



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

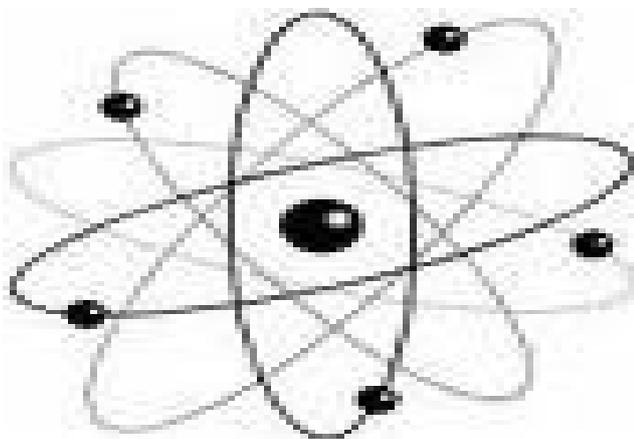


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

*Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un produit pharmaceutique sur charbon actif en poudre*

*Présenté par :*

*DJELLABI LAMIA*

*Devant le Jury :*

Benakcha Rachid

M. C .B Université Med Khider-Biskra

*Président*

Boukraa Aissam

M .A.A Université Med Khider-Biskra

*Rapporteur*

Ouakaf Amira

M .A.A Université Med Khider- Biskra

*Examinatrice*

**Liste des tableaux**

<b>Tableau I-1.</b>	Exemples de médicaments retrouvés dans l'environnement.....	<b>7</b>
<b>Tableau I-2.</b>	Concentrations extrêmes de différents médicaments (ng/L) mesurées dans différents estuaires de France.....	<b>9</b>
<b>Tableau I-3.</b>	Revue des contaminations maximales des eaux potables à travers le monde.....	<b>11</b>
<b>Tableau I-4.</b>	Concentrations de 4 molécules en entrée et sortie de STEP à Berlin....	<b>12</b>
<b>Tableau I-5.</b>	Différentes classes de perturbateurs endocriniens.....	<b>17</b>
<b>Tableau II-1.</b>	Avantages et inconvénients du charbon en poudre.....	<b>37</b>
<b>Tableau III-1.</b>	Caractéristiques de l'ibuprofène (XYDOL).....	<b>52</b>
<b>Tableau IV-1.</b>	Propriétés physico-chimiques et structures de l'ibuprofène.....	<b>55</b>
<b>Tableau IV-2.</b>	Les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de l'ibuprofène....	<b>56</b>
<b>Tableau IV-3.</b>	Quelques caractéristiques du CAP.....	<b>58</b>

**Liste des figures**

<b>Figure I-1.</b>	Mise en forme d'un médicament.....	<b>4</b>
<b>Figure I-2.</b>	Schéma Détaillé du renouvellement des eaux souterraines.....	<b>10</b>
<b>Figure I-3.</b>	Schématisation des sources et voies de contamination de l'environnement aquatique par les résidus médicamenteux.....	<b>13</b>
<b>Figure I-4.</b>	Schéma de la chaîne alimentaire de la mer.....	<b>15</b>
<b>Figure I-5.</b>	Courbe effet/dose en « U » inversé.....	<b>15</b>
<b>Figure I-6.</b>	Photos d'une larve de poisson-zèbre âgée de 4 jours, exposée à de l'eau (FW) et à de l'eau contenant 100ng/L d'éthinylestradiol (E2).....	<b>16</b>
<b>Figure I-7.</b>	Illustration de la diminution de la fertilité masculine.....	<b>18</b>
<b>Figure II-1.</b>	Etapes décrivant le phénomène d'adsorption.....	<b>26</b>
<b>Figure II-2.</b>	Schéma de l'adsorption physique.....	<b>27</b>
<b>Figure II-3.</b>	Représentation de l'adsorption de l'adsorbant à la surface d'un adsorbant.....	<b>29</b>
<b>Figure II-4.</b>	Structure du volume poreux d'un bon adsorbant.....	<b>30</b>
<b>Figure II-5.</b>	Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	<b>32</b>
<b>Figure II-6.</b>	Modèle d'adsorption en monocouche.....	<b>34</b>
<b>Figure II-7.</b>	Modèle d'adsorption en multicouches.....	<b>35</b>
<b>Figure II-8.</b>	Charbon actif.....	<b>36</b>
<b>Figure III-1.</b>	Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	<b>47</b>
<b>Figure III-2.</b>	Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.....	<b>47</b>
<b>Figure III-3.</b>	Spectrophotomètre UV/Visible utilisé.....	<b>48</b>
<b>Figure III-4.</b>	Granulomètre Laser Malvern Mastersizer 2000 pour la granulométrie.....	<b>49</b>
<b>Figure III-5.</b>	Essai au bleu de méthylène.....	<b>50</b>
<b>Figure III-6.</b>	Boîte de l'Ibuprofène (NEUPREN) 400 mg.....	<b>51</b>
<b>Figure IV-1.</b>	Formule chimique de la molécule de l'ibuprofène.....	<b>55</b>
<b>Figure IV-2.</b>	Spectre FT-IR de l'ibuprofène.....	<b>56</b>
<b>Figure IV-3.</b>	Spectre FT-IR de charbon actif pur.....	<b>57</b>
<b>Figure IV-4.</b>	Distribution granulométrique.....	<b>58</b>
<b>Figure IV-5.</b>	Spectre FT-IR d'adsorption (C=1g/l, pH=6, t =20 min, T=15°C).....	<b>59</b>
<b>Figure IV-6.</b>	Spectre FT-IR d'adsorption (C=0,5g/l, pH=8, t=20 min, T=15°C).....	<b>60</b>

