensité faible ou modérée, donnant lieu à la physisorption. Par contre si les interactions sont réalisées par le biais de liaisons chimiques, c'est plutôt la chimisorption qui prévaut. Cette dernière est nettement plus énergétique que la physisorption. [45],[46]

Se référant à la figure 2.1 ci-dessus, trois paramètres doivent être pris en considération [47] :

- L'équilibre d'adsorption, lorsque le nombre de molécules arrivant à la surface solide est le même que le nombre de molécules qui s'en éloignent (désorption).
- La cinétique d'adsorption pour quantifier la vitesse du processus.
- La thermodynamique de l'adsorption pour étudier l'influence de l'énergie interfaciale du système à l'équilibre.

Ces trois facteurs sont la base des principaux modèles décrivant les différents aspects du procédé d'adsorption tels que les isothermes d'adsorption, les différents ordres cinétiques

et les propriétés thermodynamiques influençant la nature énergétique. Ces aspects sont rapportés et discutés en détails ci-dessous.

2.3 Facteurs influençant le procédé d'adsorption

Un grand nombre de facteurs ont montré une influence sur le procédé d'adsorption. Cependant les plus influents sont décrits comme suit:

- **Le type d'adsorbant:** un adsorbant performant doit montrer une sélectivité en terme de rétention des substances ciblées, des propriétés cinétiques et de transport favorables pour une adsorption assez rapide, une bonne stabilité point de vue chimique et thermique, des propriétés mécaniques pour éviter l'érosion et l'écrasement, une capacité de régénération importante, une abondance, un faible coût, etc. [46]

De nos jours, il existe des centaines de matériaux naturels présents en très grandes quantités et à priori n'ayant aucune utilité. Ceci est un des facteurs qui motive leur test et utilisation comme adsorbants, similairement à la présente étude. Cependant certains matériaux ont déjà montré leur capacité point de vue adsorbants et sont même considérés comme commerciaux. Les plus connus sont les zéolites, le gel de silice, le charbon actif et l'alumine en raison principalement d'une porosité importante et du rapport surface/volume qui leur permettent d'obtenir des pourcentages d'élimination assez élevés. [48]

- **Granulométrie de l'adsorbant :** l'adsorption est un procédé basé sur un transfert de matière. Par conséquent sa performance dépend de la surface de transfert qui est naturellement plus importante quand les particules solides sont de petites tailles. Cependant la diminution de taille induit des sections d'écoulement assez réduites pour le fluide, d'où les pertes de charges pouvant avoir lieu. [47]
- **Température :** généralement la fixation de molécules à la surface solide génère une quantité de chaleur, d'où la nature exothermique de l'adsorption. Par conséquent de par le principe de modération de Le Chatelier, le nombre de molécules adsorbées à l'équilibre augmente avec la diminution de la température, d'où une meilleure capacité de rétention de l'adsorbant. Ceci est similaire au cas des réactions chimiques exothermiques qui sont plus favorisées avec la baisse de température. Cependant il y a exception dans le cas d'une chimisorption où le

système montre plutôt une proportionnalité entre la température et la capacité de rétention. [47]

- **Concentration initiale** : Lorsque la concentration initiale augmente, La capacité d'absorption diminue de par la saturation des sites actifs de l'absorbant. Cela dépend de la nature du sorbant pour déterminer la concentration maximale pouvant être supportée. [49]

Ces quatre grandeurs ne sont pas indépendantes, mais sont liées. A titre d'exemple la surface spécifique peut être déduite des trois autres grandeurs. En pratique, la détermination de ces grandeurs est relative et selon la méthode de leur mesure, les relations correspondantes sont assez approximatives.

2.4 Types d'adsorption

Selon le type d'interactions entre le soluté et l'adsorbat, le processus d'adsorption peut être physique ou chimique. Il est souvent possible de différencier entre les deux types, mais, dans certains cas il est important d'examiner d'abord plusieurs critères pour tirer une conclusion. [50]

2.4.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Aucun échange d'électrons n'est observé entre l'adsorbant et l'adsorbat qui est maintenu à la surface par des forces physiques et non spécifiques de type Van der Waals et les liaisons hydrogène. Plusieurs couches peuvent être formées avec approximativement la même chaleur d'adsorption pour la physisorption de quelques kcal mol⁻¹. L'adsorption physique est un processus non spécifique et réversible.

2.4.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle implique une réaction de transfert et de partage d'électrons entre l'espèce à adsorber et l'adsorbant. La liaison de chimisorption résultante est généralement plus forte que celle dérivée de l'adsorption physique (dizaines de kcal mol⁻¹) et est par conséquent beaucoup plus forte et plus stable à haute température que la physisorption. En général, seule une seule couche moléculaire peut être adsorbée.

2.5 Les modèles de cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un point de vue cinétique peut conduire à une meilleure compréhension du mécanisme impliqué dans le processus de transfert du soluté de la solution vers le solide et de sa rétention. Cette dernière est quantifiée par le biais d'un taux d'adsorption et de la manière dont ce dernier contrôle le temps d'équilibre. Cependant le mécanisme général qui décrit la cinétique d'adsorption suit les étapes suivantes [47] :

- Transport de l'intérieur de la zone liquide vers le film liquide qui entoure la surface externe de l'adsorbant et où le transfert est généralement diffusif ou convectif;
- Transfert par diffusion à travers le film liquide vers la surface externe du solide;
- Diffusion du soluté à l'intérieur de l'adsorbant due à la présence de gradients de concentration;
- Adsorption caractérisée par deux types d'interactions: physiques ou chimiques, avec généralement la prédominance du premier type.

2.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé vers la fin du 19^{ème} siècle par Lagergren. Il est basé sur l'adsorption liquide-solide et il est considéré comme le modèle le plus utilisé pour les systèmes à forte concentration initiale d'adsorbat dans des solutions aqueuses. [51]. Il est exprimé comme suit:

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

Où q_t et q_e sont les quantités de soluté adsorbées par masse d'adsorbant (mg/g) à un temps t et à l'équilibre, respectivement, k_1 est la constante cinétique d'adsorption de premier ordre (min^{-1}). [52]

Alternativement l'équation (2.3) peut être réécrite comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.4)$$

L'équation (2.4) est celle d'une droite de pente $-k_1$ et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$ et donc elle permet de calculer ces deux paramètres à partir de données expérimentales.

2.5.2 Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle a été introduit au milieu des années 80 et avec le temps il est devenu le plus utilisé pour ajuster les données expérimentales de la cinétique d'adsorption. [52]. Il est

basé sur le mode de rétention du soluté et sa fixation à la surface solide qui peut assez rapide ou lente, selon le niveau énergétique des sites d'adsorption. Il suppose aussi que le processus est contrôlé par la chimisorption où l'élimination de l'adsorbat est due aux interactions physico-chimiques. Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

L'intégration de cette équation (2.5) donne l'équation finale décrivant une cinétique du pseudo-second ordre qui est exprimée comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.6)$$

Avec k_2 la constante cinétique d'adsorption (g/ mg min). [51],[52]

Le tracé de t/q_t en fonction de t donnera une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 q_e^2$, ce qui permettra la détermination de ces deux paramètres.

2.5.3 Équation d'Elovich [53]

L'équation d'Elovich exprime le taux d'hétérogénéité de la surface adsorbante. Il est généralement exprimé comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.7)$$

Où:

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) $t=0 = 1/(\alpha + \beta)$

β : constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

2.5.4 Modèle de diffusion intra-particules

Un modèle de diffusion intra-particule basé sur la théorie proposée par Weber et Morris a été testé pour identifier le mécanisme de diffusion. [54]. Il est exprimé comme suit:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (2.8)$$

avec C l'ordonnée à l'origine et k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$) la constante de vitesse de diffusion intra-particule qui peut être calculée à partir de la pente du tracé linéaire de q_t en fonction de $t^{1/2}$.

2.5.5 Modèle de Freundlich modifié

Ce modèle est présenté par l'équation suivante [52] :

$$\ln(q_t) = \ln(k_F C) + \frac{1}{m} \ln(t) \quad (2.9)$$

k_F est la constante du modèle de Freundlich modifié

2.6 Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbat est mis en contact avec un soluté, un équilibre thermodynamique apparaît entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de cette même molécule en phase liquide lorsque le système est à l'équilibre. L'allure de cette courbe donne des informations sur les mécanismes mis en jeu. Il existe plusieurs façons pour distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. Giles et al. (1974) en a répertorié 4 types dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide, comme montré par la figure 2.2 :

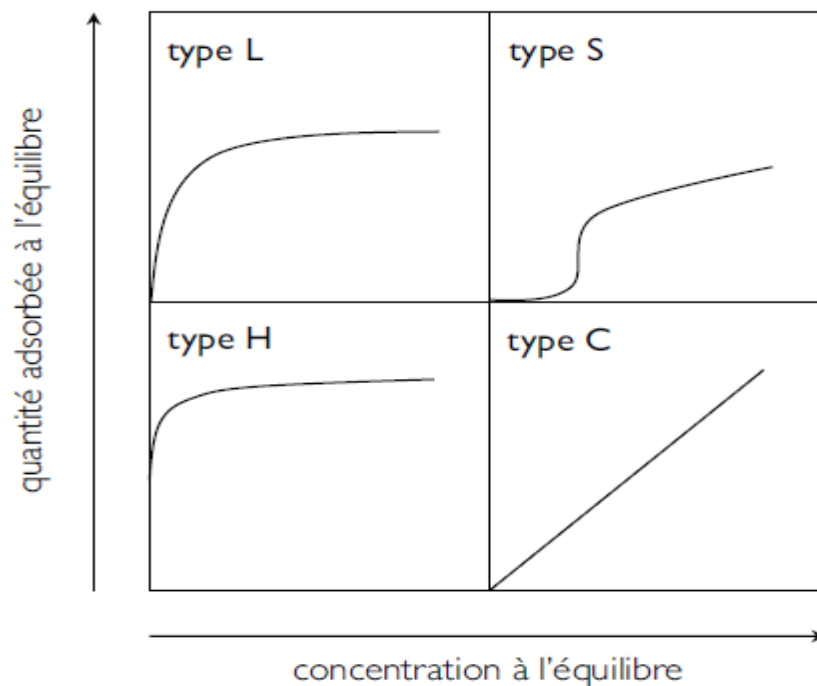


Figure 2.2. Différents types d'isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide [55]

- **Les courbes de type S** correspond à des solides dont la porosité est hétérogène et suggère une adsorption compétitive s'opérant avec des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant.
- **Les courbes de type L** est caractéristique d'adsorbants microporeux et reflète généralement dans le cas où l'adsorption est faible ;
- **Les courbes de type H** est un cas extrême des courbes de type L qui indique une très forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et qui a lieu lorsqu'il y a une chimisorption du soluté ;
- **Les courbes de type C**: sont sous forme de ligne droite et ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Il traduit un partage linéaire du soluté entre la phase solide et la phase liquide. [56],[57]

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme renseigne sur la texture poreuse du matériau. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types (figure 2.3), selon leur allure et la classification établie par l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée). [58]

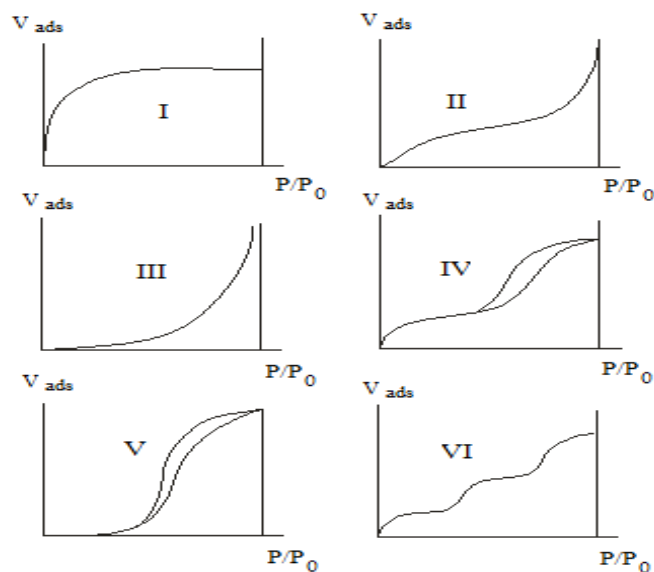


Figure 2.3: Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC [59].

- **Les isothermes de type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

- **Les isothermes de type II** correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- **Les isothermes de type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [60],[61]
- **Les isothermes de type V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- **Les isothermes de type VI** présentent des caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

2.7 Modélisation d'isotherme d'adsorption

2.7.1 Model d'adsorption de Langmuir

L'hypothèse de base de la théorie de Langmuir réside dans le fait que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques à l'intérieur de l'adsorbant et une fois une molécule occupe un site aucune adsorption supplémentaire ne peut y avoir lieu. Le modèle d'isotherme de Langmuir peut être décrit par l'expression suivante [48] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.10)$$

Avec q_m la capacité maximale de l'adsorption en monocouche (mol/ g), k_L la constante de Langmuir (l/ mol), q_e la capacité d'adsorption (mol g⁻¹) et C_e la concentration à l'équilibre (mol/ l).

L'équation de Langmuir peut être écrite sous sa forme linéaire comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2.11)$$

Le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e est une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L q_m$. Ce qui permettra de calculer les constantes de Langmuir K_L et q_m .

La faisabilité d'un procédé d'adsorption dont l'isotherme est décrite par le modèle de Langmuir peut être examinée par le biais d'un facteur de séparation R_L dont l'expression est comme suit :

$$R_L = \frac{1}{K_L + C_0} \quad (2.12)$$

Avec C_0 la concentration initiale du soluté en (mg l^{-1}) et K_L la constante de Langmuir.

En effet l'isotherme est irréversible si $R_L = 0$, favorable si $0 < R_L < 1$, linéaire si $R_L = 1$ ou défavorable pour $R_L > 1$. [62]

2.7.2 Modèle d'adsorption de Freundlich

Le modèle est basé sur une adsorption sur surface hétérogène. Il est particulièrement fiable pour le cas des faibles concentrations et est exprimé comme suit:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.13)$$

Avec q_e la concentration de sorption à l'équilibre du soluté par gramme d'adsorbant (mg/g), C_e la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l), K_f la constante d'adsorption de Freundlich ($(\text{mg/g}) (\text{l/mg})^{1/n}$) et n une constante liée à l'intensité d'adsorption. Les deux constantes dépendent de l'interaction soluté-adsorbant et de la température. Si le rapport $1/n < 1$ l'adsorption est favorable, alors que si $1/n > 1$ elle est défavorable. [62]

2.7.3 Modèle d'adsorption de Temkin [63]

Le modèle de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue d'une manière linéaire avec le recouvrement de la surface de l'adsorbant de par la diminution des interactions entre le soluté et la surface de l'adsorbant. Pour ce modèle l'adsorption est caractérisée par une répartition uniforme des énergies de liaison, jusqu'à l'énergie de liaison maximale. L'isotherme de Temkin peut être exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{RT \ln(K_T C_e)}{b_T} \quad (2.14)$$

Avec $RT/b_T = B$ (J/mol) la constante de Temkin liée à la chaleur de sorption alors que K_T (l/g) la constante de liaison à l'équilibre correspondant au maximum de l'énergie de liaison. R

(8.31 4 J/ mol K) la constante universelle des gaz parfaits et T (K) la température absolue de la solution.

2.7.4 Modèle d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R) [62]

Ce modèle est appliqué pour faire la distinction entre les adsorptions physique et chimique. Il est exprimé comme suit:

$$q_e = X'_m \exp(-K'\varepsilon^2) \quad (2.15)$$

Avec :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.16)$$

X'_m la quantité maximale adsorbée, appelée la capacité d'adsorption, K' une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$), ε l'énergie potentielle de surface, R la constante des gaz parfaits ($\text{kJ} / \text{mol K}$) et T la température absolue.

2.7.5 Modèle d'adsorption Elovich [64]

Ce modèle suppose que le nombre de sites d'adsorption augmentent de manière exponentielle avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches. Ceci est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (2.17)$$

avec q_m la capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg / g), q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre et K_e la constante d'équilibre d'Elovich ($1 / \text{mg}$).

2.7.6 Modèle d'adsorption BET (Brunauer, Emmett et Teller) [65]

Selon la théorie du modèle BET, l'adsorption n'a lieu que sur des zones spécifiques de la surface de l'échantillon (une par molécule), et ne s'arrête pas à la formation de la monocouche, mais les premières molécules de gaz adsorbées fournissent un site d'adsorption pour les molécules de gaz suivantes conduisant à l'adsorption multicouche. C'est-à-dire après la formation de la monocouche, le processus d'adsorption procède à la formation de multicouches, une couche après l'autre. Cette théorie considère également que les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes et que l'adsorption sur un site n'a aucun effet sur les sites voisins.

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé l'expression suivante, Equation BET.

$$\frac{P}{V(P^{\circ}-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P^{\circ}} \right) \quad (2.18)$$

Avec :

V le volume de gaz adsorbé à la pression P et à la température T ;

P° la pression de vapeur saturée;

V_m le volume de gaz pour la formation de monocouche

C une constante égale à $\exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right)$;

E_1 Chaleur d'adsorption de gaz dans la formation de monocouche

E_L Chaleur de liquéfaction du gaz

2.8 Thermodynamique de l'adsorption [66]

Le processus d'adsorption est influencé d'une manière importante par les paramètres thermodynamiques. La constante d'équilibre K_D du processus d'adsorption, exprimé en l/ g, peut être utilisée pour estimer ces paramètres thermodynamiques en raison de sa dépendance de la température. Les variations de l'énergie libre standard

ΔG° (kJ/mol), l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) et l'entropie ΔS° (kJ/K.mol) du processus d'adsorption ont été déterminées en utilisant les équations suivantes :

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.19)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (2.20)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (2.21)$$

Le graphe de Van't Hoff donnant $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ est une ligne droite, d'où le calcul de des paramètres ΔH° et ΔS° à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite.

CHAPITRE 3

PROCEDURE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction

Une approche prometteuse pour développer des supports de rétention économiques et efficaces pour les produits pharmaceutiques consiste à utiliser des cosses de fèves, un déchet agricole peu coûteux. Ces cosses sont activées en les traitant avec de l'acide orthophosphorique et de l'acide sulfurique, ce qui modifie leur structure et leur composition chimique pour augmenter leur surface spécifique et leur capacité d'adsorption. L'utilisation de ces deux acides est courante car ils permettent de créer des sites actifs et d'augmenter la porosité des cosses de fèves, favorisant ainsi une meilleure adsorption des produits pharmaceutiques. Cette approche présente plusieurs avantages, tels que l'utilisation d'un matériau abondant et peu coûteux, la valorisation des déchets agricoles et un fort potentiel d'efficacité d'adsorption pour les produits pharmaceutiques

3.2 Préparation des supports

3.2.1 Le précurseur

Pour la préparation de supports, nous commençons par vider les cosses de fèves, et les grains des gousses sont collectées (voir figure 2.1). Ensuite, les gousses subissent plusieurs cycles de lavage avec de l'eau courante pour éliminer les impuretés, les poussières adhérentes et les substances hydrosolubles. Ce processus de lavage est répété jusqu'à ce que l'eau de rinçage devienne suffisamment transparente. Les gousses sont ensuite soigneusement rincées à l'eau distillée et exposées au soleil pour être séchées. Une fois complètement sèches, les gousses (voir figure 2.2) sont réduites en poudre par broyage. Cette étape de broyage permet d'obtenir une consistance adaptée pour faciliter l'utilisation ultérieure des cosses de fèves dans le processus de rétention des produits pharmaceutiques.

Donc la préparation du précurseur à partir des gousses de fèves implique des étapes de lavage, de séchage et de broyage. Ces étapes sont essentielles pour obtenir un matériau de support propre, sec et de taille appropriée. Cette préparation méticuleuse garantit la qualité et l'efficacité des supports dans la rétention des produits pharmaceutiques, offrant ainsi une solution encourageante pour la création de supports moins coûteux et efficaces. [67]



Figure 3.1 :Cosse de fève



Figure 3.2 : Cosse de fève après séchage et broyage

3.2.2 Activation à l'acide orthophosphorique

Le processus d'activation à l'acide permet de transformer les cosses de fèves en un matériau de support activé efficace pour la rétention des produits pharmaceutiques. Les étapes de mélange, chauffage, séchage, lavage, broyage et stockage sont soigneusement réalisées pour obtenir un charbon de haute qualité avec des propriétés adsorbantes optimales.

Pour commencer, une masse de 40 g de poudre de gousses de fèves est mélangée avec 140 ml d'une solution aqueuse d'acide orthophosphorique dans un bécher. Le mélange est soigneusement agité pour former une barbotine homogène.les Différents rapports d'imprégnation qui sont utilisés : 20 %, 50 %, 100 %, 150 % et 200 % en poids d'acide par rapport à la masse du précurseur. [68]

Une fois le mélange préparé, il est chauffé à 80 °C avec une agitation continue pendant trois heures. Cette étape de chauffage permet d'activer les propriétés des gousses de fèves

en présence de l'acide ortho phosphorique et le mélange obtenue est séché dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toute l'humidité.

Après le séchage, le mélange est refroidi et placé dans un four à 450 °C pendant une heure. Cette étape de calcination favorise la formation d'un charbon à partir du précurseur, ce qui permet d'obtenir des propriétés adsorbantes souhaitées. Une fois la calcination terminée, le charbon résultant est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit neutre. Cela garantit l'élimination des résidus d'acide et autres impuretés.

Ensuite, le charbon est séché dans une étuve à 110 °C jusqu'à ce qu'il atteigne un poids constant, assurant ainsi l'élimination de l'humidité. Une fois sec, le charbon est broyé dans un mortier pour obtenir une granulométrie appropriée, puis stocké dans un dessiccateur fermé pour préserver ses propriétés adsorbantes. [69]

3.2.3 Activation à l'acide sulfurique

Pour réaliser l'activation à l'acide sulfurique, un échantillon de 40 g de gousses de fèves a été soigneusement mélangé avec 140 ml d'acide sulfurique concentré dans un bécher. Le mélange a été chauffé à 80 °C sous agitation continue pendant 2 heures. Cette étape de chauffage favorise l'activation des propriétés des gousses de fèves en présence de l'acide sulfurique.

Après l'agitation, le mélange a été transféré dans une étuve et maintenu à une température de 140 °C pendant 24 heures. Cette étape de séchage permet d'éliminer l'humidité résiduelle et de favoriser la formation d'un charbon à partir du précurseur.

Une fois refroidi à température ambiante, le charbon obtenu a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit neutre. Cela permet d'éliminer les résidus d'acide sulfurique et autres impuretés indésirables.

Ensuite, le charbon a été séché dans une étuve à 110 °C pendant 72 heures pour assurer un séchage complet et une stabilité du matériau. Après le séchage, le charbon a été broyé dans un mortier afin d'obtenir une granulométrie appropriée pour son utilisation ultérieure.

Enfin, pour les deux cas le charbon activé a été stocké dans un dessiccateur fermé pour préserver ses propriétés adsorbantes et assurer sa conservation à long terme. [70]

3.2.4 Tamisage du charbon

Dans le processus de production du charbon, une étape essentielle est le tamisage de la poudre de charbon. Cela se fait à l'aide d'un tamiseur spécifique, le modèle ANALYSENSIEB-RETSH-5657AANW, qui permet de séparer les particules en fonction de leur taille. L'objectif est d'obtenir des particules de diamètre inférieur à $63\mu\text{m}$, car cette taille spécifique est nécessaire pour la suite des opérations.

Une fois le tamisage effectué, les particules de charbon de petite taille sont stockées dans un dessiccateur. Ce dispositif permet de conserver les particules à l'abri de l'humidité, garantissant ainsi leur intégrité et qualité. L'élimination de l'humidité est particulièrement importante pour la caractérisation précise du charbon, car la présence d'humidité peut fausser les résultats des analyses.

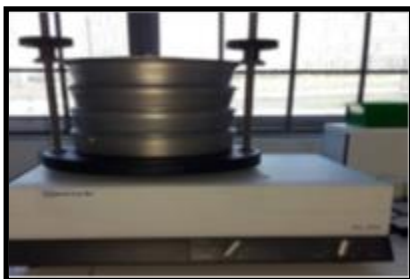


Figure 3.3 : Tamiseur

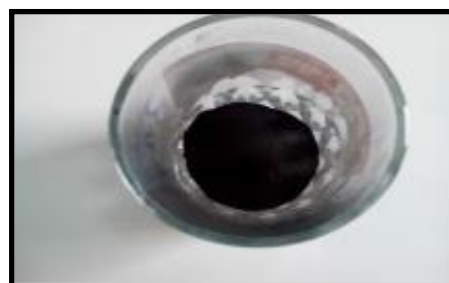


Figure 3.4: Charbon actif final

3.3 Technique de caractérisation des adsorbants

3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) du charbon actif

L'analyse thermogravimétrique (ATG) constitue une méthode précieuse pour évaluer l'évolution des propriétés physiques et chimiques du charbon actif en fonction de la température croissante. Dans cette étude, les charbons actifs ont été soumis à une analyse thermogravimétrique en utilisant une thermobalance STA449 F3 Jupiter ATG, avec une plage de température allant de 20 à 800 °C. La vitesse de chauffage choisie était de 20 °C par minute, et l'atmosphère pendant les mesures ATG était contrôlée en utilisant de l'azote. L'utilisation de l'azote comme gaz d'atmosphère inerte lors du balayage thermogravimétrique garantit des conditions où les charbons actifs ne se dégradent pas en raison de la présence d'oxygène. L'absence d'oxygène permet de préserver l'intégrité des échantillons et d'obtenir des mesures fiables. Pour chaque test ATG, une quantité précise de 29,20 mg d'échantillon broyé a été directement placée dans le creuset de l'appareil. Il

convient de noter que le creuset ATG a été soigneusement nettoyé avant chaque test et après chaque essai pour éviter toute contamination ou altération des résultats. [71]

Les données obtenues à partir des analyses ATG ont été soigneusement analysées et interprétées à chaque étape de l'expérience. Cette technique analytique s'est révélée extrêmement utile pour évaluer la stabilité thermique du charbon actif traité chimiquement. Elle permet d'obtenir des informations sur les variations de poids de l'échantillon en fonction de la température, ce qui aide à comprendre les processus de dégradation, de volatilisation ou de réactions chimiques se produisant dans le charbon actif à des températures spécifiques.



Figure 3.5 : Appareil thermogravimétrique STA449 F3 Jupiter (ATG)

3.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Depuis plus de soixante-dix ans, la spectroscopie infrarouge constitue une technique de pointe largement utilisée en laboratoire pour l'analyse des matériaux. Cette méthode permet d'obtenir un spectre infrarouge qui agit comme une empreinte digitale de l'échantillon, avec des pics d'absorption correspondant aux fréquences de vibrations des liaisons atomiques présentes dans le matériau. Chaque matériau possède une combinaison unique d'atomes, ce qui signifie qu'aucun composé ne produit exactement le même spectre infrarouge. Par conséquent, la spectroscopie infrarouge permet une identification positive (analyse qualitative) de chaque type de matériau. De plus, l'intensité des pics dans le spectre fournit une indication directe de la quantité de matière présente. [72]

Chapitre 3 Procédure expérimentale

Dans le cadre de cette étude, le spectrophotomètre utilisé était un JASCO FT/IR 4600. Ce dispositif a été utilisé pour obtenir l'empreinte digitale de l'échantillon grâce à la spectroscopie infrarouge. Avant l'analyse de chaque échantillon, la plate-forme d'échantillonnage et le talon du spectrophotomètre ont été soigneusement nettoyés afin d'éviter toute contamination croisée et de garantir la précision des mesures. Ensuite, une quantité précise de 10 à 15 mg d'échantillon broyé a été déposée sur la surface de la plaque d'ATR (Attenuated Total Reflectance). Une force appropriée a été appliquée sur l'échantillon afin de collecter le spectre infrarouge.

Une fois le spectre obtenu, l'échantillon a été retiré de la surface de la plaque et celui-ci a été nettoyé à nouveau pour préparer l'accessoire en vue de la collecte de spectres supplémentaires. Cette étape de nettoyage est essentielle pour éviter toute contamination résiduelle et assurer la validité des résultats obtenus.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique analytique puissante qui permet d'analyser les matériaux en fonction de leurs vibrations moléculaires. Le spectromètre FT/IR 4600 a permis de générer des spectres infrarouges uniques pour chaque échantillon, permettant ainsi une identification qualitative précise des composés. De plus, l'intensité des pics dans le spectre fournit des informations quantitatives sur la quantité de matière présente.



Figure 3.6 : Appareil Spectroscopie infrarouge JASCO FT/IR-4600

3.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument puissant qui permet de visualiser et d'analyser la surface des échantillons en utilisant un faisceau focalisé d'électrons. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec les atomes de l'échantillon, différents signaux sont produits, contenant des informations sur la topographie de surface et la composition chimique. Le balayage du faisceau d'électrons suit un motif de balayage tramé, et la position du faisceau est combinée avec l'intensité du signal détecté pour générer une image. [73]

Dans le cadre de cette étude, la morphologie de surface du charbon brut et activé a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage VEGA3 TESCAN. Pour préparer les échantillons, de la matière première séchée ou de la poudre de charbon a été étalée sur des talons en aluminium de 12 mm à l'aide de disques de carbone collants à double face. Ces échantillons préparés ont ensuite été placés dans une chambre d'échantillonnage sous vide, permettant ainsi l'observation à des conditions contrôlées.

Les images ont été acquises sous vide poussé en utilisant le détecteur d'électrons secondaire, qui permet une visualisation précise de la surface de l'échantillon. Le MEB VEGA3 TESCAN offre une résolution élevée, permettant une observation détaillée de la morphologie de surface du charbon brut et activé. Cette technique permet d'identifier les différences dans la structure, la texture et la porosité entre les échantillons, fournissant ainsi des informations essentielles sur les caractéristiques physiques du charbon.

En utilisant le microscope électronique à balayage, il est possible d'explorer la structure en trois dimensions des échantillons de charbon et d'observer les détails à une échelle microscopique. Cette analyse visuelle des échantillons permet de comprendre les variations dans la morphologie de surface et d'évaluer l'efficacité des processus d'activation sur la structure poreuse du charbon activé.



Figure 3.7 : Microscope électronique à balayage (MEB)

3.3.4 Analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET)

L'analyse BET offre des informations précieuses sur les propriétés de surface des matériaux solides, en particulier leur surface spécifique et leur distribution de tailles de pores. Ces caractéristiques jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, la séparation, l'adsorption et bien d'autres. La mesure précise de la surface spécifique permet d'évaluer l'activité et l'efficacité des matériaux dans diverses applications.

La méthode d'analyse BET, développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET), est une technique analytique largement utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques et les distributions de tailles de pores des matériaux solides. Cette méthode se base sur l'adsorption physique d'un gaz inerte, tel que l'azote, sur la surface d'un matériau solide, et la mesure de la quantité de gaz adsorbée à différentes pressions [74],[75]. L'analyse BET repose sur la construction d'un isotherme d'adsorption d'azote gazeux à une température proche de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée, et en particulier, l'élimination de l'eau adsorbée pour rendre les surfaces accessibles aux molécules d'azote. La surface spécifique est ensuite déterminée à partir d'un traitement analytique de l'isotherme d'adsorption obtenu expérimentalement.

Pour cette étude, l'instrument utilisé était un appareil Micromeritics modèle 2100E. La mesure a été effectuée à une température de 77 K sur un échantillon de 0,5 g de charbon actif préalablement dégazé sous vide à 250 °C pendant 24 heures, à différentes pressions. La procédure d'analyse implique la mise en place de l'échantillon dans une cellule

d'analyse spéciale, qui est ensuite placée dans l'appareil BET. L'azote gazeux est introduit progressivement à différentes pressions, permettant ainsi d'obtenir l'isotherme d'adsorption. Les données d'adsorption sont ensuite traitées mathématiquement pour déterminer la surface spécifique du matériau.



Figure 3.8 :Appareil QUANTACHROME (BET)

3.3.5 Point de zéro charge PZC (point of zéro charge)

La Figure 3 montre le caractère amphotère de la surface du BPPAC, ce qui signifie que sa charge varie en fonction du pH de la solution. Lorsque le pH est inférieur à 4, la surface du BPPAC est chargée positivement. Cela signifie que des groupes fonctionnels positifs sont présents sur la surface, ce qui entraîne une répulsion électrostatique des cations chargés positivement.

En revanche, lorsque le pH est supérieur à 4, la surface du BPPAC est chargée négativement. Cela s'explique par la présence de groupes fonctionnels négatifs sur la surface, qui attirent les cations chargés positivement.

Quant au BPSAC, le pH du Point de zéro charge (pHPZC) était mesuré à 0,82. Cela signifie que le pH à partir duquel la surface du BPSAC porte une charge nette équilibrée est de 0,82. À ce pH, la surface est principalement chargée négativement, ce qui indique la présence prédominante de groupes fonctionnels négatifs sur la surface du BPSAC.

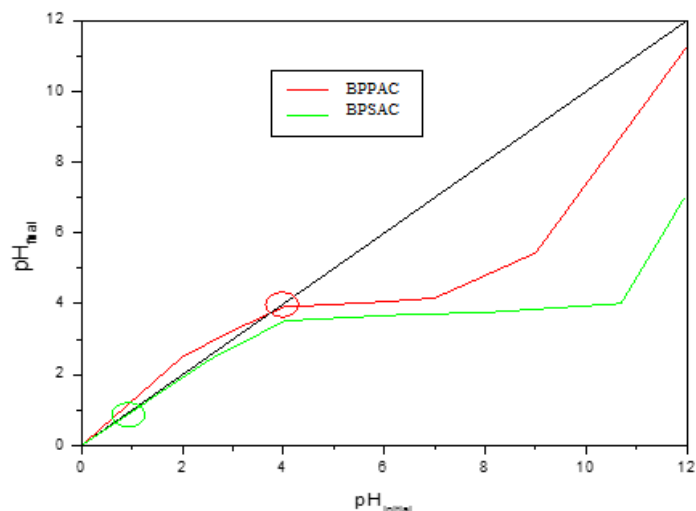


Figure 3.9 : Plot of pH_{zpc} of BPPAC and BPSAC

3.4 Le métoprolol

Le métoprolol (MTP), également connu sous le nom IUPAC de (1-[4-(2-méthoxyéthylphénoxy)]-3-(propan-2-ylamino)propan-2-ol), est un agent bloquant bêta-adrénergique largement utilisé dans le traitement de diverses maladies cardiovasculaires telles que l'hypertension artérielle, les arythmies et l'insuffisance cardiaque. [76],[77].

3.4.1 Propriétés chimiques du métoprolol

Sur le plan de la charge, le métoprolol est positivement chargé à pH neutre, et il présente une certaine hydrophilie modérée. [78,79]

Sa mobilité est augmentée en présence d'un tensioactif anionique.

En ce qui concerne sa solubilité, le métoprolol est soluble à raison de 50 g/L dans l'eau. [80]

Il convient de noter que le métoprolol présente une faible biodégradabilité, ce qui en fait l'un des micropolluants dominants dans les effluents des stations d'épuration et les eaux de surface, y compris dans l'eau potable. [76]

Des concentrations de métoprolol allant de 3 ng à 4,9 µg ont été signalées dans l'eau potable.

En comprenant ces propriétés chimiques du métoprolol, il est possible d'évaluer sa stabilité, sa réactivité et ses interactions avec d'autres substances, ce qui est important pour son utilisation et son étude dans différents domaines scientifiques et médicaux

Chapitre 3 Procédure expérimentale

Pour récapituler les propriétés chimiques du métoprolol, on va les organiser dans un tableau :

Tableau 3.1 propriétés chimiques du métoprolol [81],[82]

Propriété	Valeur
Formule chimique	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
Poids moléculaire	267,37 g/mol
Densité	194,9 g/mL
Demi-vie	3-4 heures
pKa	9,6
Solubilité dans l'eau	50 g/L
Concentration dans l'eau potable	3 ng à 4,9 µg

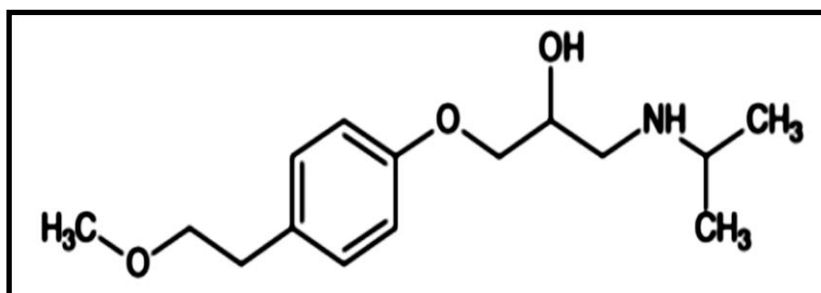


Figure 3.10 : Structure chimique de métoprolol [82]

3.4.2 Propriétés physiques du métoprolol

Le métoprolol est un composé chimique qui se présente sous forme de poudre blanche et qui est dépourvu d'odeur [83]. Il présente différentes propriétés physiques qui sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.2 : Propriétés physiques du métoprolol [80]

Propriétés physiques	Valeur
Densité (g/cm ³)	1.0
Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	16900
Pression de vapeur (mmHg)	0-2,88. 10 ⁻⁷
Point de fusion (°C)	116.15 - 120
Point d'ébullition (°C)	362,44 - 398,6
Constante de Henry (atm·m ³ /mol)	1.40. 10 ⁻¹³

- La densité du métoprolol est de 1.0 g/cm³, ce qui indique sa masse volumique relative par rapport à l'eau. Il est donc légèrement moins dense que l'eau.
- Le métoprolol est soluble dans l'eau, avec une solubilité de 16900 mg/L à 25°C. Cela signifie qu'il peut se dissoudre facilement dans l'eau à cette température.
- La pression de vapeur du métoprolol, qui mesure la tendance d'une substance à s'évaporer, se situe dans la plage de 0 à 2.88 × 10⁻⁷ mmHg. Cela suggère que le métoprolol a une faible volatilité à température ambiante.
- Le point de fusion du métoprolol est compris entre 116.15°C et 120°C. C'est la température à laquelle le composé solide se transforme en liquide lorsqu'il est chauffé.
- Le point d'ébullition du métoprolol se situe entre 362.44°C et 398.6°C. C'est la température à laquelle le composé liquide se transforme en gaz lorsqu'il est chauffé.
- La constante de Henry du métoprolol est de l'ordre de 1.4 × 10⁻¹³ atm·m³/mol. Cette constante est utilisée pour évaluer la solubilité d'une substance dans un milieu liquide en présence de gaz.

3.4.3 Préparation de la solution de métoprolol

Dans le cadre des différentes expériences d'adsorption, il est nécessaire de préparer une solution mère de métoprolol. Pour le faire, nous avons dissous 1 g de poudre de

Chapitre 3 Procédure expérimentale

métoprolol dans une fiole d'un litre contenant de l'eau distillée. Après avoir soigneusement homogénéisé le mélange, nous avons obtenu une solution de métoprolol avec une concentration de 1000 mg/L.

La préparation de la solution mère de métoprolol est une étape cruciale afin de garantir une concentration précise et homogène du composé. En dissolvant la poudre de métoprolol dans une quantité précise d'eau distillée, nous avons créé une solution mère contenant une quantité connue de métoprolol par unité de volume.

Cette solution mère de métoprolol servira de point de départ pour la réalisation des différentes expériences d'adsorption. À partir de cette solution, des dilutions appropriées seront effectuées afin d'obtenir les concentrations désirées pour chaque expérience spécifique. Il est essentiel de respecter les étapes de préparation et de mesure avec précision pour assurer la fiabilité des résultats obtenus lors des analyses ultérieures.

La concentration de la solution mère de 1000 mg/L de métoprolol a été choisie en fonction des objectifs de l'étude et des plages de concentrations pertinentes pour les tests d'adsorption. Cette concentration permettra d'évaluer de manière efficace l'adsorption du métoprolol sur les matériaux étudiés et d'analyser les interactions entre le composé et les surfaces de ces matériaux.

La préparation soignée de la solution mère de métoprolol constitue donc une étape fondamentale dans la mise en œuvre des expériences ultérieures visant à étudier l'adsorption de ce composé, en fournissant une source stable et reproductible de métoprolol pour les différentes analyses et évaluations à venir.

Une fois les solutions diluées préparées, nous avons procédé à l'analyse de ces solutions par spectrophotométrie UV/visible. Cette méthode d'analyse nous a permis de mesurer les absorbances relatives des solutions à différentes concentrations en utilisant une longueur d'onde spécifique (λ_{\max}) pour le métoprolol. Les absorbances obtenues ont été utilisées pour établir des courbes d'étalonnage et pour quantifier la concentration de métoprolol dans les échantillons analysés ultérieurement.

En utilisant cette méthode d'analyse, nous avons pu évaluer avec précision la concentration de métoprolol dans les solutions diluées, ce qui nous a permis de poursuivre nos études sur l'adsorption de ce composé et d'obtenir des résultats significatifs et fiables.

3.5 Principe de la spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV/visible est une technique couramment utilisée pour l'analyse quantitative des composés chimiques. Elle se base sur l'absorption de la lumière par les molécules dans la gamme des ultraviolets et du visible, et permet de déterminer la concentration d'un composé en fonction de l'intensité de l'absorbance mesurée, elle est basée sur l'absorption de rayonnement électromagnétique par les molécules dans la plage de longueurs d'onde allant de 190 à 800 nm. Cette plage est subdivisée en deux régions : l'ultraviolet (UV) qui va de 190 à 400 nm, et le visible qui va de 400 à 800 nm.

La spectroscopie UV-visible est particulièrement adaptée à l'analyse des composés contenant un groupement chromophore. Les chromophores sont des groupes fonctionnels présents dans les molécules, tels que des noyaux aromatiques ou des radicaux, qui sont responsables de l'absorption de la lumière dans le domaine UV-visible. [84]

Dans le cas des composés organiques, les transitions électroniques entre orbitales moléculaires spécifiques (chromophores) sont responsables de l'absorption de la lumière UV-visible. Lorsque la lumière passe à travers un échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les chromophores présents dans la molécule, ce qui génère un spectre d'absorption caractéristique.

Cette technique est largement utilisée en chimie, en biochimie et dans d'autres domaines scientifiques pour l'analyse qualitative et quantitative des composés. Elle offre une méthode rapide, non destructive et sensible pour étudier les interactions moléculaires, déterminer la concentration des espèces chimiques et évaluer la pureté des échantillons.

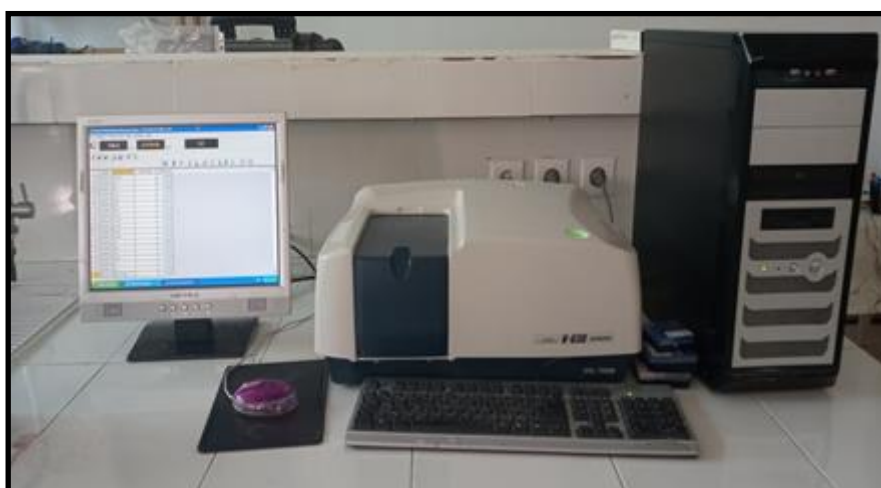


Figure 3.11 : Spectroscopie UV-visible (SHIMADZU UV -1800)

3.5.1 Détermination de la longueur d'onde maximale

Afin d'identifier les longueurs d'onde d'absorption spécifiques pour étudier les résultats des expériences, nous avons utilisé le spectromètre SHIMADZU UV-1800, assisté par un ordinateur, pour effectuer un balayage des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm. Nous avons utilisé une solution de métoprolol à une concentration de 200 mg/l préparée avec de l'eau distillée, et nous avons utilisé des cellules en quartz pour les mesures.

Le spectromètre a enregistré les densités optiques directement sur l'ordinateur pendant le balayage des longueurs d'onde. Nous avons observé un pic d'absorption significatif à une longueur d'onde de 222 nm, ce qui indique que c'est la longueur d'onde maximale d'absorption pour la solution de métoprolol.

Il convient de noter que la longueur d'onde maximale d'absorption peut varier en fonction de la nature du composé chimique et de ses interactions avec le solvant. C'est pourquoi il est essentiel de réaliser cette détermination spécifique pour chaque substance étudiée afin d'obtenir des résultats fiables et précis dans nos expériences.

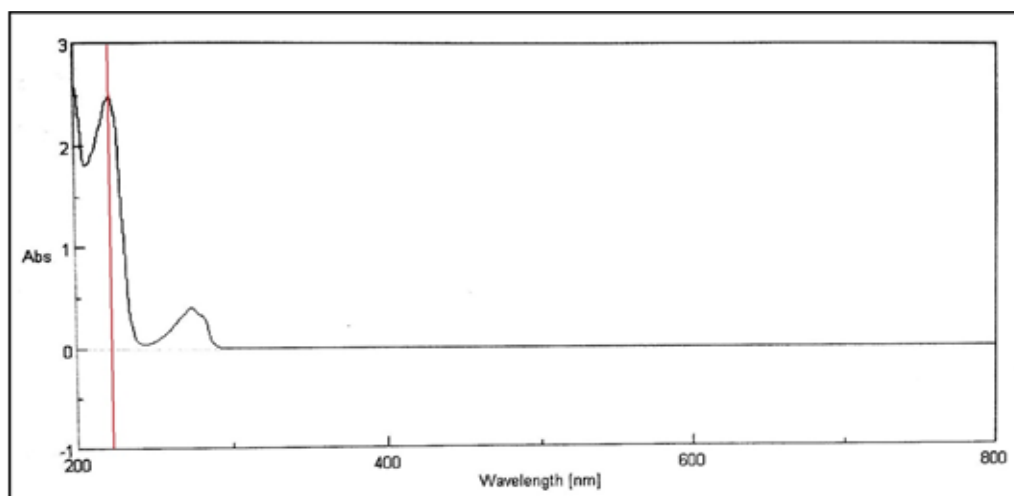


Figure 3.12 : Spectre UV- visible pour le métoprolol

3.5.2 Courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage du métoprolol, nous avons préparé une série de solutions à des concentrations variées, allant de 10 à 60 mg/l. Ces solutions ont été préparées en utilisant la solution mère de métoprolol et en diluant de manière appropriée avec de l'eau distillée. Le tableau suivant présente les concentrations d'étalonnage utilisées ainsi que les valeurs d'absorbance mesurées :

Tableau 3.3 : Concentrations d'étalonnage de la solution de métoprolol.

C (mg/l)	0	10	20	40	60
Abs	0	0,3	0,554	1.122	1.671

En utilisant le spectrophotomètre, nous avons mesuré l'absorbance de chaque solution à la longueur d'onde maximale d'absorption déterminée précédemment. En traçant les valeurs d'absorbance en fonction des concentrations, nous obtenons la courbe d'étalonnage du métoprolol.

La courbe d'étalonnage permet d'établir une relation linéaire entre l'absorbance mesurée et la concentration de métoprolol dans la solution. Cette relation nous permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'un échantillon en mesurant son absorbance et en se référant à la courbe d'étalonnage. Cela nous offre une méthode fiable et précise pour quantifier la concentration de métoprolol dans nos échantillons.

La figure 3.13 représente la courbe d'étalonnage obtenue à partir des mesures d'absorbance en fonction des concentrations de métoprolol.

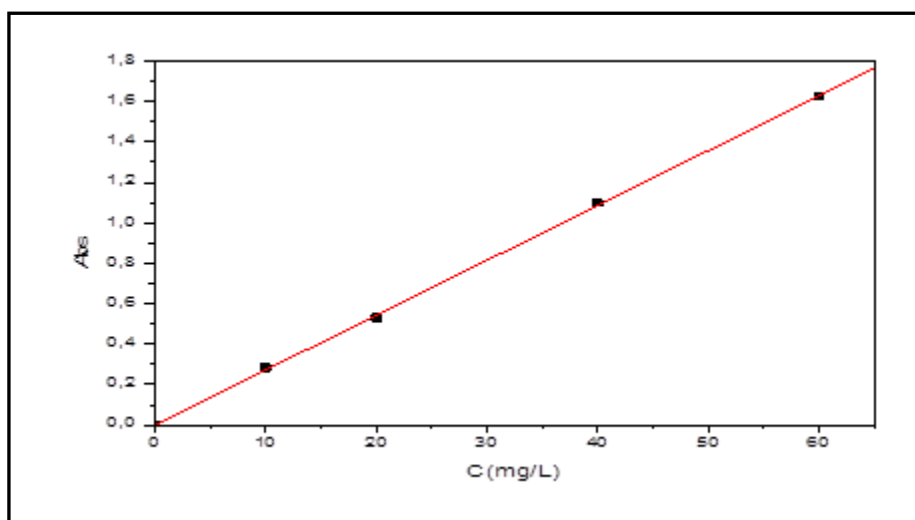


Figure 3.13 : la courbe d'étalonnage du métoprolol

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Caractérisation chimique et physique des supports

Dans ce chapitre on présente les résultats de la caractérisation des supports utilisés ainsi que l'évaluation de ses capacités d'adsorption vis-à-vis d'une molécule médicamenteuse « métoprolol », suivie par modélisation de la cinétique et d'isotherme d'adsorption.

4.1.1 Rendement de la production des charbons actifs et « burn-off »

Lorsqu'on soumet des matériaux lignocellulosiques à un traitement thermique pour les transformer en carbone, il se produit une décomposition des composants organiques présents. Cette décomposition libère les atomes d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) sous forme de divers gaz tels que la vapeur d'eau (H₂O), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), les aldéhydes. [85]

Lors de l'activation des précurseurs par l'acide phosphorique la réaction de production de charbon actif sera plus complète.