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure IV-7.</b>	Spectre FT-IR d'adsorption (C=0,1g/l, pH= (2-3), t=20 min, T=18°C).....	<b>60</b>
<b>Figure IV-8.</b>	Spectre FT-IR d'adsorption (C=0,1g/l, pH= (2-3), t =5 min, T=18°C).....	<b>61</b>
<b>Figure IV-9.</b>	Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène.....	<b>62</b>
<b>Figure IV-10.</b>	Temps d'équilibre.....	<b>62</b>
<b>Figure IV-11.</b>	Cinétique d'adsorption de l'ibuprofène (b/ $\lambda$ = 220 nm) à différentes concentrations sur le CAP.....	<b>64</b>
<b>Figure IV-12.</b>	Linéarisation de l'isotherme d'adsorption de l'ibuprofène sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir.....	<b>64</b>

# Introduction générale

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans l'amélioration de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles<sup>1</sup>. Des molécules pharmaceutiques ont été détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80, mais ce n'est que récemment que des études ont mis en relief la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans les eaux<sup>1</sup>. Ceci a eu pour conséquence un intérêt plus accru pour le développement des recherches sur le comportement et les impacts sur l'environnement et la santé de ces produits. Une enquête effectuée au niveau des officines pharmaceutiques de la région algéroise a permis de collecter des informations intéressantes sur la consommation des médicaments dans notre pays. Ainsi, nous avons appris que les antalgiques sont les produits les plus consommés suivis par les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les médicaments destinés aux maladies chroniques tels que le diabète et l'hypertension<sup>2,3</sup>.

L'objet de ce présent travail est donc l'étude de l'effet de la concentration sur l'adsorption d'un produit pharmaceutique (l'ibuprofène) sur le charbon actif en poudre.

Pour réaliser cet objectif, la présente étude a été répartie en quatre chapitres avec une introduction et une conclusion.

### **Références Bibliographiques**

1. Pépin J.M., « Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement ». Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke., Sherbrooke, Québec, Canada, (2006). disponible sur : <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1314909>.
2. Chritensen FM., Pharmaceutical in the environnement - A human risk ? Reg. Toxicol. Pharmacol., 28 (1998) 212-221.
3. Schulman L.J., Sargent E. V. and all, A Humain Health Risk Assessment of Pharmaceuticals in the Aquatic Environmen. Hum. Ecol. Risk. Assess., 8 (2002) 657-680.