Le rendement d'activation des charbons actifs est défini comme étant le rapport du poids du charbon actif obtenu (W_1) au poids initial des gousses de fève sèches (W_0) :

$$\text{Rendement\%} = (W_1 / W_0) \times 100. \quad (4.1)$$

La perte en masse par les gousses de fève lorsqu'elles sont saturées par l'acide phosphorique et soumises au traitement thermique est appelée "burn-off".

$$\text{Burn-off \%} = [(Masse\ initial - Masse\ finale) / Masse\ initial] \times 100\% \quad (4.2)$$

D'après les résultats présentés sur le tableau 4.1, on remarque que les rendements d'activation des charbons actifs obtenus en utilisant de l'acide phosphorique BPPAC sont supérieurs à ceux obtenus par une simple carbonisation du même précurseur à la même température BP 15.12%. Cette différence de rendement indique que l'activation est le résultat d'une réaction entre l'acide phosphorique et le précurseur, ce qui réduit la perte de masse en matière volatile. [86]

Il est clair aussi que l'augmentation du rapport d'imprégnation (X_p) conduit à une augmentation du rendement de production de carbones de 31,78% à 39,50% , avec un profil presque linéaire, et en même temps le burn-off a été réduit (tableau 4.1). Cette diminution de la perte en masse globale peut être due à la réaction de l'acide phosphorique

avec les composants volatils présents dans les cosses de fève, les transformant en produits plus stables. [86]

Il a été prouvé que le rendement d'activation et le « burn-off » dépendent de la quantité de carbone ayant réagi en formant des liaisons avec des atomes de O et de H. [87, 88]

Tableau 4.1 : Rendement de production et perte de masse « Burn-off »

X _p %	20	50	100	150	200	BPC
R _p (%)	31,78	32,32	35,92	37,50	39,50	15,12
Burn-off %	68,22	67,66	64,07	62,51	60,50	84,88

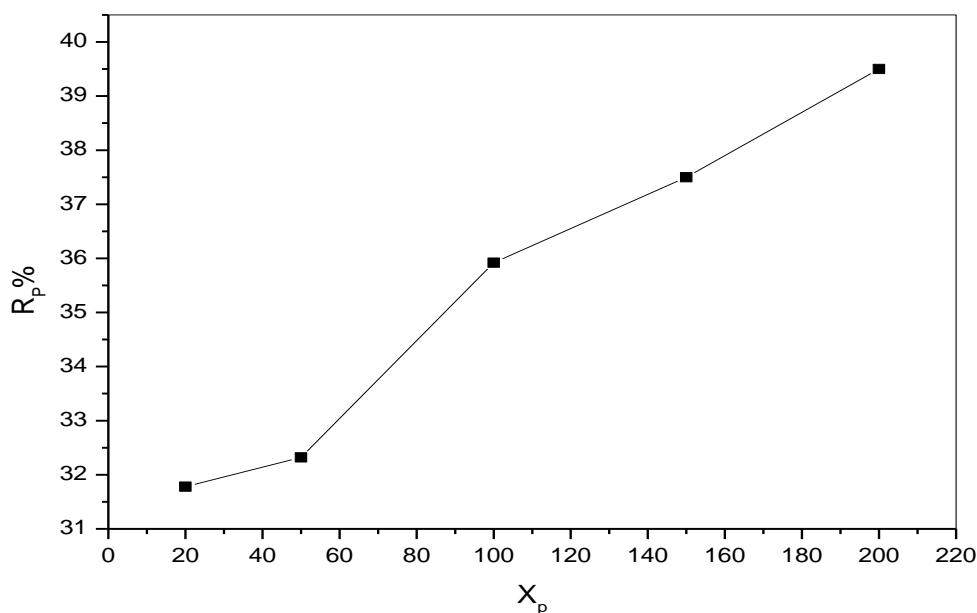


Figure 4.1 : Influence de rapport d'imprégnation (X_p) sur le rendement massique

D'après la figure 4.2 on remarque que la surface BET augmente linéairement avec l'augmentation de "burn off". Cela signifie que plus le matériau subit une perte en masse, moins il possède de surface spécifique. On observe également une diminution du volume poreux total mesuré quand la perte de masse augmente.

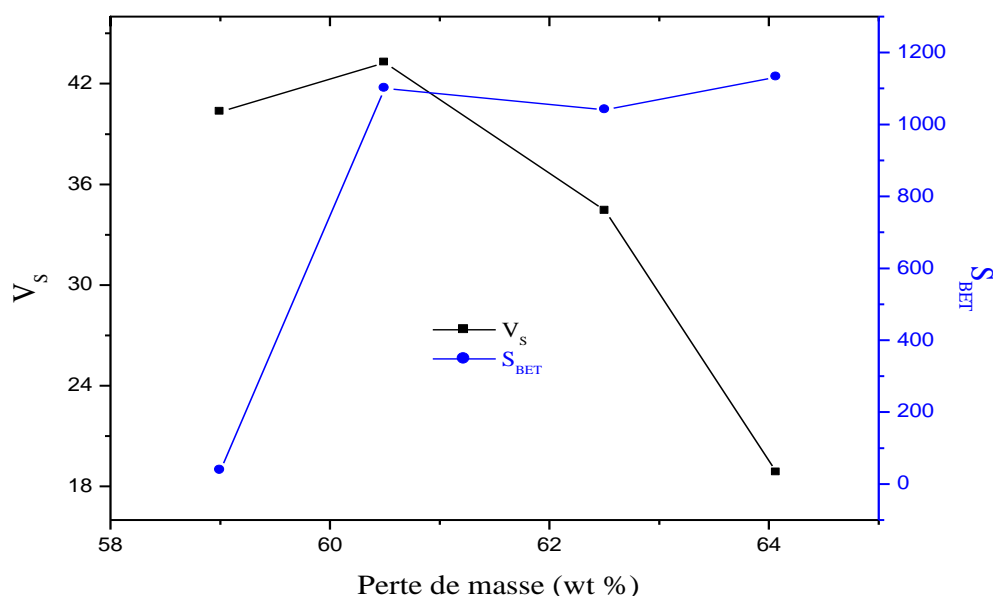


Figure 4.2 : Evolution de la surface BET (S_{BET} ; ●) et du volume poreux total (V_s ; ■) en fonction du « burn off ».

4.1.2 Caractérisation de la texture poreuse

4.1.2.1 Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote fournissent des informations sur les propriétés des matériaux adsorbants, leur analyse permet de déterminer les caractéristiques structurales des matériaux et de comprendre leur comportement d'adsorption-désorption. Dans notre cas nous avons tracé les isothermes d'azote pour les adsorbants (BPPAC à différent pourcentage, BP brute et BPSAC 200%), en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure 4.3.

Les formes d'isothermes d'adsorption obtenues sont identiques, montrant seulement une augmentation significative de la quantité d'azote adsorbée. IL est claire que cette allure est de type IV, indiquant une adsorption en multicouche avec formation d'hystérésis. Ce type d'isotherme est caractéristique des adsorbants mésoporeux (Webb et Orr, 1997 ; Adkins et Davis, 1988) dont le rayon des pores est compris entre 20 et 500 nm[89]. De plus, les courbes présentent une hystérésis lors de la désorption. Nous avons identifié la ressemblance de cette hystérésis avec le type H₃ selon la classification de l'IUPAC. En

effet, la boucle d'hystérésis de type H₃ peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente [89], [90]

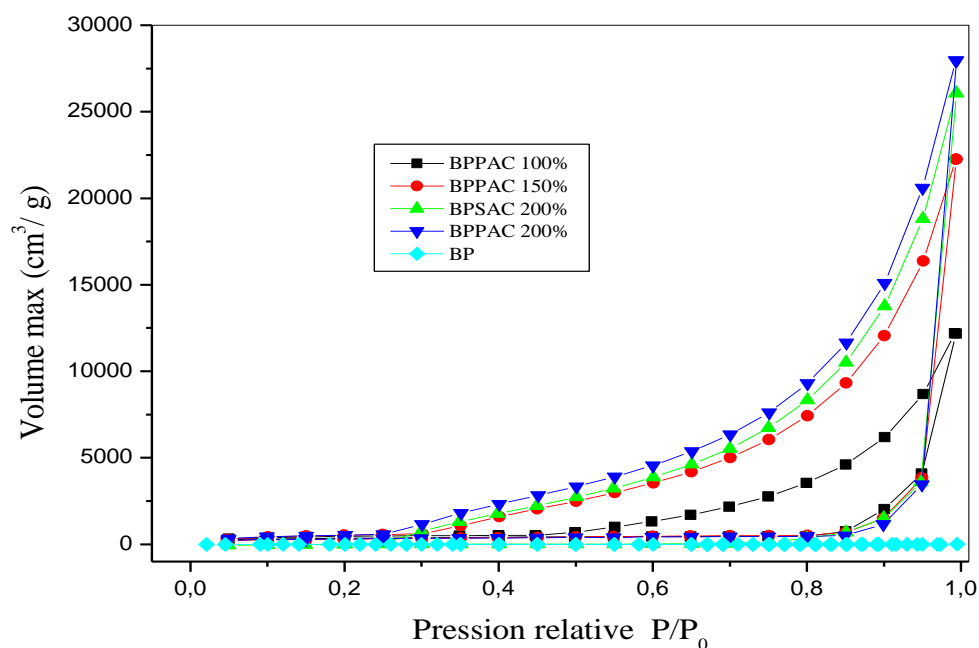


Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K des différents charbons actifs

4.1.2.2 Détermination de la surface spécifique

L'équation de BET est couramment utilisée comme une référence pour le calcul de la constante C ainsi que la quantité de matière nécessaire pour recouvrir complètement la surface d'un solide avec une couche mono moléculaire d'adsorbat. Les résultats issus des mesures d'adsorption-désorption d'azote sont exploités pour déterminer les surfaces spécifiques en appliquant la théorie de BET. [89]

Pour représenter graphiquement les données expérimentales, on trace une droite dans l'intervalle $0,5 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$, comme en voit dans la Figure.4.4, pour les 5 matériaux. En analysant les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites, nous pouvons obtenir les valeurs de la constante C et de V_m , ce qui nous permet ensuite de calculer la surface spécifique de chaque échantillon. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.2. [89],[91]

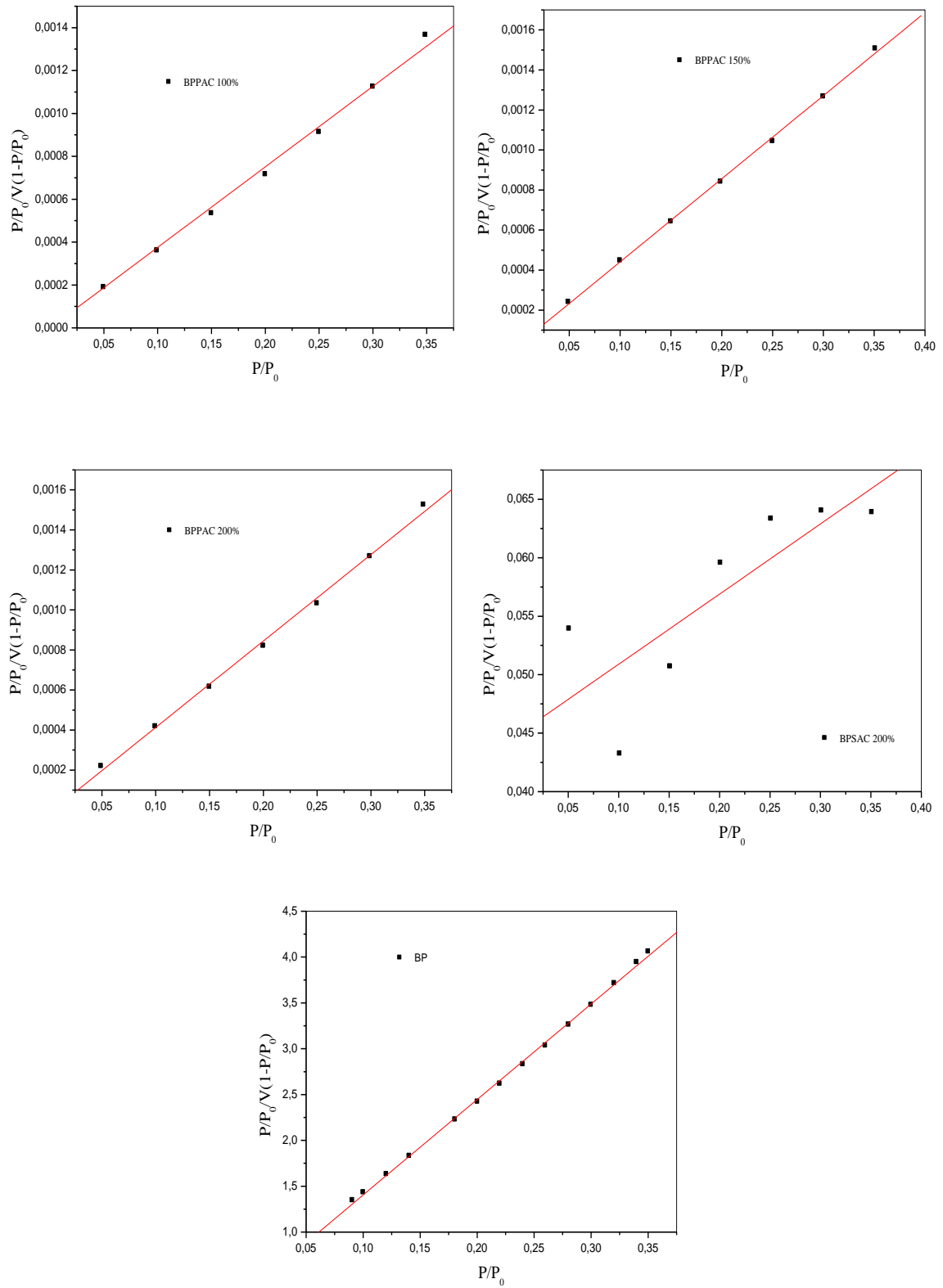


Figure 4.4 : Transformée de l'isotherme de BET

Tableau 4.2 : Résultat du modèle BET

Adsorbent	V_m (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
BP	$1,523.10^{-3}$	0,4213
BPPAC 100%	259 ,900	1032,114
BPPAC 150%	238,926	1040,744
BPPAC 200%	232,504	1100,391
BPSAC 200%	8,166	38,251

4.1.2.3 Détermination du volume poreux total

Les pores d'un solide peuvent être caractérisés en mesurant le volume de substance adsorbée, généralement sous forme liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Le volume total des pores correspond au volume d'azote adsorbé à la saturation, lorsque la pression relative (P/P_0) = 0 ,993.

La valeur du volume, donnée en conditions STP, est ajustée par le coefficient de conversion équivalent à 0,001547. [90]

Tableau 4.3 : Le volume poreux total des différents supports

Adsorbent	BP	BPPAC 100%	BPPAC 150%	BPPAC 200%	BPSAC 200%
V_{P-T} (cm ³ /g)	$2,356.10^{-6}$	18,8351	34,4356	43 ,2477	40,33094

Les résultats montrent que le volume poreux total pour BP à l'état brut est très faible, mais après l'activation, on observe son augmentation proportionnellement au pourcentage d'activation X_P par l'acide phosphorique. En ce qui concerne l'activation par l'acide sulfurique elle génère un volume poreux plus faible .On peut en conclure que l'acide phosphorique semble être plus efficace pour la création des pores que l'acide sulfurique à un niveau d'activation équivalent.

4.1.2.4 Microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes

La méthode du t- plot permet de calculer la surface spécifique et de détecter les micropores à partir d'un tracé du volume d'azote adsorbé dans un centimètre cubes par gramme de l'adsorbant en fonction de l'épaisseur de la multicouche adsorbée (t (Å)). Les caractéristiques géométriques de ce tracé sont interprétées en termes de statistiques des pores. L'épaisseur t est estimée et calculée à partir de l'équation de Halsey, ou de l'équation de Harkins-Jura. [89]

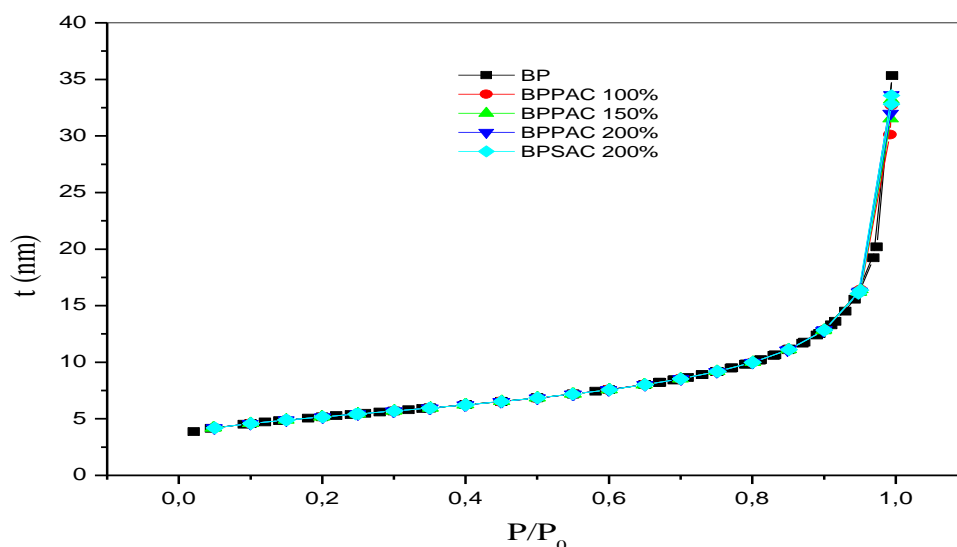


Figure 4.5 : variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative par l'équation Halsey

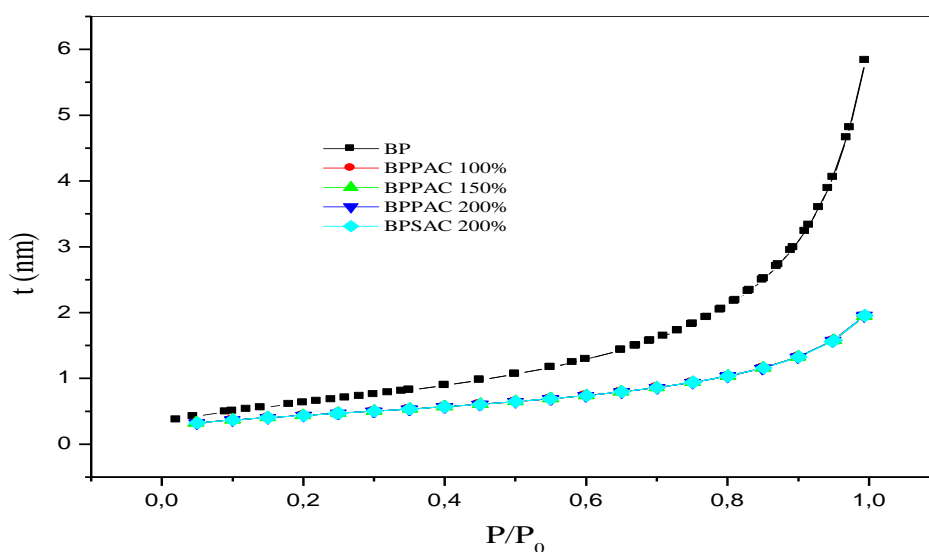


Figure 4.6 : variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative par l'équation Harkins et Jura

Selon ces résultats, il est possible de sélectionner l'équation de Harkins et Jura comme la plus représentative. De plus, il convient de noter que l'équation de Harkins et Jura représente la courbe universelle t de De Boer tant que la pression relative ne dépasse pas 0,8

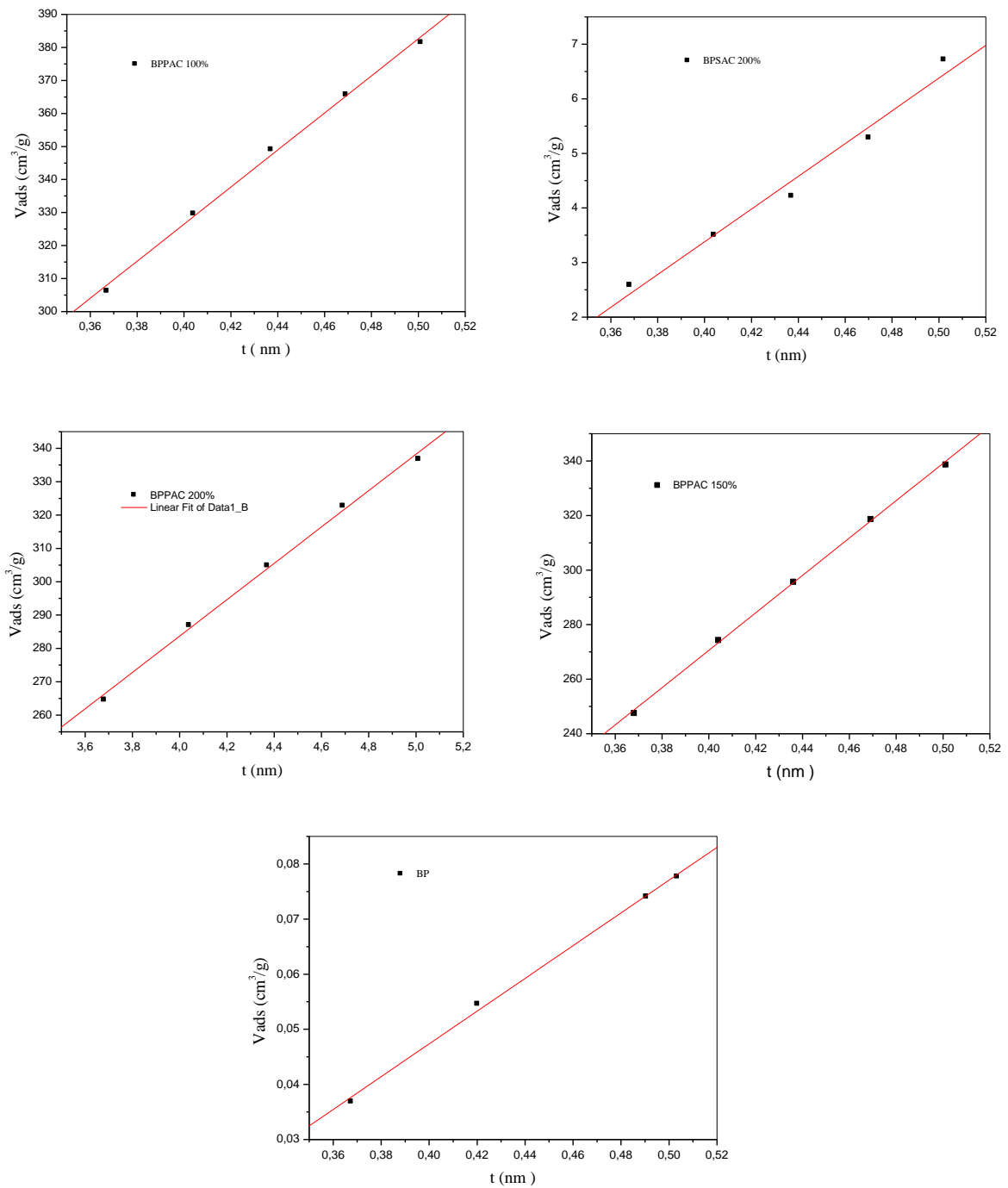


Figure 4.7 : Diagramme t -plot des différents charbons actifs

L'utilisation de la méthode du t-plot nous permet d'accomplir deux objectifs principaux, la détermination de la surface microporeuse et la surface externe qui englobe la surface des mésopores ainsi que la surface non poreuse. La surface externe se calcule en obtenant la pente de la portion linéaire de la courbe t-plot dans la plage de 3,5 Å à 5 Å [92], et ensuite en multipliant cette pente par un facteur de conversion de 15,47. [90]

Tableau 4.4 : Résultats de la microporosité et de la surface externe

Adsorbant	BP	BPPAC 100%	BPPAC 150%	BPPAC 200%	BPSAC 200%
S_{ext} (m ² /g)	4,596	868,671	842,991	935,888	46,41
S_{micr} (m ² /g)	4,176	263,443	197,753	164,511	/

4.1.2.5 Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux des charbons actifs préparés est déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich.

$$\log V_p = \log V_{mic} - D \cdot \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (4.3)$$

en trace les valeurs de $\log V_{ads}$ en fonction de $(\log (P_0/P))^2$, il est essentiel de noter que cette relation est valable uniquement pour les faibles valeurs de pression relatives qui sont entre 0,04 et 0,6 nous permettant l'accès au volume microporeux. [93]

Tableau 4.5 : Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich

Adsorbant	BPPAC100%	BPPAC150%	BPPAC200%	BPSAC200%	BP
Ordonnée à l'origine	-0,18139	-0,19209	-0,2249	-1,6917	-3,6224
V_{micro} (cm ³ de liquide / g)	0,6585	0,6425	0,5958	0,02034	0,00024

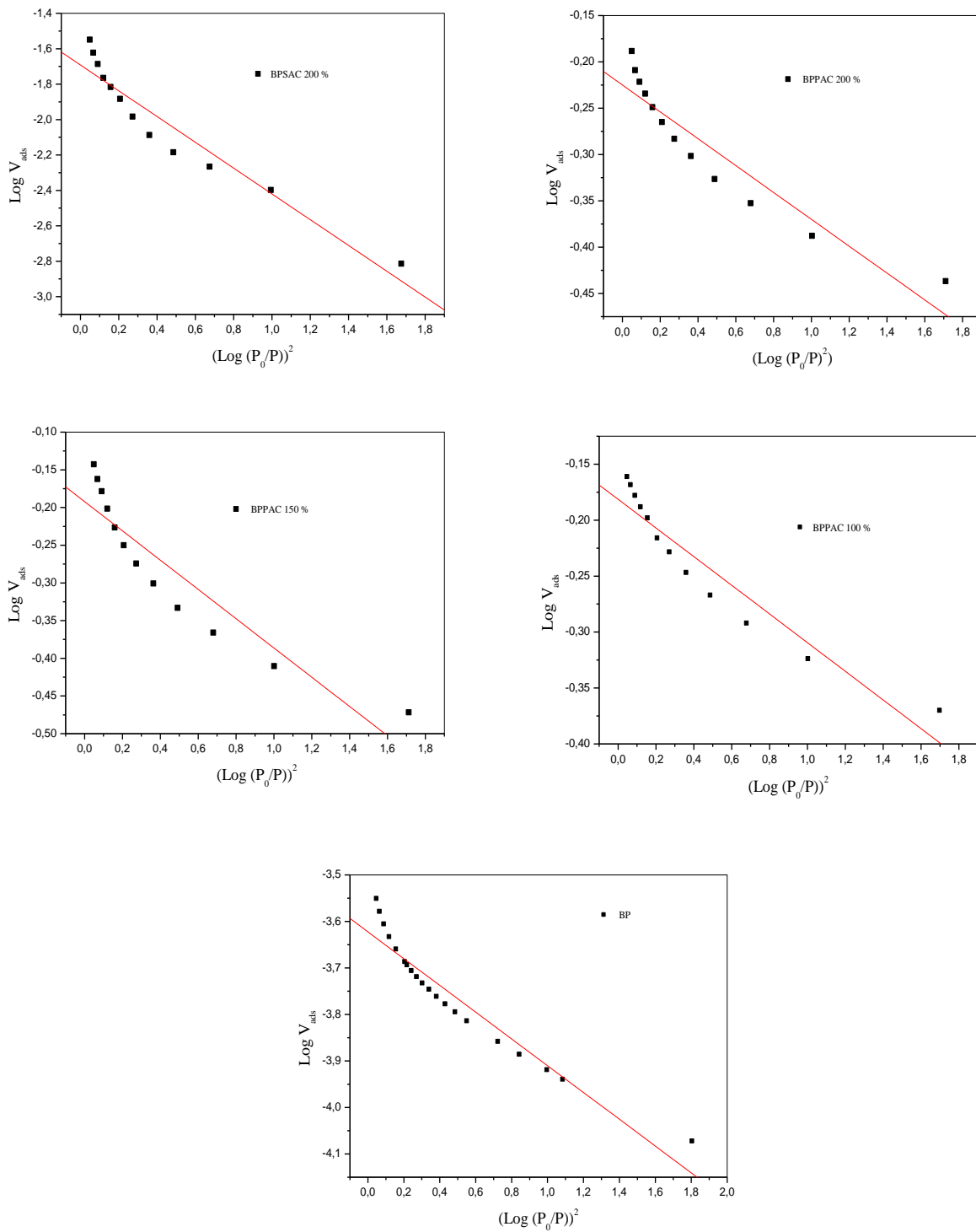


Figure 4.8 : Transformée de Dubinin-Radushkevichde BPPAC

4.1.2.6 Détermination de la distribution poreuse

Cette méthode nous a permis de déterminer la répartition des surfaces et des volumes poreux en fonction de diamètre des pores. Les courbes de distribution sont représentées dans les figures 4.9 et 4.10. Un résumé de l'ensemble de nos résultats est présenté dans le tableau 4.6.

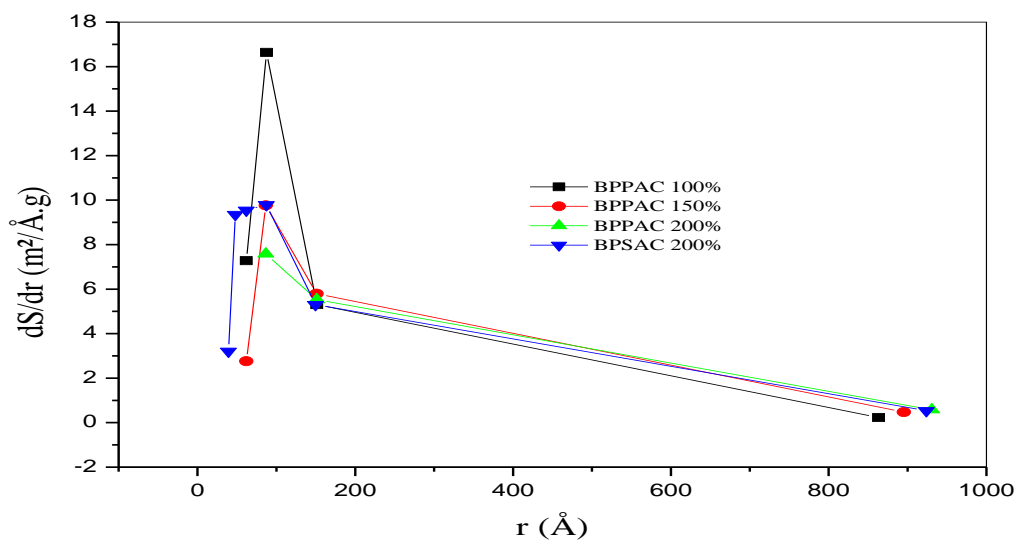


Figure 4.9 : Répartition de la surface des pores par la méthode BJH

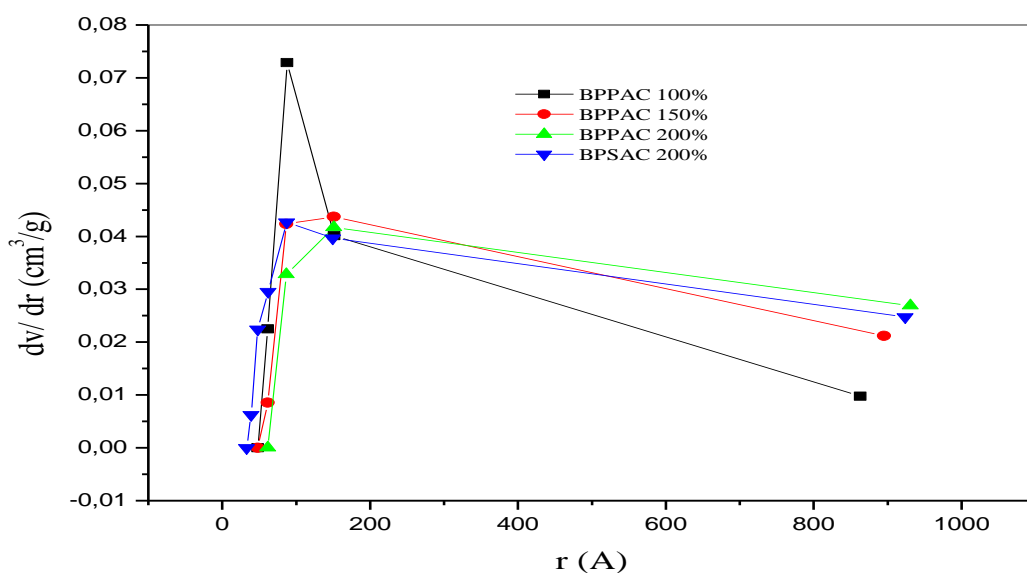


Figure 4.10 : Répartition des volumes des pores en adsorption par la méthode BJH

Chapitre 4 Résultats et discussions

D'après la répartition représenté sur les figures 4.9 et figures 4.10 on remarque que la majorité des pores sont inférieure à 200 Å, ce résultat reflète l'hétérogénéité de la texture des supports préparés par l'existence des mésopores et des micropores [89]. On observe que S_{BET} est supérieur à S_{cum} pour tous les charbons préparés, envisageant l'existence des pores contenant des cavités sphéroïdes. [93]

Tableau 4.6 : Caractérisation des pores des charbons actifs

Matériau	BPPAC 100%	BPPAC 150%	BPPAC 200%	BPSAC 200%
Volume cumulé des pores V_{cum} (cm ³ /g)	0,0731	0,0439	0,0417	0,0426
Volume poreux total V_{tot} (cm ³ /g)	18,835	34,435	43,248	40,331
Surface cumulée des pores S_{cum} (m ² /g)	16,674	9,791	7,545	9,791
S_{BET} (m ² /g)	1032,114	1040,744	1100,391	38,251
Diamètre moyen des pores ($4V_{tot}/S_{BET}$) (Å)	665,484	1323,499	1572,059	4,217

D'après la figure 4.11, on remarque que la surface des pores augmente avec le pourcentage d'activation en acide phosphorique (X_p), et que le BPPAC 200% donne la plus grande surface spécifique par rapport à BPSAC 200%.

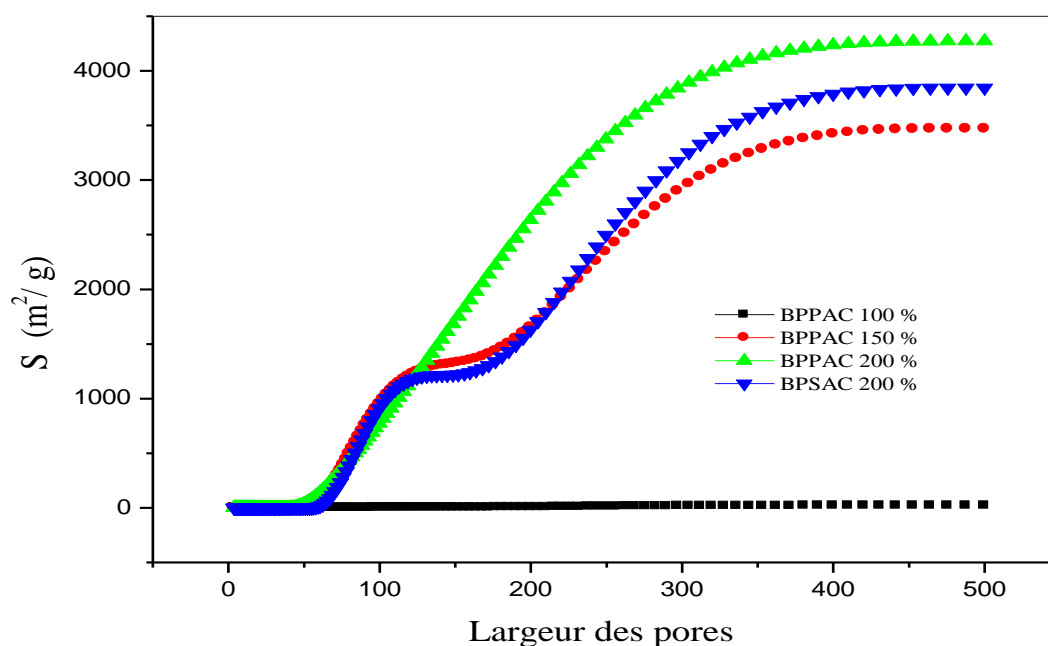


Figure 4.11 : Surface spécifique des différents charbons activés

4.1.3 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge IRTF

a. Précurseur BP

Le spectre présente une forte intensité de pic à 1050 cm^{-1} indique la présence des liaisons -C-O , comme preuve de la présence de composés phénoliques, d'acides carboxyliques et montre également la structure lignocellulosique du biosorbant [94]. Dans la région de $1365\text{-}1235\text{ cm}^{-1}$, on trouve une série de pics faibles qui pourraient correspondre à la présence d'acides carboxyliques. La région autour de 1522 cm^{-1} indique les vibrations des liaisons C-N présentes dans les groupes des composés amides qui sont couramment présents dans les protéines et les peptides. Le pic à 1426 cm^{-1} correspond au -C=C [94] des composés aromatiques. Le pic à 1627 cm^{-1} est dû au groupe carbonyle (-C=O) qui pourrait appartenir aux composés amides primaires ou secondaires (NH_2CO). Le petit pic à 1728 cm^{-1} correspondant à (-C=O) de cétones les aldéhydes ou groupes carboxyliques [95]. Le pic à 2924 cm^{-1} indique la présence de la liaison -C-H du groupe CH_2 un autre pic apparaît à $3322,29\text{ cm}^{-1}$ indique la présence du groupement hydroxyle (-OH) qui pourrait appartenir aux alcools, protéines, aux acides gras, aux glucides et aux composés phénoliques. [96]

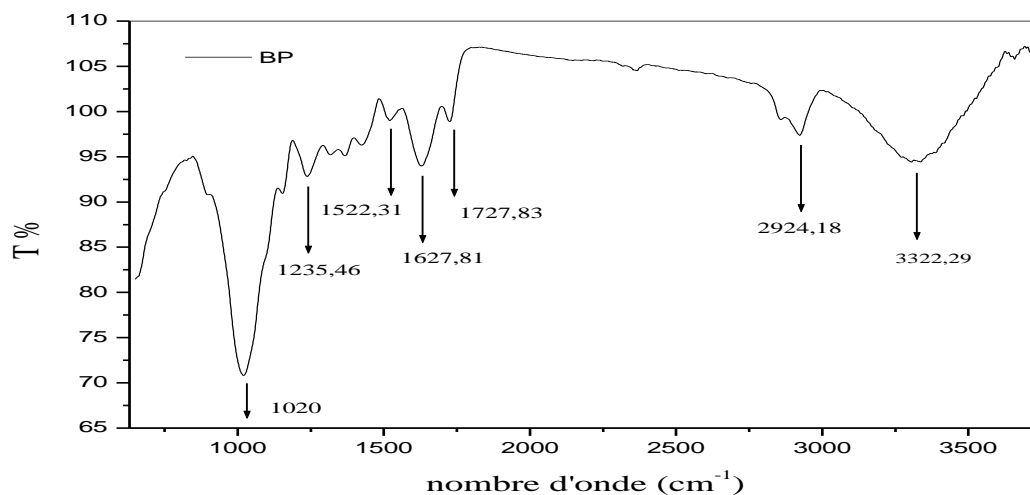


Figure 4.12 : le Spectres Infrarouge du BP

Tableau 4.7 : Fréquences de vibration caractéristiques en IR de BP

N°	nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité	Groupement	Groupe fonctionnel
2	1020	intense, large	-C-O	Phénols, Carboxyliqueacides
4	1235,46	faibles	-COOH-	acide carboxylique
5	1316,79	faibles	-COOH-	acide carboxylique
6	1365,14	faibles	-COOH-	acide carboxylique
7	1426,69	faibles	-C=C	alcène
8	1522,31	faibles	C-N	amides
9	1627,81	moyenne	C=O	Carbonyl groupe
10	1727,83	faibles	C=O	Carbonyl groupe cétones
11	2924,18	faibles	C-H	groupes aliphatiques
12	3322,29	intense, large	O-H	alcool

b. Charbons activés par H₃PO₄ (BPPAC)

Les spectres infrarouges des supports BPPAC représentés sur la figure 4.13, possèdent les bandes d'absorptions suivantes : un pic à 1074 cm⁻¹ de faible densité indique les liaisons C-O qui peuvent être attribués aux alcools, éthers, esters ou acides carboxyliques [97]. Le pic observé à 1588cm⁻¹, est généralement associée aux vibrations des liaisons -C=C-, cette dernière provenant potentiellement de composés aromatiques [95], Le pic à 2889 cm⁻¹ est généralement associé aux vibrations des liaisons C-H aliphatiques ou aromatiques. [98]

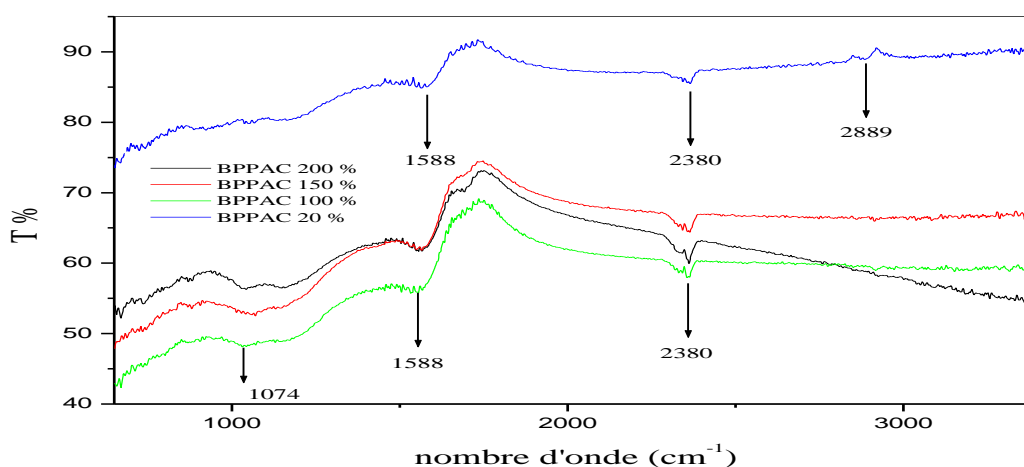


Figure 4.13 : les Spectres IR de BPPAC pour différent pourcentage de H₃PO₄

D'après les spectres de l'infrarouge de BP et BPPAC et BPSAC en voie que lorsque la gousse de fève subit un processus de carbonisation avec activation chimique par l'acide phosphorique et l'acide sulfurique pour produire du charbon actif, les constituants organiques sont généralement décomposés et convertis en charbon solide, ce qui entraîne une perte des groupes fonctionnels, y compris les groupes amine et diminution de nombre de pic. Le charbon obtenu est principalement composé de carbone, avec une structure poreuse complexe et quelque fonction résulte de la réaction des acides à la surface de précurseur.

c. Charbon activé par H₂SO₄ (BPSAC 200%)

La figure 4.14 represent le spectre IR du BPSAC 200% qui possède un petit pic observé à 1038cm⁻¹ indique l'aprésence de la liaisons C-S typique des sulfones ou les thiols due à la réaction de l'acide sulfurique avec certains composés [98]. Le pic à 1176

cm^{-1} indique la présence de liaisons C=O des groupes de cétones, ou aldéhydes . Le pic à 1588 cm^{-1} indique la présence de liaisons C=C des alcènes ou des aryls [94]. Le pic à 1700 cm^{-1} peut être associé à des vibrations caractéristiques des groupes acide carboxylique – COOH [11]. Le pic 2360 cm^{-1} représente la liaison O=C=O de dioxyde de carbone. [98]

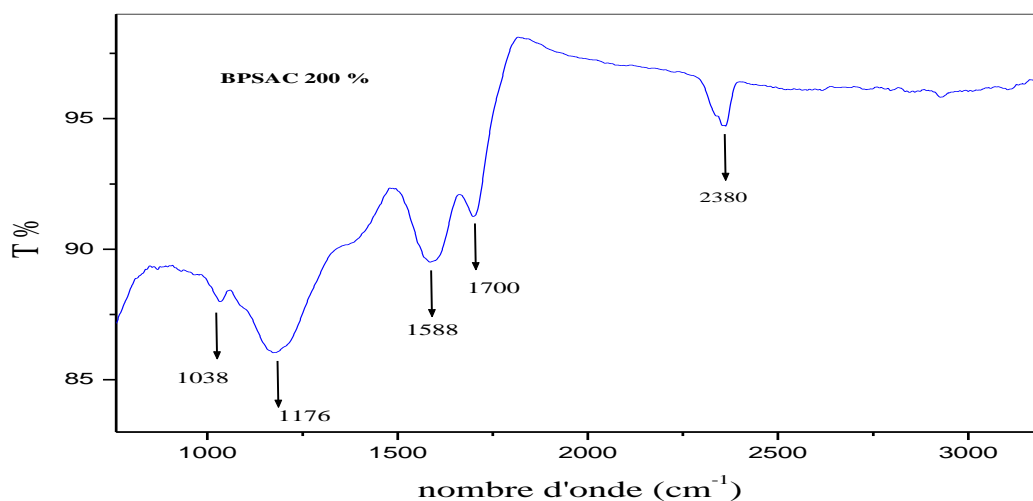


Figure 4.14 : Spectre IR de BPSAC 200%

Tableau 4.8 : Fréquences de vibration caractéristiques en IR de BPPAC et BPSAC

PIC	BPP20%	BPP50%	BPP100%	BPP150%	BPP200%	BPS200%	Groupe- ment Fonctionnel
1074	++	++	++	++	++	--	-C-O
1038	---	---	---	---	---	++	-C-S
1176	---	---	---	---	--	++	-C=O
1588	++	++	++	++	++	++	-C=C
1700	---	---	--	--	--	+++	-COOH
2380	+++	+++	+++	+++	+++	+++	O=C=O
2889	++	---	---	---	---	---	C-H

4.1.4 Analyse Thermogravimétrique ATG

Cette analyse permet de comprendre les changements de masse en fonction de la température, offrant ainsi des indications sur la composition et les propriétés des échantillons étudiés. L'analyse ATG de précurseur BP (cosse de fève) à l'état brut et du charbon activé par H_3PO_4 est montrée sur la Figure 4.15. On observe que la dégradation thermique du charbon activé (BPPAC) se produit à des températures différentes par rapport au précurseur brut. Cependant, il y a une similarité dans la diminution de masse observée dans le premier intervalle de 20°C à 120°C, ce qui est généralement attribué à l'évaporation de l'eau présent dans les deux échantillons [99].

Au-delà de 400°C, une deuxième perte de masse significative est observée pour le BPPAC, qui est attribuée à la volatilisation des hydrocarbures et d'oxyde de carbone, ces composants peuvent être formés par l'hydrolyse de la matière lignocellulosique présente dans la cosse de fève lors de l'imprégnation avec l'acide phosphorique (H_3PO_4). Cette étape d'hydrolyse entraîne la décomposition et la formation de composés volatils. [100]

La troisième perte de poids observée pour le BPPAC se produit à des températures comprises entre 400°C et 800°C, qui est attribuée à l'évaporation des acides

polyphosphoriques tels que H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$ (pyrophosphate d'acide phosphorique) et $H_5P_3O_{10}$ (tripolyphosphate d'acide phosphorique). Ces acides se forment lors du traitement de la gousse de fève avec l'acide phosphorique qui pénètre dans les pores du charbon activé, en présence d'eau, l'acide subit une condensation, Ces acides sont relativement instables à des températures élevées et se volatilisent progressivement en 'augmentant la température. Il est important de noter que la formation et l'évaporation des acides polyphosphoriques peuvent avoir des effets sur les propriétés chimiques et physiques du charbon activé. Ils peuvent modifier la surface du matériau, la taille des pores et l'activité catalytique, ce qui peut influencer ses performances dans différentes applications. [99],[101]

Une deuxième perte de masse pour le BP, observée à 200°C, est due à la déshydratation des composants hygroscopiques [99]. La diminution de la masse entre 200°C et 400°C est attribuée à la décomposition de certains composés organiques présents dans la cosse de fève telle que les protéines, les glucides et les lipides.

Certains composés organiques présents dans la gousse de fèves peuvent se transformer en résidus carbonés lors de l'analyse thermogravimétrique dans un intervalle de température entre 400°C et 800°C, ils sont riches en carbone et peuvent contribuer à une stabilisation ou à une légère augmentation de la masse lors de l'analyse. [101]

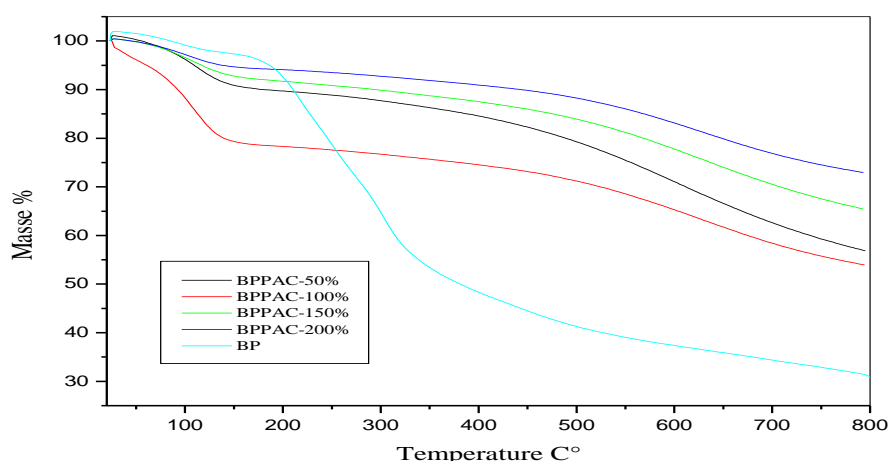


Figure 4.15 : Analyse ATG de BPPAC des différents supports

4.1.5 Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'obtenir des résultats intéressants concernant la porosité du BPPAC et BPSAC. L'analyse MEB a révélé que le BPPAC présente une nature poreuse hétérogène, avec des tailles de pores variant entre 5 et 30 μm . De plus, il a été observé que le BPPAC 200 % présentait la meilleure porosité.

Donc plusieurs points importants sont à conclure :

- Tout d'abord, la porosité du BPPAC est supérieure à celle du BPSAC, ce qui indique que le processus d'activation utilisé dans la préparation du BPPAC a conduit à une structure plus poreuse. Cela suggère que le BPPAC pourrait avoir de meilleures propriétés d'adsorption et de rétention des polluants.
- De plus, l'augmentation du pourcentage d'activation du BPPAC a conduit à une amélioration de la porosité. Les échantillons avec des pourcentages d'activation de 100 %, 150 % et 200 % ont montré une augmentation progressive de la porosité. Cela indique que l'activation du BPPAC est un facteur clé pour améliorer sa structure poreuse et donc ses performances en termes d'adsorption et de rétention des polluants.
- Ces résultats suggèrent que le BPPAC pourrait être un matériau prometteur pour l'adsorption et la rétention des polluants, et mérite donc d'être étudié plus en détail dans le cadre de la dépollution environnementale.