## CHAPITRE I

### REJETS DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES

#### **I-1-Introduction<sup>1</sup>.**

Depuis quelques années, les scientifiques commencent à s'intéresser aux rejets de substances médicamenteuses dans le milieu naturel. Jusqu'à présent, ce problème était occulté par les rejets hospitaliers solides, tels que les seringues, les organes... On considérait même que les rejets dans les égouts permettaient de se débarrasser des déchets indésirables. En outre, la complexité et le nombre de molécules qui entrent en jeu ont longtemps empêché des études approfondies. Mais, aujourd'hui, avec la forte augmentation de la consommation de médicaments et surtout depuis la découverte en 1992, dans les eaux résiduaires de station d'épuration, d'acide clofibrique, principal métabolite d'un médicament baissant le taux de cholestérol, on se préoccupe du destin et de l'occurrence de résidus pharmaceutiques dans les eaux. Notamment, certains d'entre eux, comme l'acide clofibrique, ont une structure proche de celle des pesticides et les scientifiques s'interrogent sur les effets qu'ils peuvent avoir à long terme sur la santé de l'homme et l'environnement. C'est dans ce contexte que se place cette synthèse bibliographique portant sur les substances médicamenteuses rejetées dans les eaux usées urbaines. On se limitera aux produits destinés à l'homme car très peu de produits vétérinaires passent par les réseaux d'eaux usées urbaines.

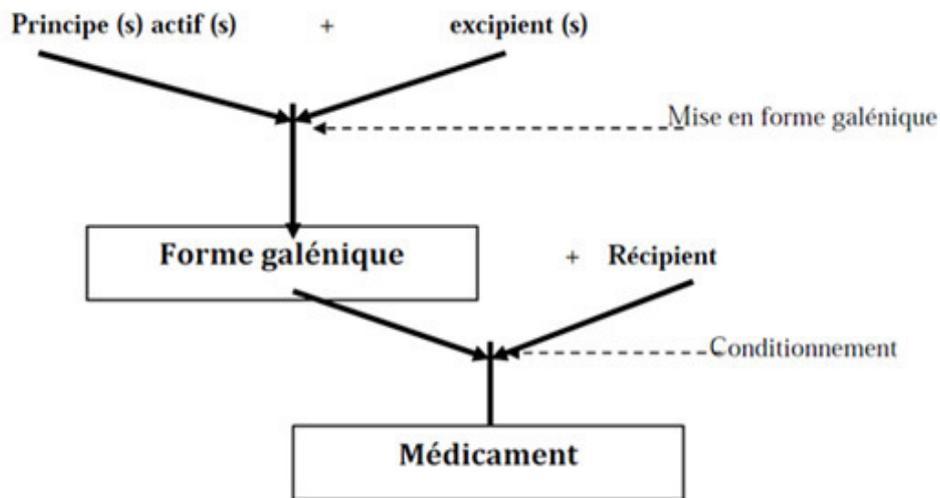
#### **I-2-définition d'un médicament<sup>1</sup>.**

Un médicament c'est toute substance utilisée pour prévenir, atténuer, ou guérir une maladie ou ses symptômes.

« Toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal, ou pouvant leur être administrée en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique ».

#### **I-2-1-Mise en forme d'un médicament<sup>1</sup>.**

Un médicament se compose d'un ou de plusieurs principe actifs et d'excipients. L'ensemble étant contenu dans un récipient.



**Figure I-1.** Mise en forme d'un médicament

### **I-2-1-1-Principe actif.**

Le principe actif d'un médicament est une substance d'origine chimique ou naturelle caractérisée par un mécanisme d'action curatif ou préventif précis dans l'organisme.

Est une substance active douée de propriétés pharmacologiques, et est donc à la base de l'effet thérapeutique.

### **I-2-1-2-Excipient.**

L'excipient est une substance d'origine chimique ou naturelle qui facilitent l'utilisation du médicament mais ne présentent pas d'effet curatif ou préventif.

La fonction d'un excipient est de servir de vecteur (véhicule ou base) au principe actif ou d'entrer dans la composition du vecteur contribuant ainsi à certaines propriétés du produit telles que la stabilité, le profil biopharmaceutique, l'aspect et l'acceptabilité pour le patient et la facilité de fabrication.

### **I-2-1-3-Récipient.**

Le récipient est destiné au conditionnement, le protégeant ainsi de l'environnement extérieur. L'ensemble est regroupé dans un emballage accompagné d'une notice explicative.

## **I-3-Etat des lieux de la situation.**

Les progrès analytiques ont permis depuis quelques dizaines d'années de révéler la présence, dans les eaux de notre environnement, de résidus médicamenteux en quantités variables et appartenant à diverses classes thérapeutiques.