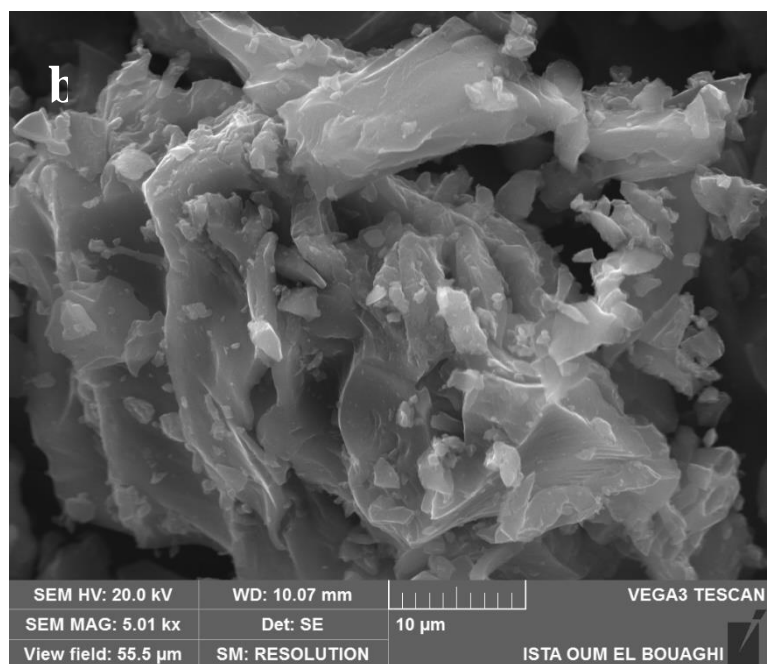
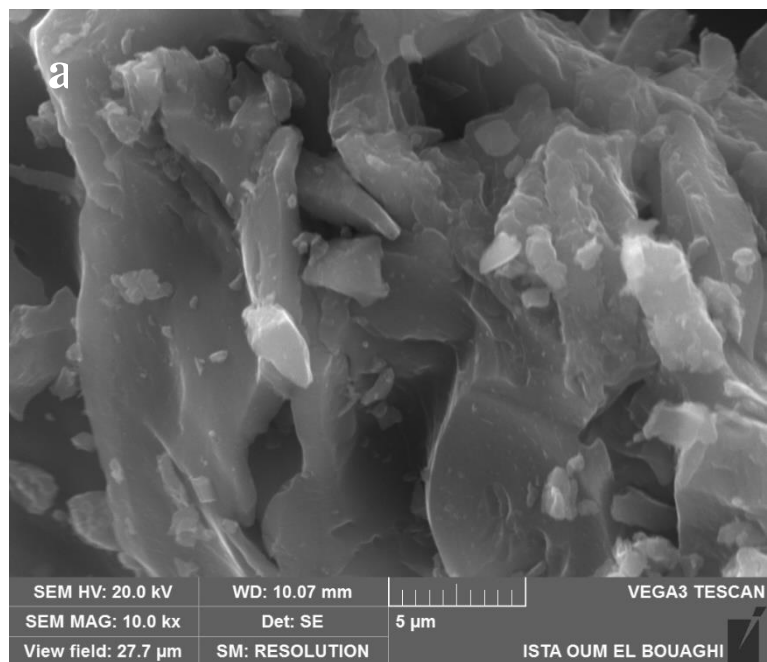


Figure 4.16 : la micrographie MEB de BPPAC 100% à un agrandissement a- 10 000 fois. b- 5 000fois.

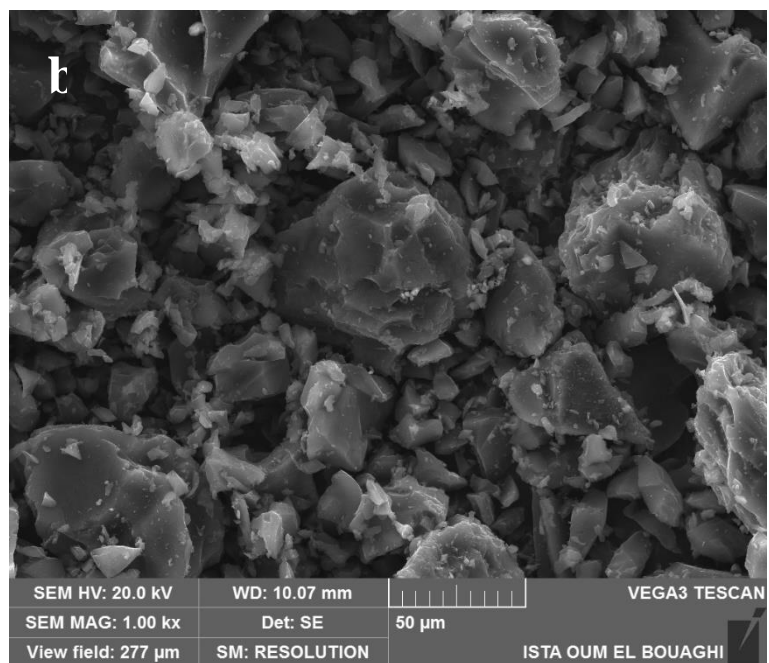
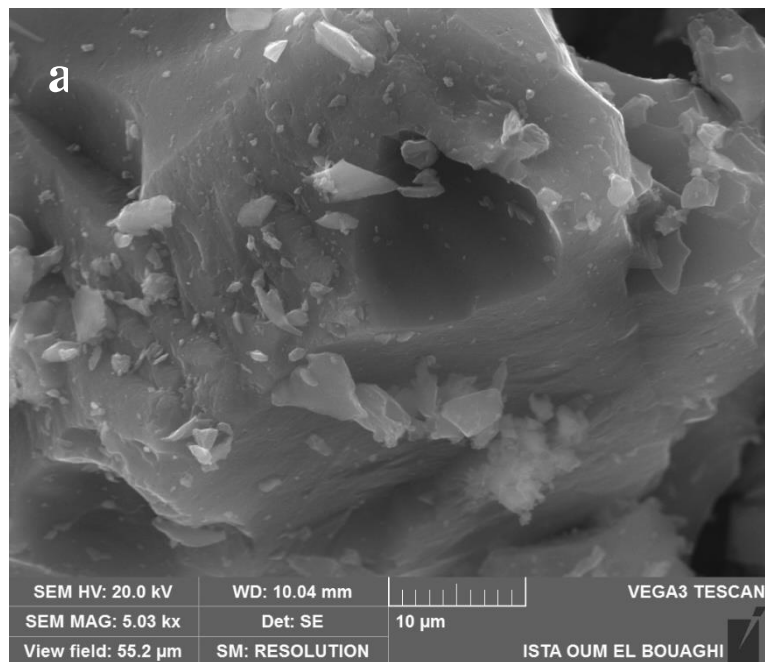


Figure 4.17 : la micrographie MEB de BPPAC 150% à un agrandissement
a- 5 000 fois. b- 1 000fois.

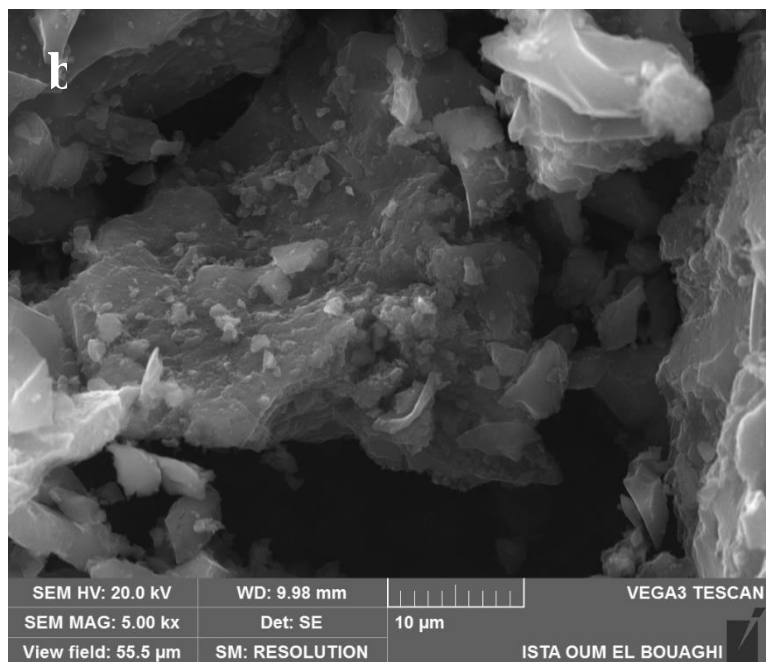
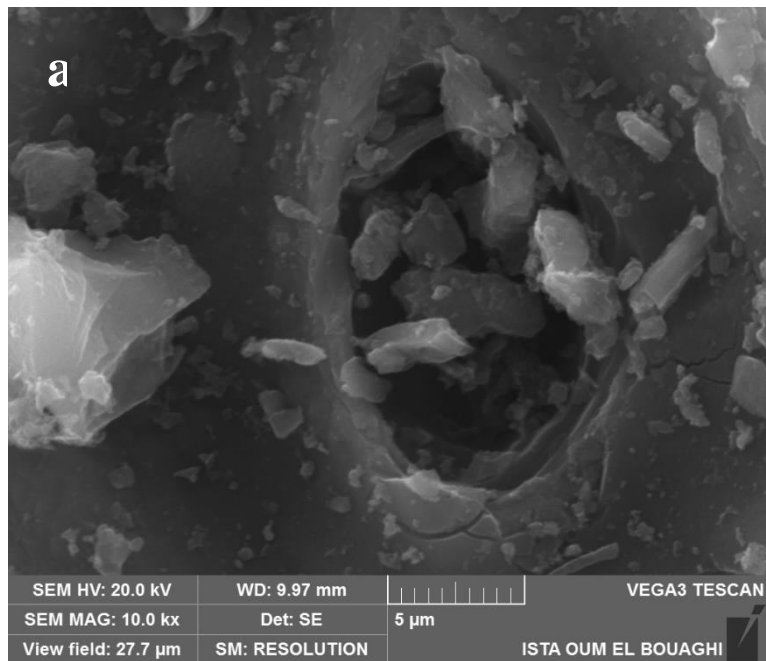


Figure 4.18 : la micrographie MEB de BPPAC 200% à un agrandissement a- 10 000 fois. b- 5 000fois.

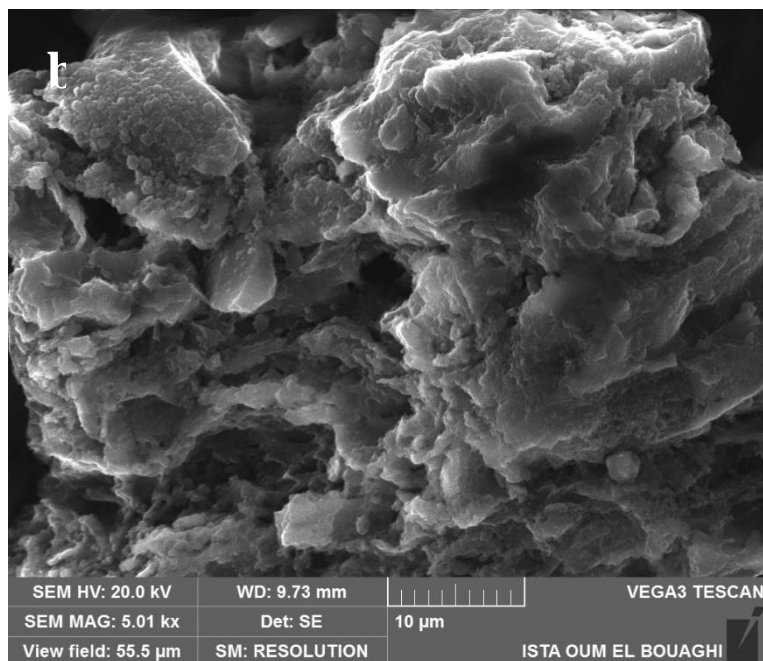
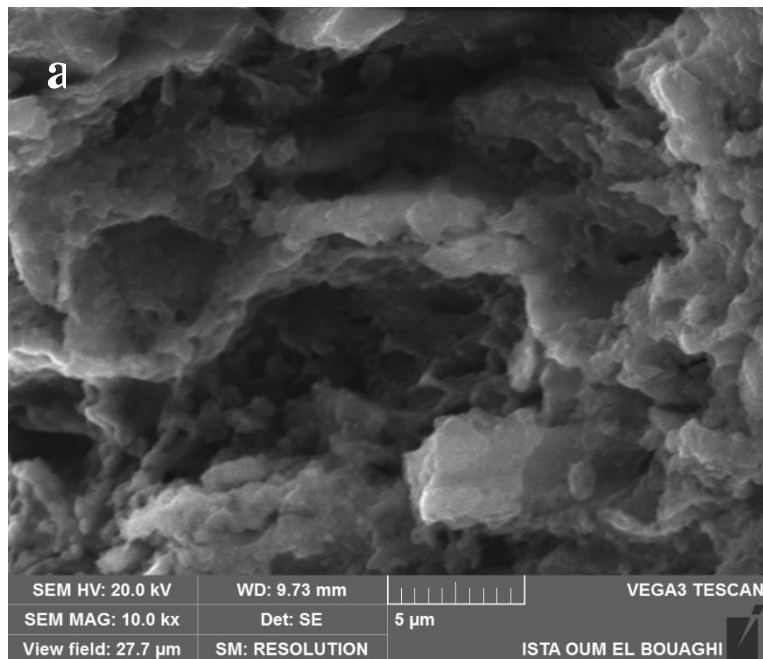


Figure 4.19 : la micrographie MEB de BPSAC 200% à un agrandissement a- 10 000 fois. b- 5 000fois.

4.2 Evaluation des capacités d'adsorption des supports préparés

4.2.1 Effet de l'agent d'activation

L'effet de cette variable majeure est démontré dans la Figure 4.20 où l'on constate que la capacité d'adsorption du BP pour le métoprolol (2,98 mg/g) était nettement inférieure à celle des charbons activés par l'acide phosphorique (BPPAC) et sulfurique (BPSAC). De plus, la différence d'adsorption du métoprolol entre BPPAC (100 mg/g) et BPSAC (90,72 mg/g) peut être expliquée par la taille des pores à la surface. En effet, l'activation par l'acide phosphorique favorise la formation de mésopores [94]. Cela a été confirmé par Mirzaee et al [102] dans le cas de l'élimination du diclofénac des eaux usées, avec des résultats similaires à ceux de Jaafarzadeh et al [103], qui ont produit un charbon actif d'une capacité d'adsorption de bisphénol A supérieure à celle du charbon actif commercial, en utilisant les déchets de Vesce laiteuse (MV) et l'acide phosphorique.

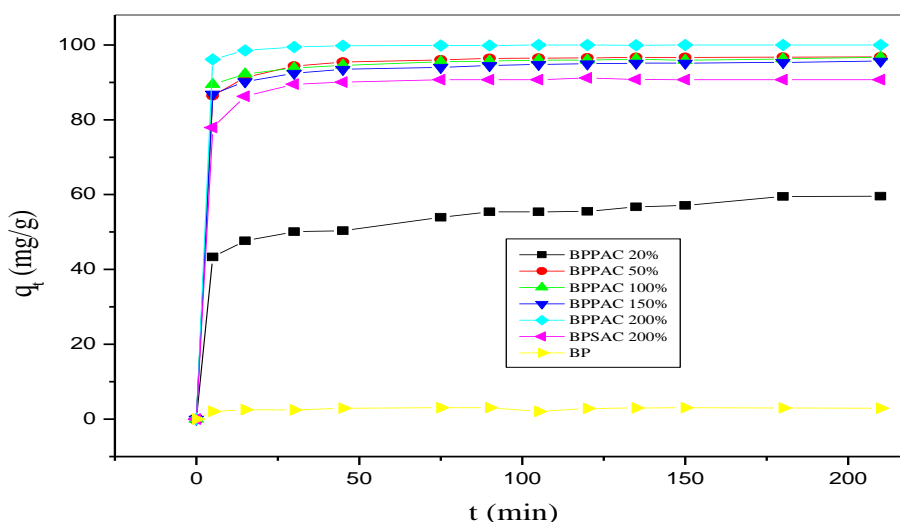


Figure 4.20 : Effet de l'agent activateur de BP sur la rétention du métoprolol

4.2.2 Effet du rapport solide/liquide sur l'adsorption

Afin d'examiner l'influence du rapport solide/liquide sur la capacité d'adsorption (q_e) et le pourcentage d'élimination (R%), la dose d'adsorbant a été variée de 0,25 à 10 g/L, tout en maintenant la concentration initiale de métoprolol constante à 200 mg/L, ainsi que les

autres paramètres de fonctionnement le temps de contact, la température et la vitesse d'agitation. La figure 4.21 montre que la quantité adsorbée de métoprolol a diminué de 182 à 24 mg/g avec l'augmentation du rapport solide/liquide de 0,25 à 10 g/L. Cela pourrait être dû à la diminution de la surface d'adsorption totale disponible pour le metoprolol [104], résultant d'une agrégation des sites d'adsorption [105]. Le pourcentage d'élimination (R%) a augmenté avec la dose d'adsorbant de 16% à 98%, dû à l'augmentation des sites de surface de l'adsorbant avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. Pour une dose d'adsorbant supérieure à 2 g/L, il n'y avait pas d'augmentation significative du taux d'élimination. La dose d'adsorbant de 2 g/L s'est avérée être la valeur optimale et a été utilisée pour toutes les expériences ultérieures.

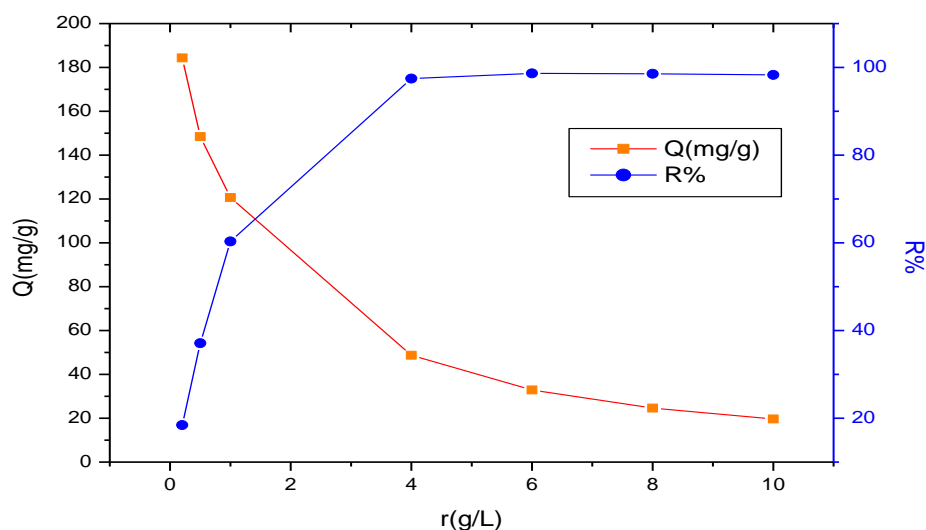


Figure 4.21 : Effet de la quantité d'adsorbant BPPAC sur la capacité d'adsorption à l'équilibre et l'efficacité d'élimination du Metoprolol.

4.2.3 Effet de la concentration initiale sur la cinétique et quantité adsorbée

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale de métoprolol sur la capacité d'adsorption par BPPAC 200%, des expériences ont été menées en faisant varier la concentration de métoprolol de 20 à 200 mg/L. Les résultats présentés dans la figure 4.22 indiquent que l'augmentation de la concentration initiale de 20 à 200 mg/L entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de 8,97 à 100 mg/g, respectivement. Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque les concentrations initiales augmentent, la force motrice du transfert de masse devient plus importante et les interactions entre le métoprolol et le BPPAC sont renforcées [106], ce qui conduit à une capacité d'adsorption plus élevée. Ce résultat est couramment observé dans l'adsorption de molécules médicamenteuses telles

que le kétoprofène [107] ou de molécules de colorant tel que le cristal violet (CV). [108],[109]

Il est également possible de constater que la concentration initiale de metoprolol affecte le temps d'équilibre. Les rétentions sont instantanées pour des concentrations inférieures à 100 mg/L ; pour 150 mg/L et 200 mg/L, l'équilibre est atteint après 15 minutes. Cela est probablement dû à la saturation des sites d'adsorption, ainsi qu'aux forces répulsives entre les molécules adsorbées et libres. [110]

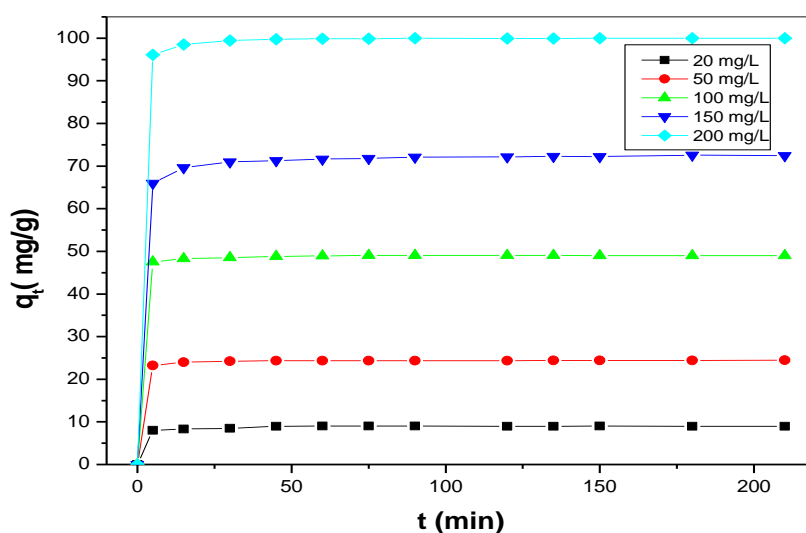


Figure 4.22 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique et la quantité adsorbée de Metoprolol

À partir de la figure 4.23, on constate que le BPPAC est efficace sur l'ensemble de l'intervalle des concentrations initiales allant de 10 à 250 mg/L. L'efficacité de l'élimination était supérieure à 86% et atteignait sa valeur maximale de 98% pour une concentration initiale de 80 mg/L, en accord avec les résultats rapportés par Singh et al. [111]

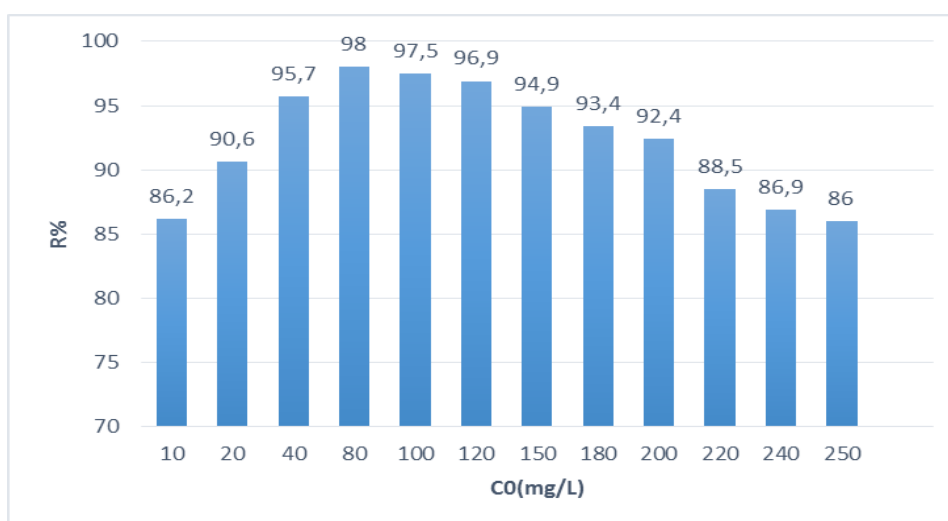


Figure. 4.23 : Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'élimination à temps d'équilibre

4.2.4 Effet du pH initial

Pour étudier l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du métoprolol sur le BPPAC, des expériences ont été réalisées à différentes valeurs de pH allant de 2 à 12. Les résultats de la figure 4.24 indiquent que dans un milieu acide ($2 < \text{pH} \leq 4$), la quantité adsorbée de métoprolol n'était pas affectée par le pH et est restée constante dans cet intervalle à 78,38 mg/g. Dans la plage de pH comprise entre 4 et 10, une augmentation de la quantité adsorbée de métoprolol a été observée, passant de 78,38 à un maximum de 94,548 mg/g à pH 10. Cela peut s'expliquer par les forces d'attraction électrostatique induites entre les charges négatives de surface du BPPAC ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 4$) et les groupes chargés positivement du métoprolol ($\text{pH} < \text{pK}_a = 9,5$). Avec l'augmentation du pH ($\text{pH} > \text{pK}_a = 9,5$), l'élimination du métoprolol a diminué, probablement en raison des forces répulsives entre la charge négative de surface du BPPAC ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 4$) et les groupes chargés négativement du métoprolol, confirmant le résultat obtenu par Naghipour et al. [112]

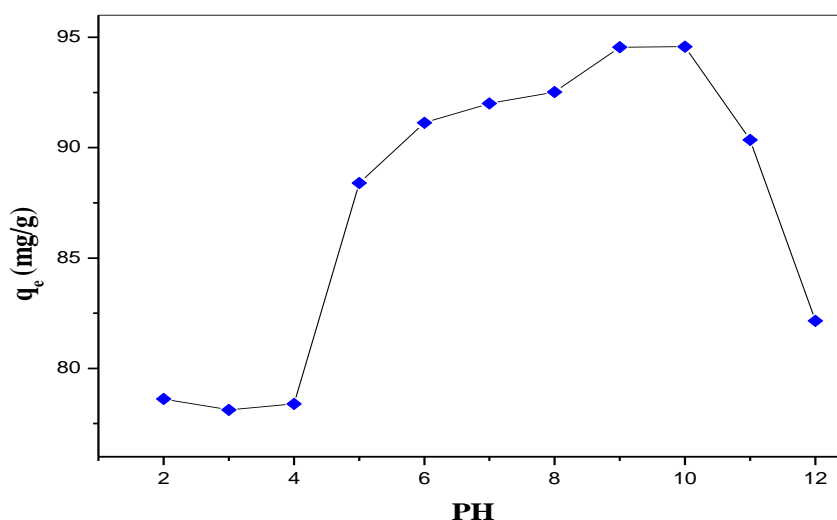


Figure 4.24 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption de métoprolol.

4.2.5 Effet de sel

L'influence de la force ionique du sel sur la capacité d'adsorption est importante, car de grandes quantités de sels sont couramment présentes dans les eaux usées [113]. Cet effet sur l'adsorption du métoprolol a été testé en utilisant du NaCl à différentes concentrations allant de 60 à 1 000 mg/L. Les résultats présentés sur la figure 4.25 montrent que la quantité adsorbée de métoprolol diminue en présence de NaCl, car une augmentation de la force ionique entraîne une diminution de l'épaisseur de la double couche électrique (DCE) et une augmentation de la quantité d'ions indifférents se rapprochant de la surface du BPPAC. Ainsi, ces résultats peuvent en partie être attribués à une concurrence accrue entre le métoprolol et les ions Na^+ pour les sites de surface avec l'augmentation de la force ionique [114]. Des résultats similaires ont été rapportés en utilisant différents adsorbants pour l'élimination de colorants et de déchets médicaux. [115]

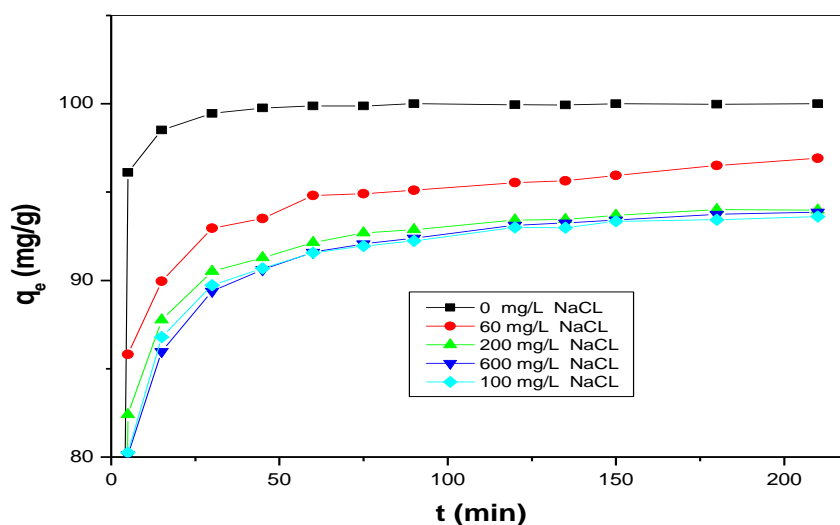


Figure 4.25 : Effet de sel (NaCl) sur l'adsorption de métoprolol

4.2.6 Comparaison de la rétention du métoprolol sur différents adsorbants

Afin d'évaluer les performances du BPPAC 200% pour l'élimination du métoprolol, une comparaison avec les résultats rapportés dans la littérature concernant la même tâche mais avec différents adsorbants est présentée dans le Tableau 4.9.

Il est très clair que le pourcentage de taux d'élimination (98 %) obtenu par le BPPAC 200% en un temps très court est parmi les plus élevés et égal à celui obtenu par le charbon actif à base de spiruline après 15 min et pour une faible concentration [116], confirmant ainsi l'efficacité du processus d'activation adopté dans cette étude, notamment le choix judicieux de l'acide phosphorique comme agent d'activation.

Le charbon actif à base de pommes de pin bien qu'il a montré un taux de rétention important (89,2 %), mais l'équilibre est atteint trop tardivement (60min).

Le nano-échelle supportée par la sépiolite fer à valence nulle (SPT-nZVI) a obtenu un taux de rétention de $67,24 \pm 0,95$ % ; mais dans le cas de présence d'anions et de cations dans l'eau, le taux d'élimination est réduit à $55,16 \pm 1,26$ % ce qui indique une performance d'élimination modérée du métoprolol.

Tableau 4.9 : Comparaison de l'efficacité du BPPAC avec d'autres charbons actifs

Adsorbent	Taux de rétention %	Les conditions opératoires	Référence
charbon activé par acide phosphorique de cosse de fève	98	T = 20°C ; pH = 9.5; r = 2 g/L; C0 = 150 mg/L, t = 5 min, d = 0.16 mm	Ce travail
Nano échelle supportée par la sépiolite fer à valence nulle (SPT-nZVI)	67.24 ± 0.95 55.16 ± 1.26	C0 = 3 mg/L (10 ml H ₂ O ₂) r = 0.5 g/L, pH = 3, t = 60 min. Cas I : Absence d'anions et de cations dans l'eau Cas II : Présence d'anions et de cations dans l'eau	[128]
Charbon actif préparé à partir de pommes de pin	89.2	T = 25°C, pH = 8.5, r = 1.5 g/L, t = 60 min, and C0 = 50 mg/L	[124]
Matériau à base de carbone activé à la spiruline	98	T = 25°C, pH = 5.9, r = 0.25 g/L, C0 = 1 mg/L, t = 20 min	[129]

4.3 Etude cinétique

La cinétique d'adsorption doit être étudiée afin d'identifier le mécanisme du processus d'adsorption, qui dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant et du système expérimental.

La capacité des modèles pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, Freundlich modifié, Elovich, diffusion intraparticulaire et diffusion-film à représenter les données cinétiques a été examinée dans cette étude pour cinq différentes concentrations initiales de métoprolol (20, 50, 100, 150 et 200 mg/L) à une température constante de 20°C.

- Le modèle pseudo-premier ordre de Lagergren est généralement exprimé par sa forme linéaire suivante [117]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4.4)$$

où K_1 (min^{-1}) est la constante cinétique de l'adsorption pseudo-premier ordre, q_t est la capacité d'adsorption à l'instant t et q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre. La pente et

l'ordonnée à l'origine de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t fournissent les valeurs de K_1 et q_e , respectivement.

- Le modèle pseudo-deuxième ordre est présenté par l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (4.5)$$

Où K_2 est la constante cinétique de l'adsorption pseudo-deuxième ordre. Les valeurs de K_2 et de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ont été obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente des graphes de t/q_t en fonction de t , respectivement, selon l'équation (4.3). [118], [119]

- Weber et Morris ont proposé un modèle pour expliquer la diffusion intraparticulaire pendant le processus d'adsorption [120], qui est liée au transport du métoprolol depuis son milieu aqueux vers les pores de l'adsorbant. Cela s'exprime comme suit :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (4.6)$$

où K_{int} est la constante de diffusion intraparticulaire et C est une constante liée à l'épaisseur de la couche. [120],[121]

- Le modèle de Freundlich modifié est présenté par sa forme linéaire si dessous [122]:

$$\ln q_t = \ln k_f C_0 + \frac{1}{m} \ln t \quad (4.7)$$

Où C_0 est la concentration initiale (mg/L) de métoprolol, k_f est la constante de vitesse d'adsorption apparente (L/g·min), et m est la constante de Kuo-Lotse. Les valeurs de k_f et de m ont été utilisées pour évaluer l'influence de la force ionique sur le processus d'adsorption. Les valeurs de m et de k_f ont été mesurées à partir de la pente et de l'interception du graphique $\ln q_t$ par rapport à t plot. [123]

- Le modèle d'Elovich [124] est généralement exprimé par l'équation suivante :

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (4.8)$$

Où α est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g·min) et β est la constante de désorption (g/mg). Un graphique de q_t par rapport à $\ln t$ donne une relation linéaire avec une pente ($1/\beta$) et une intercepte $1/\beta \ln(\alpha \cdot \beta)$.

- Le modèle de diffusion en film est exprimé comme suit :

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} t \quad (4.9)$$

Où $F = (q_t/q_e)$ et k_{fd} est la constante de diffusion du film liquide. Le processus d'adsorption suit le mécanisme de diffusion du film lorsque les graphiques de $-\ln(1 - q_t/q_e)$ par rapport à t à différentes concentrations initiales sont linéaires ou non linéaires, mais ne passent pas par l'origine [125]. Le transfert de masse du liquide en vrac vers la surface solide est considéré comme l'étape la plus lente. De plus, le mélange mécanique avec l'agitation rapide et constante de la solution élimine l'effet du transport. [126]

En comparant les données présentées dans le tableau 4.10, les valeurs de R_2 pour le modèle de pseudo-second ordre étaient plus élevées que celles des autres modèles, suggérant que ce modèle est le meilleur pour représenter les données cinétiques.

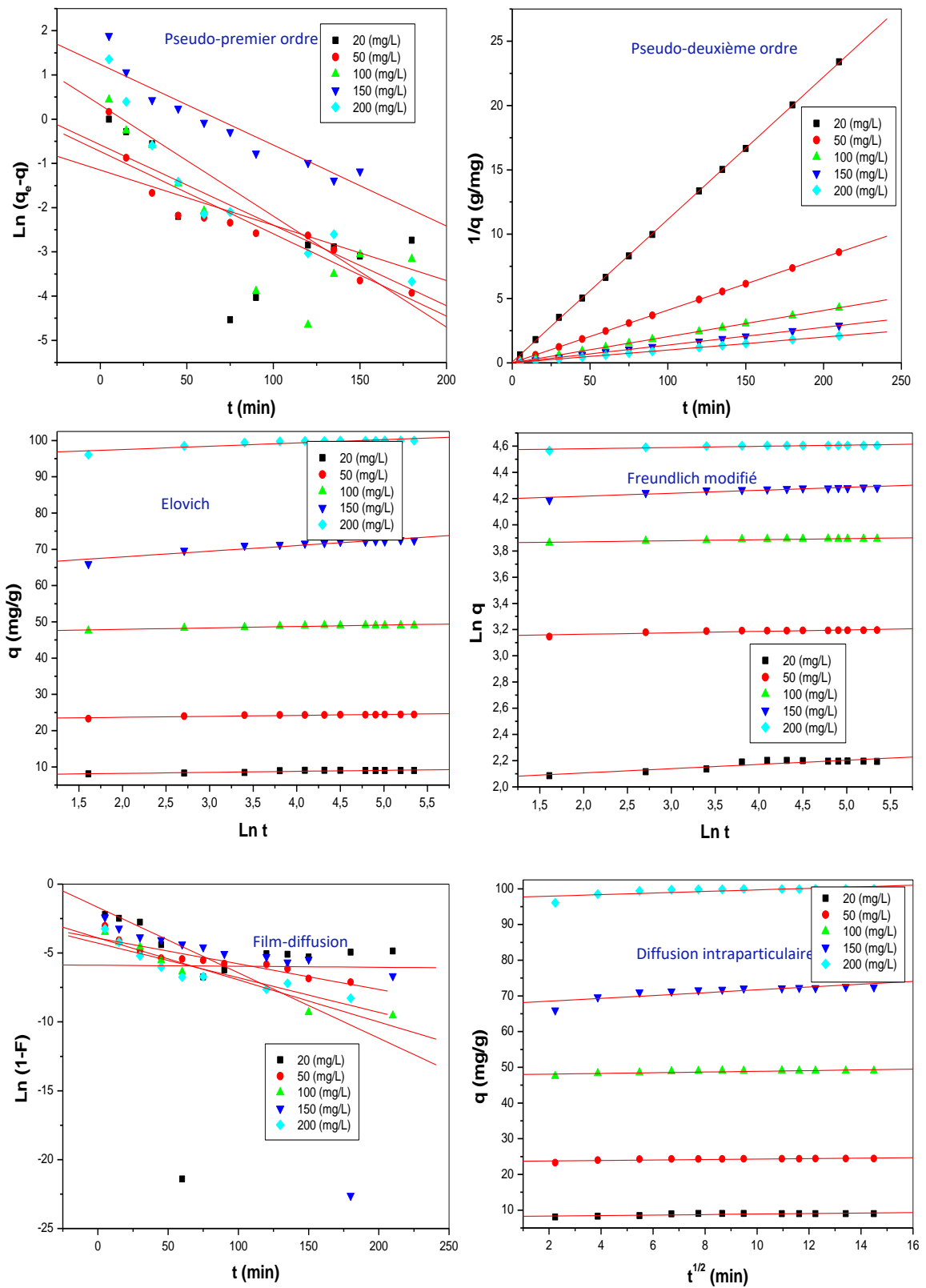


Figure 4.26 : Tracés de données cinétiques pour la rétention de métoprolol sur BPPAC

Tableau 4.10 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du métoprolol

C0 (mg/l) qe.exp (mg/g)		20 9.045589	50 24.4383	100 49.0624	150 72.5519	200 100
PFOM	K₁	0.02878	7.2084 *10 ⁻³	0.0110	0.04548	0.023836
	R²	0.33708	0.39801	0.467978	0.50249	0.36914
	q_{e.cal}	0.316984	2.525*10 ¹⁰	9.7493*10 ²⁰	1.4222*10 ³⁰	5.9548*10 ⁴²
PSOM	K₂	1.47962	3.30024	5.33246	1.29962	5.67613
	R²	0.99991	1	1	1	1
	q_{e.cal}	9.02882	24.45579	49.09104	72.72712	100.10002
Modified Freundlich	K_f	0.38506	0.46314	0.47161	0.43274	0.47866
	R²	0.8207	0.79197	0.87268	0.87627	0.78671
	M	30.7881	90.4977	123.1527	44.4839	108.6956
Elovich	B	3.5944	3.7870	2.5449	0.63922	1.10593
	R²	0.81711	0.79605	0.87402	0.8842	0.78941
	A	2.558*10 ¹¹	3.122*10 ³⁷	5.0736*10 ⁵¹	1.5128*10 ¹⁸	8.4315*10 ⁴⁵
Film Diffusion	K_{fd}	0.04389	0.05151	0.05792	0.05986	0.05986
	R²	9.95.10 ⁻⁵	0.85503	0.93904	0.35073	0.35073
Intraparticulaire Diffusion	K_{int}	0.07114	0.06475	0.09905	0.39766	0.21883
	C	8.18196	23.6658	47.89373	67.7215	97.50498
	R²	0.63788	0.57142	0.66315	0.68211	0.55205

En analysant les résultats donnés, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, et les valeurs de corrélation R^2 inférieur à 0.6 pour tous les concentrations initiales étudiés ; nous ont révélé que le modèle cinétique du pseudo premier ordre ne décrit pas l'adsorption du métoprolol par le BPPAC
- Les valeurs de corrélation R^2 du modèle de pseudo-seconde ordre sont très satisfaisant, aussi les valeurs des capacités d'adsorption calculées à l'équilibre ($q_{e.cal}$) par ce modèle sont presque identiques à celles obtenus expérimentalement ($q_{e.exp}$).
- Pour l'isotherme de Freundlich modifiée, la constante K_f varie entre 0.38506 et 0.47866, indiquant une adsorption relativement forte du métoprolol par l'adsorbant

étudié. La valeur de M varie considérablement, ce qui suggère une dépendance de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale de métoprolol.

- Le paramètre β de l'équation d'Elovich varie entre 0.63922 et 3.5944, indiquant une adsorption initiale plus rapide à des valeurs plus élevées de β . La valeur de α varie considérablement, suggérant une dépendance de la cinétique d'adsorption sur la concentration initiale de métoprolol. [124]
- Pour la diffusion de film, le paramètre K_{fd} varie entre 0.04389 et 0.05986, indiquant une influence significative de la diffusion dans le film sur le processus d'adsorption. Le coefficient de détermination (R^2) varie entre 0.35073 et 0.93904, indiquant une adéquation variable de ce modèle aux données expérimentales. [125]
- Les droites du modèle de diffusion intraparticulaire ne passent pas par l'origine, ce qui signifie que, la diffusion n'est pas le seul mécanisme déterminant l'adsorption ; il y a une probabilité de la physisorption [120]. L'augmentation des valeurs de C et K_{int} avec l'augmentation de la concentration initiale indique que l'épaisseur de la couche limite augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration initiale. [121]

On peut conclure que la cinétique l'adsorption du métoprolol par le BPPAC est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

4.4 Isothermes d'adsorption

4.4.1 Etude expérimentale de l'équilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption à l'équilibre revêt une importance fondamentale dans la conception des systèmes d'adsorption. C'est la courbe caractéristique de la quantité de soluté par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre en phase liquide. Dans ce travail, les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour plusieurs températures (20°C, 30°C et 50°C), en mettant en contact 0,1 g d'adsorbant avec 50 mL d'une solution aqueuse à différentes concentrations (10-300 mg/L).

Les isothermes relatives à l'adsorption du métoprolol par le BPPAC illustrée dans la Figure 4.27 sont de type L (L2) [127], selon la classification de Giles *et Hill*. ce qui indique que les molécules de métoprolol étaient probablement adsorbées à plat sur le BPPAC et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption [128],[129]. On peut également observer que la capacité d'adsorption à

l'équilibre diminue avec l'augmentation de la température de 20°C à 50°C. Cela était principalement dû à la diminution de l'activité de surface [129]. ce qui indique que l'adsorption du métoprolol par le BPPAC était de nature exothermique [130]. Le même comportement a été observé pour la rétention de la L-phénylalanine par l'ACK et l'ACZ [131] ainsi que pour l'adsorption de la Rhodamine B sur le WO₃/AC. [132]

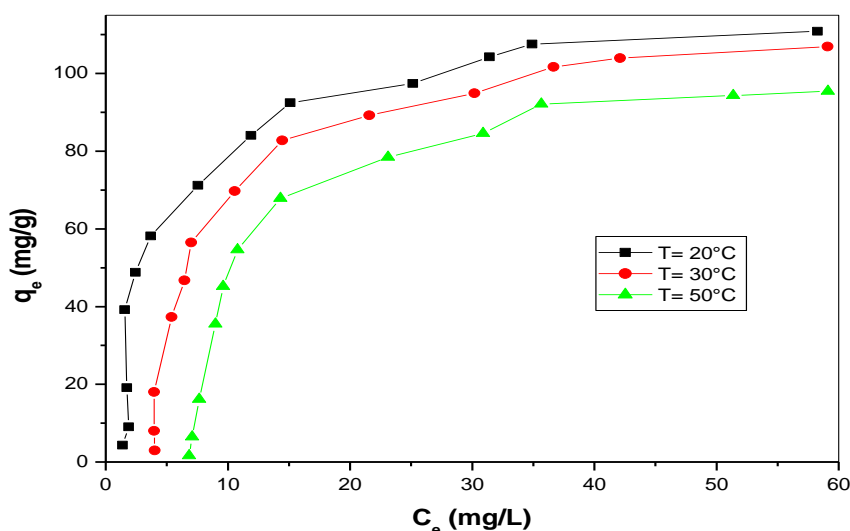


Figure 4.27 : Isotherme d'adsorption du métoprolol sur BPPAC à Différentes température.

4.4.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption

Pour décrire les systèmes d'adsorption à l'équilibre, les données de sorption obtenues ont été traitées selon les équations linéaires des modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Elovich et BET. Les équations correspondants au chaque modèle ainsi que les paramètres obtenu sont regroupés dans les tableaux 4.11 et 4.12, respectivement.

- Le modèle de Langmuir [133] suppose des énergies uniformes d'adsorption sur la surface et aucune migration de l'adsorbant dans le plan de la surface, où q_e représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), C_e est la concentration d'équilibre du soluté dans la solution (mg/L) et b est une constante liée à l'énergie d'adsorption (L/mg). L'équation peut être linéarisée selon cinq formes différentes, comme indiqué dans le Tableau 4.11 .

En fait, il convient de noter que, pour les modèles de Langmuir, l'utilisation des formes non linéaires plutôt que linéaires peut être préférable car les erreurs d'ajustement sont généralement minimisées. Cependant, l'avantage de ces dernières est qu'elles permettent le calcul facile des constantes du modèle.

- L'équation de Freundlich est une équation exponentielle qui indique que lorsque la concentration d'adsorbat augmente, la quantité d'adsorbat sur la surface adsorbante augmente également. L'application du modèle de Freundlich permet d'obtenir les paramètres n , qui donnent des indications sur les énergies de liaison entre les ions métalliques et l'adsorbant, ainsi que k_f (mg/g), qui est lié à la force de liaison. [134]
- L'équation de Temkin, qui est une correction de l'équation de Langmuir prenant en compte l'influence de la température sur l'adsorption [135], suppose que l'énergie d'adsorption de toutes les molécules implique une distribution uniforme de l'énergie de liaison maximale. De plus, elle indique que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique [136]. Dans cette équation, bT représente la constante de Temkin, KT (L/g) est la constante de liaison à l'équilibre, R (kJ·mol/L·K) est la constante universelle des gaz, et T (K) est la température.
- L'isotherme Dubinin-Radushkevich est généralement utilisé pour décrire le mécanisme d'adsorption sur une surface de milieu hétérogène en supposant une distribution d'énergie gaussienne [137]. Dans cette équation, X^m (mg/g) représente la capacité théorique de saturation de l'isotherme, K' (mol²/kJ²) est la constante de Dubinin-Radushkevich, ϵ est le potentiel de Polanyi, R est la constante des gaz, et T (K) est la température absolue.
- Le modèle d'Elovich est basé sur un principe cinétique qui suppose une augmentation exponentielle des sites d'adsorption avec l'adsorption, ce qui suggère une adsorption multicouche [138]. Dans cette équation, K_E représente la constante d'équilibre d'Elovich (L/mg) et q_m représente la capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg/g).
- Les modèles BET supposent la formation de plusieurs couches d'adsorbats à la surface de l'adsorbant, et l'équation de Langmuir est appliquée à chaque couche d'adsorption. Dans cette équation, q_m représente la capacité maximale d'adsorption (mg/g), K est la constante BET, et C_0 est la concentration initiale (mg/L).

Tableau 4.11 : Modèles d'isothermes étudié

Modèle d'isotherme		équation caractéristique	Forme linéaire	Plot
Langmuir	Type I	$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
	Type II		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
	Type III		$q_e = -\frac{q_e}{C_e} \frac{1}{b} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
	Type IV		$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
	Type V		$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich		$q = k_f c_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e = f(\log C_e)$
Temkin		$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$	$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$
Dubinin–Radushkevich		$q_e = X'_m \exp(-K' \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln X'_m - K' \varepsilon^2$	$e = f(X'm)$
Elovich		$\frac{q_e}{q_m} = K e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K e q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
B.E.T		$\frac{q}{q_m} = \frac{K \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K-1) \frac{C}{C_0}\right]}$	$\frac{C_e}{q_e (C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[\frac{C_e}{C_0}\right]$	$\frac{C_e}{q(C_0 - C_e)} = f\left(\frac{C_e}{C_0}\right)$

Tableau 4.12 : Paramètres des isothermes étudié

Des modèles	Paramètres	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C} /$	$T = 50^{\circ}\text{C} /$
		$q_{ex} = 110.867$	$q_{ex} = 106.926$	$q_{ex} = 95.444$
Langmuir 1	q_m	107.181	153.139	157.480
	b	0.355	0.0673	0.0390
	R^2	0.993	0.9413	0.904
Langmuir 2	q_m	113.122	133.511	114.285
	b	0.2932	0.0887	0.0932
	R^2	0.998	0.982	0.995
Langmuir 3	q_m	323.091	1,438.1	1,778.02
	b	0.338	0.0917	0.0692
	R^2	0.9799	0.8065	0.9149
Langmuir 4	q_m	109.96	146.07	127.34
	b	0.3312	0.0739	0.0633
	R^2	0.9799	0.8065	0.9149
Langmuir 5	q_m	107.627	160.70	120.26
	b	0.352	0.0593	0.0776
	R^2	0.993	0.971	0.990
Freundlich	k_f	36.4197	19.7016	20.4339
	n	3.1277	2.0942	2.5012
	R^2	0.9792	0.9127	0.9241
Dubinin–Radushkevich	K' (mol^2/J^2)	-3.9099	-34.0439	-74.2008
	q_m (mg/g)	89.9667	98.8595	94.8218
	R^2	0.8689	0.9908	0.9848
Temkin	b_T	81.2548	74.9265	173.8603
	A	1.7176E+10	13466421.96	4.4909E+21
	R^2	0.8608	0.8427	0.8080
Elovich	K_e	203.8234	404.0933	168.8416
	q_m	0.4848	1.0973	0.7625
	R^2	0.9553	0.7037	0.7968
B.E.T	K	1.0043	1.0002	1.0001
	q_m	18.6429	884.9520	909.0828
	R^2	0.9901	0.1687	0.7149

D'après les résultats obtenus classés sur le tableau ci-dessus on peut tirer les conclusions suivantes :

1. Modèle Langmuir :

Les valeurs de la capacité maximale d'adsorption estimée (q_m) dépendent du type de l'équation linéaire utilisé et de la température,

- à une température de 20°C, les équations de Langmuir 1,2 ,4 et 5 de décrivent parfaitement les données d'équilibres expérimentales, par le fait que les valeurs de coefficient de détermination R^2 sont élevées (0.99) et les capacités maximales d'adsorption sont proche des valeurs expérimentales.
- Pour les deux températures 30°C et 50°C, c'est uniquement l'équation de Langmuir 2 qui peut décrire les données d'équilibres expérimentales.

2. Modèle Freundlich :

- Les valeurs du paramètre "n" sont supérieures à l'unité, indiquant que l'adsorption du métoprolol est favorable pour les trois températures [134]. La valeur du coefficient de détermination R^2 est élevée (0.97) pour la température de 20°C, ce qui permet de décrire de manière plus adéquate les données d'équilibre expérimentales à faible température..

3. Modèle Dubinin-Radushkevich :

- D'après les valeurs du coefficient de détermination R^2 et les capacités maximales d'adsorption estimées (q_m), l'équation du modèle donne un bon ajustement uniquement aux températures élevées.

Il est clair, d'après la Figure.4. 27, que le processus présente un comportement de plateau de saturation en faveur des modèles de Langmuir plutôt qu'un processus d'adsorption multicouche qui est bien décrit par des modèles tels que BET. [131]

Les modèles de Temkin et d'Elovich ont montré des coefficients de détermination relativement faibles, ce qui les a également exclus.

En conclusion ; la deuxième équation linéaire de Langmuir a montré la meilleure correspondance avec les données d'équilibre expérimentales, avec des coefficients de détermination élevés ($R^2 = 0,982-0,995$) pour les trois températures, suggérant une adsorption monocouche du métoprolol [110]. Les valeurs n de l'isotherme de Freundlich étaient supérieures à l'unité, et le $R^2 = 0.9792$ pour la température 20°C ce qui implique que l'adsorption du métoprolol sur le BPPAC était un processus physique favorable pour juste la température 20°C. [139]

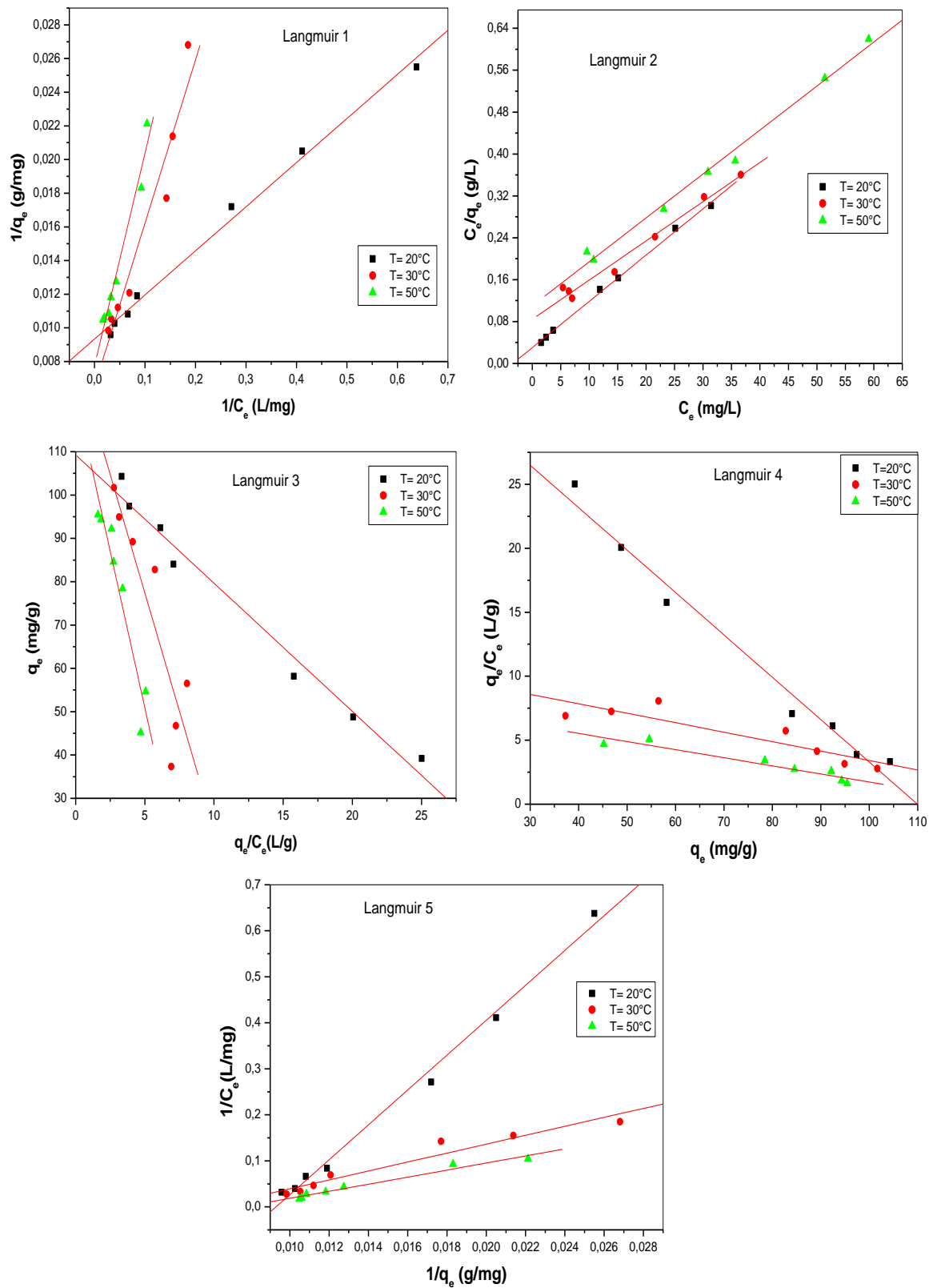


Figure 4.28 : Linéarisation du modèle de Langmuir d'adsorption du métoprolol sur BPPAC

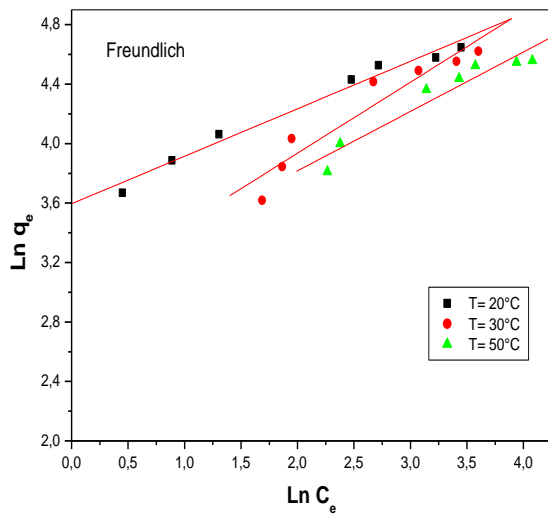


Figure 4.29 : Isotherme d'adsorption Dubinin– Radushkevich

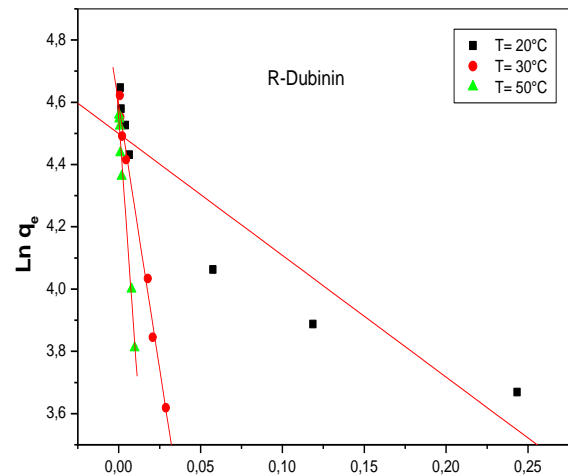


Figure 4.30 : Isotherme d'adsorption de Freundlich

4.4.3 Etudes thermodynamiques d'adsorption

Pour déterminer si le processus d'adsorption était endothermique ou exothermique, des données thermodynamiques telles que la variation de l'énergie libre ΔG° (kJ/mol), de l'enthalpie ΔH° (kJ/mol) et de l'entropie ΔS° (kJ/ K.mol) ont été évaluées. En ce qui concerne la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption, ils peuvent être estimés à l'aide de constantes d'équilibre, comme indiqué par les équations de (8) à (11). [140],[141]

$$K_{ad} = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (4.10)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{ad} \quad (4.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4.12)$$

$$\log K_{ad} = \frac{\Delta S^{\circ}}{2,303RT} - \frac{\Delta H^{\circ}}{2,303RT} \quad (4.13)$$

Où K_{ad} est la constante d'équilibre, C_e est la concentration d'équilibre en solution (mg/L) et C_{Ae} est la quantité de métoprolol adsorbée à l'équilibre (mg/L). R est la constante des gaz parfait (8,314 J/mol·K) et T est la température absolue (K). Cependant, l'approche proposée dans ce travail peut également être considérée comme valide et elle est confirmée par des études rapportées dans la littérature (Fujiwara et al). [61]

L'avantage de cette approche est de préserver le fait que K_{ad} exprime une sorte de répartition du soluté entre la solution liquide et l'adsorbant solide, puisque pour un rapport solide/liquide donné (r), on a :

$$C_{AE} = (C_0 \text{ (mg/L)} - C_e \text{ (mg/L)}) \quad (4.14)$$

avec C_0 (mg/L) et C_e (mg/L), les concentrations initiale et d'équilibre respectivement, et peut être considéré comme une façon équivalente d'exprimer la concentration de l'adsorbant dans l'adsorbant via l'équation 4.8. Cela évite également le problème des unités, puisque K_{ad} doit être sans dimension.

Les valeurs de ΔG° ont été calculées en utilisant l'équation 4.9 et les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception des graphiques de $\log K_{ad}$ vs $1/T$ présentés à la Figure.4.30. À partir des paramètres thermodynamiques obtenus décrits dans le Tableau 4.13, toutes les valeurs de ΔG° étaient négatives, ce qui indique que l'adsorption de métoprolol sur le BPPAC était un processus spontané et thermodynamiquement favorable. Une valeur négative de ΔH° suggère une nature exothermique de l'adsorption, tandis qu'une valeur négative de ΔS° révèle une diminution de l'aléatoire à l'interface solide-solution et l'affinité du BPPAC pour le métoprolol, confirmant une adsorption physique [142]. Les valeurs de ΔG° se situaient entre 1 et 10 kJ/mol, ce qui indique que la physisorption pourrait dominer le processus d'adsorption du métoprolol [143]. Des résultats similaires ont été rapportés dans des travaux de recherche antérieurs. [144]

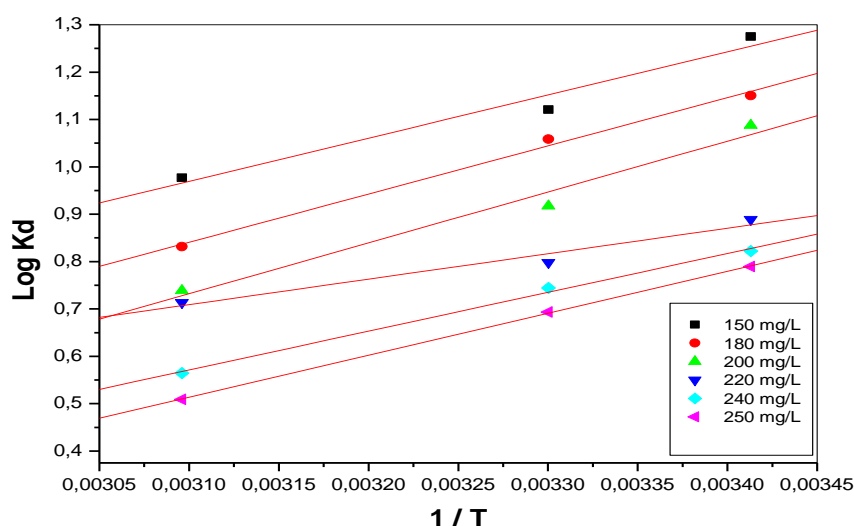


Figure 4.31 : Détermination des paramètres thermodynamiques

Tableau 4.13 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du métoprolol

C ₀ (mg/L)	Δ S (kJ/K.mol)	Δ H (kJ/mol)	ΔG ⁰ (kJ/mol)		
			20 °C	30 °C	50 °C
20	-0.126	-4.219	-5.509	-3.519	-1.615
40	-0.118	-4.206	-7.552	-5.559	-3.867
80	-0.124	-4.525	-9.531	-6.614	-5.555
100	-0.092	-3.560	-8.994	-6.734	-6.016
120	-0.069	-2.848	8.407	-7.002	-6.502
150	-0.035	-1.745	-6.016	-6.217	-6.039

4.5 Cycles de désorption et régénération

La régénération de l'adsorbant a fait l'objet de plusieurs recherches, qui ont été réalisées par différents procédés et réactifs tels que le microonde [145], ou le couplage microonde / rayonnement UV [146]. Dans cette étude, les expériences de régénération du métoprolol ont été menées avec différentes solutions d'HNO₃, HCl, NaOH et d'eau distillée. La figure 4.30 montre que l'HNO₃ était le solvant optimal qui a donné des résultats significatifs avec un taux de désorption de 61,34%. Toutefois, la capacité de régénération a diminué au deuxième cycle en raison de l'élimination incomplète des molécules de métoprolol de la phase solide et des réactions à la surface de l'adsorbant qui peuvent réduire le nombre et la taille des pores ou même endommager la structure du carbone [147],[148]. Aucune désorption intéressante n'a été observée avec l'eau distillée. Cependant, en présence de NaOH et de HCl, le pourcentage de désorption du métoprolol était approximativement le même.

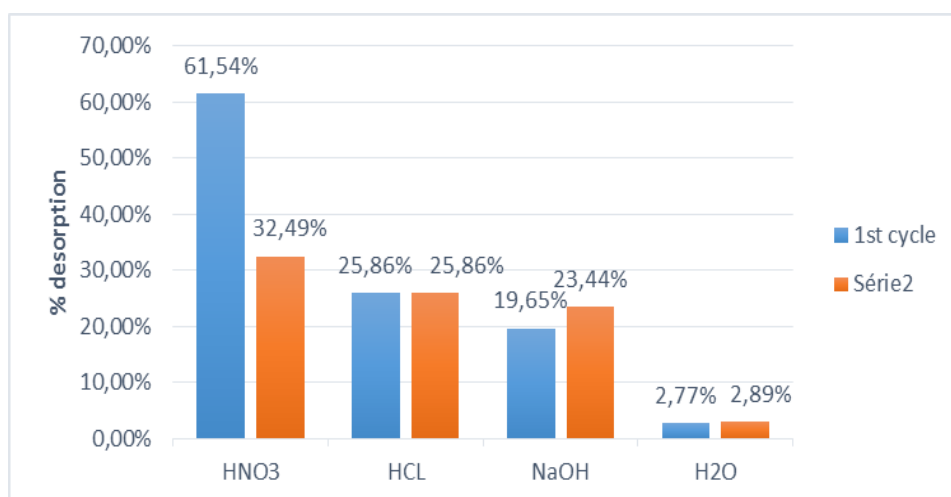


Figure 4.32 : Régénération du BPPAC saturé par le métoprolol

4.6 Conclusion

Dans le cadre de cette étude, des charbons actifs ont été préparés à partir de cosse de fève en utilisant de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique comme agents d'activation chimique. Les adsorbants obtenus ont été évalués a priori en se basant sur les aires de surface spécifique obtenues à l'aide de la technique BET. Des valeurs de 0,422, 38,25 et 1 100,39 m²/g respectivement pour les pelures de haricots crus, le charbon activé à l'acide phosphorique et le charbon activé à l'acide sulfurique ont été obtenues. Cela confirme que le processus d'activation a amélioré l'aire de surface spécifique des pelures de haricots crus par des facteurs de 2 600 et 91 lorsque l'acide phosphorique et l'acide sulfurique ont été utilisés respectivement. Les effets de différents paramètres de fonctionnement tels que le rapport solide-liquide, le pH initial, la concentration initiale, la force ionique du sel et l'agent d'activation ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de l'élimination était fortement affectée par le pH de la solution et la concentration d'électrolyte. Cependant, un taux d'élimination optimal du métoprolol de 98% a été obtenu à température ambiante.

Différents modèles d'isothermes ont été testés pour le cas de l'adsorption du métoprolol sur le charbon activé à l'acide phosphorique à base de cosse de fève, et les coefficients de détermination correspondants ont montré que le meilleur ajustement était obtenu avec le modèle d'isotherme de Langmuir, indiquant une couverture monomoléculaire du métoprolol à la surface de l'adsorbant. L'adsorption du métoprolol était bien décrite par le

modèle de pseudo-deuxième ordre. L'analyse thermodynamique a indiqué que l'adsorption du métoprolol sur le charbon activé à l'acide phosphorique était un processus physique, exothermique et spontané. Des études de désorption ont été réalisées pour explorer la faisabilité de la régénération du charbon actif utilisé, et il a été constaté que jusqu'à 60% du métoprolol retenu pouvait être désorbé avec une solution d' HNO_3 à 0,1 mol/L, bien que ce dernier soit un puissant oxydant capable d'induire des problèmes de stabilité. Enfin, sur la base des résultats obtenus, le charbon activé à l'acide phosphorique à base de gosse de fève s'est révélé être un adsorbant adéquat et performant pour l'élimination du métoprolol des eaux usées générées par des sources spécifiques libérant ce type de composés bêta-bloquants.

Conclusion générale

Conclusion générale

La croissance de la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement, en particulier dans les eaux usées, présente des risques majeurs pour la santé humaine et la santé publique, ainsi que pour la préservation de l'écosystème. Les médicaments, en tant que composés chimiques potentiellement dangereux, sont une préoccupation majeure. C'est pourquoi nous avons proposé une solution à ce problème dans le cadre de notre étude, en utilisant des charbons actifs préparés à partir de l'activation des cosses de fève en utilisant deux agents chimiques l'acide phosphorique et l'acide sulfurique à différents pourcentages.

Pour une bonne compréhension des propriétés structurales des surfaces des adsorbants préparés, différents techniques ont été appliqués, tel que le MEB ; IR ; l'ATG et la BET

Les analyses par le MEB ont permis de visualiser l'hétérogénéité de porosité des supports ; ces derniers ont été évalués aussi en fonction de leur aire de surface spécifique, mesurée à l'aide de la technique BET. Les résultats ont montré des aires de surface spécifiques de 0,422 m²/g pour la cosse de fève brute, 38,25 m²/g pour le charbon activé par l'acide sulfurique à 200%, et 1 100,39 m²/g pour le charbon activé par l'acide phosphorique à 200%. Cela confirme que le processus d'activation a considérablement augmenté l'aire de surface spécifique des cosses de fève, avec des facteurs d'augmentation de 2600 et 91 lors de l'utilisation de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique respectivement.

L'étude de la distribution poreuse nous a renseigné que le volume des pores augmentant avec l'augmentation du pourcentage d'activation en acide phosphorique.

Nous avons également étudié les effets de différents paramètres influant la capacité et le rendement d'élimination de métoprolol, tels que le rapport solide-liquide, le pH initial de la solution, la concentration initiale de métoprolol, la force ionique du sel et la température. Les résultats ont montré que l'efficacité de l'élimination dépend fortement du pH de la solution et de la concentration en électrolyte. Cependant, un taux d'élimination optimal de 98% du métoprolol a été atteint à température ambiante pour le charbon activé par l'acide phosphorique à 200%.

Conclusion générale

Différents modèles d'isothermes ont été testés pour l'adsorption du métoprolol sur les charbons activés à base de cosses de fève. Les résultats ont montré que le modèle d'isotherme de Langmuir offrait le meilleur ajustement, indiquant une couverture monomoléculaire du métoprolol à la surface de l'adsorbant. De plus, l'adsorption du métoprolol était bien décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre.

L'analyse thermodynamique a révélé que l'adsorption du métoprolol sur les charbons activés à l'acide phosphorique était un processus physique, exothermique et spontané. Des études de désorption ont également montré qu'il était possible de régénérer les charbons actifs utilisés, avec une désorption de jusqu'à 60% du métoprolol en utilisant une solution d' HNO_3 à 0,1 mol/L, bien que cela puisse poser des problèmes de stabilité en raison de la nature oxydante de l'acide nitrique.

D'après les résultats obtenus ; on peut dire que les charbons activés à base de cosses de fève, activés par l'acide phosphorique à différents pourcentages (100%, 150%, 200%), se sont révélés être d'excellents adsorbants, en particulier le charbon activé à 200%, qui a atteint un taux d'élimination de 98% pour le métoprolol dans les eaux usées provenant de sources spécifiques libérant ce type de composés bêta-bloquants

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Küster and N. Adler ; Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation doi: 10.1098/rstb.2013.0587 Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci. 2014 Nov 19; 369(1656): 20130587.
- [2] Anna Szymonik, J. Lach, K. Malińska; Fate and Removal of Pharmaceuticals and Illegal Drugs Present in Drinking Water and Wastewater doi:10.1515/eces-2017-0006 Published 1 March 2017 . Ecological Chemistry and Engineering S
- [3] Júlia R. de Andrade. Maria F. Oliveira. Meuris G. C. da Silva and Melissa G. A. Vieira* ; Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 9, 3103–3127. Publication Date: February 12, 2018 doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137
- [4] Biodegradation of Metoprolol in oxic and anoxic hyporheic zone sediments: unexpected effects on microbial communities doi: 10.1007/s00253-021-11466-w Appl Microbiol Biotechnol. 2021; 105(14-15): 6103–6115. Published online 2021 Aug 2
- [5] Henri Aussel, Colette Le Bâcle avec Graziella. Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles Dornier (INRS)
- [6] Peter Berry .fr.strephonsays. difference-between-organic-and-inorganic-compounds Date De Création: 14 Août 2021
<https://fr.strephonsays.com/difference-between-organic-and-inorganic-compounds>
- [7] www.veoliawatertech.com/fr/expertise/applications/industrial-wastewater-treatment
- [8] D.C. Adriano. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Second edition . Springer-Verlag, New York.
- [9] H.B. Bradl., 2005. Chapter 1, sources and Origins of Heavy Metals. Department of Environmental Engineering, University of Applied Sciences Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld, P.O. Box 301380, 55761 Birkenfeld, Germany.
- [10] M. Jozef., Pacyna and Elisabeth G. Pacyna., 2001; An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. Norwegian Institute for Air Research (NILU), Kjeller, Norway.
- [11] https://www.citepa.org/1.3-ML_2020.pdf
- [12] Les métaux lourds ou éléments traces métalliques - notre-planete.info [Internet]. [Cité 7 oct. 2019]. Disponible sur:
https://www.notreplanete.info/environnement/metaux_lourds.php
- [13] www.lenntech.fr/metaux-lourds.htm

- [14] N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, Wei-Wen Liu, C.H. Voon,; Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering* Volume 184, 2017, Pages 469-477.
- [15] Md. Golam Azam un , Md Humayun Kabir un , Md. Aftab Ali Shaikh b c , Shamim Ahmed un , Monika Mahmud c , Sabina Yasmin ; Une élimination rapide et efficace du plomb dans l'eau à l'aide d'oxyde de graphène préparé à partir d'une batterie à cellules sèches
- [16] Tasnim Fahim Chyad a, Rawaa Fahim Chyad Al-Hamadani b, Zaman Ageel Hammood a, Ghasaq Abd Ali b , Mustansiriyah University, Iraq ; Removal of Zinc (II) ions from industrial wastewater by adsorption on to activated carbon produced from pine cone,Al-Esraa University Collage, Iraq; Volume 80, Part 3, 2023, Pages 2706-271
- [17] Xiaotao Zhang,Yinan Hao, Ximing Wang and Zhangjing Chen; Rapid Removal of Zinc(II) from Aqueous Solutions Using a Mesoporous Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste
doi: 10.3390/ma10091002 .*Materials* (Basel). 2017 Sep; 10(9): 1002.
- [18] Villarreal Gomez, A., & Ortega Angulo, K. (2019); Review of characteristics and uses of the plant *Moringa oleífera*.
- [19] Médicament et environnement, rapport de l'académie nationale de pharmacie,2019.
- [20] Montes Perales, J. (2016) ; Diseño de una instalación para recuperación de antibiótico de una corriente de proceso mediante ultrafiltración (Tesis de grado). Univeristat Politécnic de Valencia. Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales Valencia.
- [21] M. bouziani, 2016 ; Traitement de l'acétaminophéne par ozonation dans un milieu basique et étude écotoxicologique de la solution résiduelle.
- [22] Pharmacologie générale toxicology, Isabelle, Héléne, 2008.
- [23] C. edard, 2011 ; Contamination du milieu hydrique par les residus de médicaments humains et vétérinaires: application a l'étude de la présence de fluoroquinolones a usage humain et vétérinaire dans l'eau.
- [24] Togola, 2006
- [25] Lin et Reinhard, 2005
- [26] Mabury (2005)
- [27] Andreozzi et al. (2003)
- [28] M.COLLETTE-BREGAND, A. JAMES, C. MUNSHY, G.BOCQUENÉ ;Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques, , 2009.
- [29] (Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study) *Sci Total Environ*. 2014 Sep 15;493:1122-6. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.039. Epub 2014 Jun 27

- [30] Yi 1 , Qi Sheng 1 , Qian Sui 2 , Huijie Lu 3 Environ Pollut.β-blockers in the environment: Distribution, transformation, and ecotoxicity, Ming 020 Nov;266(Pt 2):115269. Doi: 10.1016/j.envpol.2020.115269.
- [31] <https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9toprolol>.
- [32] O. M. S. Filipe, E. B. H. Santos, M. Otero, E. A. C. Gonçalves, and M. G. P. M. S. Neves ; “Photodegradation of metoprolol in the presence of aquatic fulvic acids. Kinetic studies, degradation pathways and role of singlet oxygen, OH radicals and fulvic acids triplet states”, J. Hazard. Mater., vol. 385, 2020.
- [33] Sayadi AR, Asadpour M, Shabani Z, Sayadi MH; Pharmaceutical pollution of the ecosystem and its detrimental effects on public health. Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences 2012; 11(3): 269-84. [In Persian].
- [34] Amooey AA, Amouei A, Tashakkorian H, Mohseni SN; Performance of clinoptilolite zeolite in removal of dexamethasone from aqueous solutions. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences 2016; 25(133): 128-37. [In Persian].
- [35]<http://base-donneespublique.medicaments.gouv.fr/affichageDoc.php?specid=68743715&typedoc=R>.
- [36] C. Gaudreau ;“évaluation du danger éco toxicologique des bêtabloquants dans le milieu aquatique,” Math. Educ. J., vol. 1, no. 1, p. 75, 2018
- [37] Chrysostomos Chatgililoglu, Academic Editor ;Primary Processes of Free Radical Formation in Pharmaceutical Formulations of Therapeutic Proteins .Biomolecules. 2023 Jul; 13(7): 1142. Published online 2023 Jul 17. doi: 10.3390/biom13071142
- [38]Osmín Avilés-García ^a, Jaime Espino-Valencia ^b, Arisbeht Mendoza-Zepeda ^a, Kingsley Donkor ^c, Sharon Brewer ^c, Rubi Romero ^a, Reyna ; Natividad ^aRemoval of metoprolol by means of photo-oxidation processes <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.014>Volumes 397–399, 1 August 2022, Pages 562-573
- [39] Dariush Naghipour^{1,2} , Abdoliman Amouei^{3,4*}ID, Kamran Taher Ghasemi² ,Kamran Taghavi^{1,2}ID ID;Removal of metoprolol from aqueous solutions by the activated carbon prepared from pine conesEnvironmental Health Engineering and Management Journal 2019, 6(2), 81–88Doi : 10.15171/EHEM.2019.09
- [40] Removal of water pollutants by adsorption on activated carbon prepared from olive-waste cakes and by biological treatment using ligninolytic fungi, Rim Baccar Ep Yangui (July 2013)
- [41] Kayser, Heinrich. "Sur la densification des gaz à la surface en fonction de la pression et de la température", Annalen der Physik und Chemie, volume 248, numéro 4, 1881, pages 526–537.doi:10.1002/andp.18812480404.
- [42] Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, Kenneth Sing. Hardback ; Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications2nd Edition - September 6, 2013
Jean ISBN: 9780080970356. eBook ISBN: 9780080970363

- [43]Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces" Auteurs : Richard I. Masel
Édition : 1ère édition Éditeur : Wiley Année de publication : 1996
- [44](Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment, Dresden, Germany.)
- [45] Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia Of Ecology*, 60-65.
- [46] Seader, J., Henley, E., & Roper, D. (2011). *Separation process principles*. Hoboken, NJ.: Wiley.
- [47] Michelangeli Ortiz, G. (2016). *Optimización del control de la capacidad de adsorción de gases contaminantes en lechos secos*. (Máster universitario en Tecnologías Facilitadoras para la Industria Alimentaria y de Bioprocesos.). UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA BARCELONATECH
- [48] Thajeel, A. (2013). Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Adsorption of Heavy Metal Ions onto Local Activated Carbon. *Aquatic Science And Technology*, 1(2).
- [49] Che Man, H., Hong Chin, W., Rahmati Zadeh, M., & MohdYusof, M. (2012). ADSORPTION POTENTIAL OF UNMODIFIED RICE HUSK FOR BORON REMOVAL. *Bioresources.Com*, 7(3).
- [50] Vesna V., Velickovic, Sava. (2013). Adsorption of azo dyes on polymer materials.
- [51] SaeidAzizian (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 1, pp. 47-52.
- [52] Jean-Pierre Simonin (2016), On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 300, pp. 254-263.
- [53] K. Fujiwara et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *J. Hazard. Mater* (2006).
- [54] Shaarani et al, 2010
- [55] Giles et al., 1974.
- [56] H. Maiza (2008), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, *Ecole Nationale Supérieur Polytechnique*, p.3, 4.
- [57]. A. Boivin (2003), Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36.
- [58] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL ET J. ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », *Technique de l'Ingénieur P1050*
- [59]. M. A. SLASLI, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de NEUCHÂTEL (2002)

- [60], F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* ; 90, 3689, (1994).
- [61]. F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno- Castilla *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 93, 2211, (1997).
- [62] Shungang Wan, Zulin Hua, Lei Sun, Xue Bai, Lu Liang, Biosorption of nitroimidazole antibiotics onto chemically modified porous biochar prepared by experimental design: Kinetics, thermodynamics, and equilibrium analysis, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 104, Part A, 2016, 422-435.
- [63] A.O, D., A.P, O., & A.M, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45
- [64] O.Karnitz Jr. , L. Vinicius Alves Gurgel , Ju´lio Ce´sar Perin de Melo, V. R. Botaro , T. M. Sacramento Melo , R. Pereira de Freitas Gil , L. F. Gil , Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse *Bioresource Technology* 98 (2007) 1291–1297;
- [65] BET Adsorption Isotherm Equation and Applications BimalRaut May 5, 2022 (Adsorption)
- [66] K. D. Belaid et S. Kacha ; Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois ; Volume 24, numéro 2, 2011 Document généré le 11 oct. 2023 16:58
- [67] Suhas, P.J.M., Carrott, M.M.L., Carrott, R, 2007, Lignin from natural adsorbent to activated carbon, *Bioresour, Technol*, 98, 2301-2312.
- [68] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.-N.A, 2002, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 52, 105–117
- [69] Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F, 2004, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surf. A: Physicochem, Eng, Aspects*, 241, 15-25.
- [70] C.K. Singh a, J.N. Sahu a, K.K. Mahalik a, C.R. Mohanty b, B. Raj Mohan c, B.C. Meikap a .Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with sulphuric acid,* Received 10 May 2007; received in revised form 4 August 2007; accepted 16 August 2007 Available online 22 August 2007 *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 221–228
- [71] Marianne Miguet. Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Université de Perpignan, 2015. Français. NNT : 2015PERP0029. tel-01236848
- [72] (Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry)
- [73] P. Echlin, Handbook of sample preparation of scanning electron microscopy and XRay micro analysis., Springer, United Kingdom, 2009.

- [74] CREANGĂ, M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, 2007.
- [75] ZAPATTA-MASSOT, C. Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux. Thèse de doctorat, 2004.
- [76] Abramovic B, Kler S, Sojic D, Lausevic M, Radovic T, Vione D. Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate in suspensions of two TiO₂-based photocatalysts with different surface area. Identification of intermediates and proposal of degradation pathways. *J Hazard Mater* 2011; 198: 123-32. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.017.
- [77] Kibbey TC, Paruchuri R, Sabatini DA, Chen L. Adsorption of beta blockers to environmental surfaces. *Environ SciTechnol* 2007; 41(15): 5349-56. doi: 10.1021/es070152v.
- [78] Baek MH, Ijagbemi CO, O SJ, Kim DS. Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 820-8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.110.
- [79] De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies* 2016; 9: 10-40. doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- [80] Zhou Y, Zhang L, Cheng Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. *J MolLiq* 2015; 212: 739-62. doi: 10.1016/j.molliq.2015.10.023.
- [81] Liu QT, Williams HE. Kinetics and degradation products for direct photolysis of beta-blockers in water. *Environ SciTechnol* 2007; 41(3): 803-10. doi: 10.1021/es0616130.
- [82] Moctezuma E, Leyva E, Lopez M, Pinedo A, Zermeno B, Serrano B. Photocatalytic degradation of métoprolol tartrate. *Top Catal* 2013; 56(18-20): 1875-82. doi: 10.1007/s11244-013-0119-x.
- [83] Metoprolol Fiche de Données de Sécurité conformément au règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH) modifié par le règlement (UE) 2020/878 Date d'émission: 03/04/2023 Version: 1.0
- [84] Fondamentaux de la chimie analytique / Douglas A. Skoog, Donald M. Owest, F. James Holler, Stanley R. Accroupi. Skoog, Douglas A., West, Donald M., Holler, F. James, auteur.; Crouch, Stanley R., auteur. 2014
- [85] Jagtoyen, M., Derbyshire, F, 1998, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon*, 36, 1085-1097.
- [86] Molina-Sabio, M., Caturla, F., Rodriguez-Reinoso, F, 1995, Influence of the atmosphere used in carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones, *Carbon*, 33, 1180-1182.
- [87] Jagtoyen, M, Derbyshire, F, 1998, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon*, 36, 1085-1097.

- [88] Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodrigues-Reinoso, F, 1991, Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂, Carbon, 29 (7), 999-1007.
- [89] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL ET J. ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050.
- [90] S. KORICHI, A.ELIAS, A. MEFTI, «Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation», Applied Clay Science 42 (2009) 432-438
- [91] CHARPIN, B. RASNEUR, « Mesure des surfaces spécifiques », Technique de l'Ingénieur P1045 (1982).
- [92] D. F. CARTER, « Spectroscopic Studies of Vanadium and Chromium in Crystalline and Amorphous Matrices », Thèse PHD, Florida State University (2003)
- [93] A. LECLOUX, « Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux », Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, tome I, Fasc 4 (1971) 169-209
- [94] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, J. Hazard. Mater. 175 (2010) 779–788.
- [95] I. Villaescusa, N. Fiol, J. Poch, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, Desalination, 270 (2011) 135–142.
- [96] Biosorption of pharmaceuticals from wastewater using *Moringaoleifera* as biosorbent
- [97] M.S. Solum, R.J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, Carbon, 33 (1995) 1247–1254
- [98] <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
- [99] L.-Y. Hsu, H. Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, Fuel Process. Technol., 64 (2000) 155–166.
- [100] W.-C. Tan, R. Othman, A. Matsumoto, F.-Y. Yeoh, The effect of carbonisation temperatures on nanoporous characteristics of activated carbon fibre (ACF) derived from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibre, J. Therm. Anal. Calorim., 108 (2012) 1025–1031.
- [101] V.M. Gun'ko, V.V. Turo, O.P. Kozynchenko, V.G. Nikolaev, S.R. Tennison, S.T. Meikle, E.A. Snezhkova, A.S. Sidorenko, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, D.O. Klymchuk, S.V. Mikhalovsky, Activation and structural and adsorption features of activated carbons with highly developed micro-, meso- and macroporosity, Adsorption, 17 (2011) 453–460.
- [102] S.A. Mirzaee, B. Bayati, M.R. Valizadeh, H.T. Gomes, Z. Noorimotlagh, Adsorption of diclofenac on mesoporous activated carbons: physical and chemical activation, modeling with genetic programming and molecular dynamic simulation, Chem. Eng. Res. Des., 167 (2021) 116–128.

- [103] N. Jaafarzadeh, Z. Baboli, Z. Noorimotlagh, S. Silva Martínez, M. Ahmadi, S. Alavi, S.A. Mirzaee, Efficient adsorption of bisphenol A from aqueous solutions using low-cost activated carbons produced from natural and synthetic carbonaceous materials, *Desal. Water Treat.*, 154 (2019) 177–187.
- [104] A. Özer, G. Dursun, Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *J. Hazard. Mater.*, 146 (2007) 262–269.
- [105] J. Sahar, A. Naeem, M. Farooq, S. Zareen, S. Sherazi, Kinetic studies of graphene oxide towards the removal of rhodamine B and congo red, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 101 (2021) 1258–1272.
- [106] R.K. Sheshdeh, M.R.K. Nikou, K. Badii, N.Y. Limaee, G. Golkarnarenji, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles modified diatomite in aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45 (2014) 1792–1802.
- [107] M. Zamouche, L. Mouni, A. Ayachi, I. Merniz, Use of commercial activated carbon for the purification of synthetic water polluted by a pharmaceutical product, *Desal. Water Treat.*, 172 (2019) 86–95.
- [108] H. Ali, S.K. Muhammad, Biosorption of crystal violet from water on leaf biomass of *Calotropis procera*, *J. Environ. Sci. Technol.*, 1 (2008) 143–150.
- [109] N.V. Suc, D.K. Chi, Removal of rhodamine B from aqueous solution via adsorption onto microwave-activated rice husk ash, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 38 (2016) 216–222.
- [110] O.S. Bello, K.A. Adegoke, O.O. Sarumi, O.S. Lameed, Functionalized locust bean pod (*Parkia biglobosa*) activated carbon for Rhodamine B dye removal, *Heliyon*, 5 (2019) e02323, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02323.
- [111] C.K. Singh, J.N. Sahu, K.K. Mahalik, C.R. Mohanty, B. Raj Mohan, B.C. Meikap, Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with sulphuric acid, *J. Hazard. Mater.*, 153 (2008) 221–228.
- [112] D. Naghipour, A. Amouei, K.T. Ghasemi, K. Taghavi, Removal of metoprolol from aqueous solutions by the activated carbon prepared from pine cones, *Environ. Health Eng. Manage. J.*, 6 (2019) 81–88.
- [113] S. Bousba, A.-H. Meniai, Adsorption of 2-chlorophenol on sewage sludge based adsorbent: equilibrium and kinetic study, *Chem. Eng. Trans.*, 35 (2013) 854–869.
- [114] C.-H. Weng, Y.-T. Lin, T.-W. Tzeng, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *J. Hazard. Mater.*, 170 (2009) 417–424.
- [115] E.K. Guechi, Equilibrium, kinetics and mechanism for the removal of Rhodamine B by adsorption on Okoume (*Aucoumea klaineana*) sawdust from aqueous media, *Desal. Water Treat.*, 94 (2017) 164–173.
- [116] M. Pedrosa, R.S. Ribeiro, S. Guerra-Rodríguez, J. Rodríguez-Chueca, E. Rodríguez, A.M.T. Silva, M. Đolic, A.R. Lado, *Spirulina*-based carbon bio-sorbent for the efficient removal of metoprolol, diclofenac and other micropollutants from wastewater, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, 18 (2022) 100720, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100720.

- [117] S. Smart, S. Liu, J.M. Serra, J.C. Diniz da Costa, A. Iulianelli, A. Basile, Chapter 8 – Porous Ceramic Membranes for Membrane Reactors, A. Basile, Ed., Handbook of Membrane Reactors: Fundamental Materials Science, Design and Optimisation, Volume 1 in Woodhead Publishing Series in Energy, Woodhead Publishing, 2013, pp. 298–336.
- [118] M. Ghaedi, J. Tashkhourian, A.A. Pebdani, B. Sadeghian, F.N. Ana, Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal of reactive orange 12 on platinum nanoparticle loaded on activated carbon as novel adsorbent, Korean J. Chem. Eng., 28 (2011) 2255–2261.
- [119] T. Shojaeimehr, F. Rahimpour, M.A. Khadivi, M. Sadeghi, A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu²⁺ adsorption optimization using light expanded clay aggregate (LECA), J. Ind. Eng. Chem., 20 (2013) 870–880.
- [120] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. ASCE, 89 (1963) 31–59.
- [121] S.S. Vieira, Z.M. Magriotis, N.A.V. Santos, M. das Graças Cardoso, A. Saczk, Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: an efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes, Chem. Eng. J., 183 (2012) 152–161.
- [122] S. Zafara, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of nickel ions, Desal. Water Treat., 167 (2019) 277–290.
- [123] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphates release and sorption in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 44 (1980) 265–268.
- [124] F. Deniz, D.S. Saygideger, Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Desalination, 262 (2010) 161–165.
- [125] A. Benhouria, M.A. Islama, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, B.H. Hameed, Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue, Chem. Eng. J., 270 (2015) 621–630.
- [126] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, Chem. Eng. Res. Des., 109 (2016) 495–504.
- [127] C.H. Giles, D. Smith, A. Huiston, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, J. Colloid Interface Sci., 47 (1974) 755–765.
- [128] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. (Resumed), 11 (1960) 3973–3993.
- [129] S.N. Souissi, A. Ouderni, A. Ryel, Adsorption of dyes onto activated carbon prepared from olive stone, J. Environ. Sci., 17 (2005) 998–1003.

- [130] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, 261 (2010) 52–60.
- [131] B. Belhamdi, Z. Merzougui, M. Trari, A. Addoun, A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of L-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones), *J. Appl. Res. Technol.*, 14 (2016) 354–366.
- [132] Z. Anfar, M. Zbair, H. Ait Ahsaine, M. Ezahri, N. ElAlem, Well-designed WO₃/activated carbon composite for Rhodamine B removal: synthesis, characterization, and modelling using response surface methodology, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, 26 (2018) 389–397.
- [133] V. Vimonses, S.M. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chem. Eng. J.*, 148 (2009) 354–364.
- [134] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 358–471.
- [135] J. Guo, S. Chen, L. Liu, B. Li, P. Yang, L. Zhang, Y. Feng, Adsorption of dye from wastewater using chitosan–CTAB modified bentonites, *J. Colloid Interface Sci.*, 382 (2012) 61–66.
- [136] J.F. Duarte Neto, I.D.S. Pereira, V.C. da Silva, H.C. Ferreira, G. de A. Neves, R.R. Menezes, Study of equilibrium and kinetic adsorption of Rhodamine B onto purified bentonite clays, *Cerâmica*, 64 (2018) 598–607.
- [137] L.Z. Lee, M.A.A. Zaini, Rhodamine B dyes adsorption on palm kernel shell based activated carbons, *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.*, 15 (2019) 743–747.
- [138] M.C. Ncibi, A.M. Ben Hamissa, A. Fathallah, M.H. Kortas, T. Baklouti, B. Mahjoub, M. Seffen, Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp., *J. Hazard. Mater.*, 170 (2009) 1050–1055.
- [139] J. Shah, M. Rasul Jan, A. Haq, Y. Khan, Removal of Rhodamine B from aqueous solutions and wastewater by walnut shells: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 7 (2013) 428–436.
- [140] K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda, Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin, *J. Hazard. Mater.*, 146 (2006) 39–50.
- [141] S. Doyurum, A. Celik, Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake, *J. Hazard. Mater.*, 138 (2006) 22–28.
- [142] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Colloids Surf., A*, 307 (2007) 45–52.
- [143] T. Phatthanakittiphong, G.T. Seo, Characteristic evaluation of graphene oxide for Bisphenol A adsorption in aqueous solution, *Nanomaterials (Basel)*, 6 (2016) 128, doi: 10.3390/nano6070128.

- [144] K. Vijayaraghavan, Y.-S. Yun, Biosorption of C.I. Reactive Black5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brownseaweed *Laminaria* sp., *Dyes Pigm.*, 76 (2008) 726–732.
- [145] Ribas M. C. Ribas et al., Adsorption of Procion Red MX-5B dye from aqueous solution using homemade peach and commercial activated carbons, *Applied Water Science*, June 2020.
- [146] Liao P, Yuan S, Xie W, Zhang W, Tong M, Wang K (2013) Adsorption of nitrogen-heterocyclic compounds on bamboo charcoal: kinetics, thermodynamics, and microwave regeneration. *J Colloid Interface Sci* 390(1):189–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.037>
- [147] Sun CL, Wang CS (2010) Estimation on the intramolecular hydrogenbonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. *J Mol Struct: Theochem* 956(1–3):38–43. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.06.020>.
- [148] Sun Y, Zhang B, Zheng T, Wang P (2017) Regeneration of activated carbon saturated with chloramphenicol by microwave and ultraviolet irradiation. *Chem Eng J* 320:264–270. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.007>.

Removal of metoprolol by adsorption onto activated carbon prepared from a food by-product

Djanet Belkharchouche, Naima Gherbi, Abdeslam-Hassen Meniai*

Laboratoire De L'Ingénierie Des Procédés D'Environnement, Université de Constantine 3, Algeria, emails: meniai@yahoo.fr (A.-H. Meniai), beldjanet@yahoo.fr (D. Belkharchouche), naima.gherbi@univ-constantine3.dz (N. Gherbi)

Received 12 March 2022; Accepted 20 August 2022

ABSTRACT

Two activated carbons were prepared by chemical impregnation of bean peels using phosphoric and sulphuric acids, respectively, and tested for the removal of metoprolol from water. Retention capacities of 107.5 and 90 mg/g were achieved for phosphoric and sulphuric acids activated carbons, respectively. These values were by far much higher than 2.98 mg/g, the retention capacity corresponding to raw bean peels. The phosphoric acid activated carbon showed the best retention of metoprolol and therefore it was considered to investigate the effects of operating parameters like the adsorbent dosage, the initial concentration, the solution pH, the ionic strength and the temperature. The adsorbent was characterized by pH_{pzc} , thermogravimetric analyses, infrared spectrum and Brunauer–Emmett–Teller analysis. The results of batch metoprolol adsorption onto phosphoric acid activated carbon showed that the optimal solid-liquid ratio was 2 g/L for which the maximum adsorption capacity was 107.5 mg of metoprolol/g of activated carbon, corresponding to a percentage retention efficiency of 98%. The kinetic data showed relatively fast metoprolol sorption onto the phosphoric acid activated carbon, reaching equilibrium in 5 min with initial concentrations lower than 150 mg/L. The results indicated that the adsorption kinetics was well described by the pseudo-second-order model. The adsorption data were best fitted by Langmuir adsorption isotherm model and were also used to calculate thermodynamic parameters like Gibbs free energy, enthalpy and entropy variations.

Keywords: Adsorbent; Bean peels, Metoprolol; Activated carbon; Pharmaceutical pollutant; Adsorption capacity; Activating agents

1. Introduction

It is well established that the pharmaceutical industry is one of the great sources of pollution of the environment, where pharmaceutical compounds are detected with significant concentrations in surface, subsurface and ground waters, domestic and municipal wastewaters, industrial effluents, etc. [1]. These pharmaceutical substances are not biodegradable [2] and cannot be eliminated due to their resistance to conventional wastewater treatments [3]. However, they may be discharged into the aquatic environment and may even reach drinking water intakes [4].

There are several physical and chemical techniques to remove pharmaceuticals compounds from wastewaters. Among these methods, adsorption has shown to be a promising treatment technique, offering advantages such as lower energy consumption and simpler operation conditions in comparison to other tertiary treatments [5].

The adsorption of pharmaceuticals onto natural materials, that is, soils [6], clays [7,8], hydrous oxides [9] and silica [10] has been discussed in details in the literature. Therefore in order to identify potential solid materials as efficient, abundant and low cost adsorbents, the present study focussed on the preparation of an activated carbon (AC)

*Corresponding author.



NometPrénom: djanet BELKHARCHOUCHE
Titre ELABORATION D'UN BIOSORBANT A BASE DE LA GOUSSE
DE FEVE EN VUE DE L'ELIMINATION DES PRODUITS
PHARMACEUTIQUES (METOPROLOL)
DES EAUX USEES
Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de
Doctorat de science Génie en des Procédés, en Génie Chimique

Résumé

Des charbons actifs ont été préparé à partir de cosse de fève en utilisant une imprégnation chimique avec de l'acidephosphorique à différentes pourcentage X_p (100 %, 150 %, 200 %) ainsi que l'acide sulfurique à 200 %. Ils ont ensuite été testés pour éliminer le métoprolol de l'eau. Les charbons activés à l'acide phosphorique ont atteint des capacités de rétention de 107,5 mg/g, tandis que ceux activés à l'acide sulfurique ont atteint 90 mg/g. Ces valeurs étaient considérablement plus élevées que la capacité de rétention de 2,98 mg/g observée pour les cosses de fève non traitées. Les charbons activés à l'acide phosphorique ont montré la meilleure capacité de rétention du métoprolol qui augmente avec le pourcentage d'activation en acide phosphorique X_p , ce qui a conduit à l'étude des paramètres opératoires tels que la quantité d'adsorbant, la concentration initiale, le pH de la solution, la force ionique et la température. Les caractéristiques de l'adsorbant ont été analysées, notamment le pH_{pzc} , les analyses thermogravimétriques, les spectres infrarouge et l'analyse Brunauer–Emmett–Teller (BET). Les résultats des essais d'adsorption en batch du métoprolol sur les charbons activés à l'acide phosphorique ont montré que le rapport solide-liquide optimal était de 2 g/L, avec une capacité d'adsorption maximale de 107,5 mg de métoprolol par gramme de charbon activé pour un pourcentage d'activation en acide phosphorique à 200%, qui correspondant à un taux de rétention de 98 %. Les données cinétiques ont montré une adsorption relativement rapide du métoprolol sur les charbons activés à l'acide phosphorique, atteignant l'équilibre en 5 minutes pour des concentrations initiales inférieures à 150 mg/L. Les résultats ont suggéré que la cinétique d'adsorption était bien décrite par le modèle de pseudo-deuxième ordre. De plus, les données d'adsorption ont été ajustées de manière optimale par le modèle d'adsorption de Langmuir, permettant également le calcul de paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie.

Mots-clés : Adsorbant ; cosse de fève ; Métoprolol ; Charbon activé ; Polluant pharmaceutique ; Capacité d'adsorption ; Surfaces spécifiques ; Agents d'activation.

Directeur de thèse: A.H. MENIAI-Université Constantine 3

Année Universitaire: 2023-2024