**I-3-1-Présence de composés médicamenteux dans les eaux environnementales.****I-3-1-1-Historique de ces découvertes.**

La mise en évidence des premiers résidus médicamenteux dans les eaux remonte à l'année 1976, à Kansas City dans le Missouri, où des concentrations de 28,79 µg/L d'acide salicylique (analgésique, métabolite de l'aspirine) et 7,09 µg/L d'acide clofibrigue (hypolipémiant) avaient été quantifiées dans les eaux de la station d'épuration de « BigBlue Rivers »<sup>2</sup>. Ces concentrations représentaient respectivement 8,64 kg et 2,13 kg de médicaments déversés chaque jour dans les eaux.

Cependant, les premiers rapports scientifiques concernant la présence de résidus médicamenteux dans les eaux, publiés aux Etats Unis dans les années 70, n'ont reçu que peu d'attention, jusqu'à ce que de premiers liens soient établis entre un produit pharmaceutique, l'éthinylestradiol, et certains effets sur les poissons. En effet, il est aujourd'hui scientifiquement prouvé que cet œstrogène est responsable du phénomène de féminisation des poissons (truites arc-en-ciel, carpes, gardons, poissons-zèbre...) entraînant leurs extinctions progressives dans de nombreux pays<sup>3</sup>. Suite à cette découverte, l'attention scientifique portée sur les traces de médicaments dans les eaux et leurs impacts sur l'environnement s'est nettement accrue. En conséquence, le nombre de rapports et publications sur le sujet a largement progressé<sup>4</sup>.

De nos jours, les résidus médicamenteux sont devenus un fait avéré et reconnu par les scientifiques qui suscite progressivement l'intérêt des collectivités.

Les gouvernements commencent à se pencher sur le sujet afin de déterminer et résoudre les problèmes et risques sous-jacents.

Les difficultés rencontrées aujourd'hui concernent, d'une part la quantification de ces contaminations environnementales et d'autre part la détermination des risques sanitaires associés.

**I-3-1-2-Progrès de l'analyse physico-chimique et difficultés.**

L'analyse des résidus médicamenteux a été sensiblement améliorée depuis une dizaine d'années. En effet, grâce à l'utilisation de méthodes de couplage de la chromatographie en phase gazeuse ou de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse (GC-MS-MS, LC-MS-MS)<sup>3</sup>, il est aujourd'hui possible d'identifier et de quantifier des molécules organiques polaires présentes dans les eaux et ce jusqu'à des concentrations inférieures au ng/L.

A noter que le couplage de ces deux techniques analytiques permet une identification très précise des constituants présents dans un échantillon. En effet, la chromatographie utilisée seule permet une séparation des différents constituants d'un mélange, mais l'interprétation structurale et l'identification de ces composés, par cette technique, s'avère plus délicate. De ce fait, un couplage avec la spectrométrie de masse, après séparation chromatographique, rajoute une seconde dimension analytique et facilite l'identification des composés<sup>5</sup>.

Toutefois, malgré les nombreux efforts analytiques accomplis, les scientifiques doivent faire face à certaines difficultés : des matrices complexes (telles les eaux résiduaires), une grande diversité de molécules présentant des fonctions chimiques variées (médicaments, métabolites, produits de dégradation) ainsi que de très faibles concentrations (parfois inférieures au ng)<sup>6</sup>.

De plus, ces techniques d'analyses sont souvent validées au niveau des laboratoires de recherche uniquement et ne sont donc pas encore utilisées voire maîtrisées en routine. Une collaboration entre laboratoires semble nécessaire afin d'harmoniser les protocoles et permettre le développement de méthodes fiables et standardisées dans le but d'obtenir à terme des résultats pouvant être comparés.

Pour se faire, des analyses inter-laboratoires d'échantillons tests sont régulièrement mises en place afin de juger de la fiabilité et de la précision des méthodes développées par les différents laboratoires s'intéressants à ces questions.

Les travaux de recherche sont conduits de diverses manières afin de couvrir un nombre croissant de substances. Parmi les composés à investiguer, l'étude de faisabilité à partir des protocoles d'études multi-résidus existants est souvent réalisée en première intention. Lorsque l'expérimentation de ces protocoles est infructueuse, le suivi de ces substances peut conduire au développement de méthodes en mono-résidu, soit pour la préparation de l'échantillon, soit pour le choix d'une technique analytique appropriée. L'inconvénient majeur des méthodes de type mono-résidu est le fort impact financier qu'elles représentent pour le suivi d'un grand nombre d'analytes. De ce fait, la recherche de ces substances est souvent abandonnée et les composés sont alors déclassés des listes d'investigation<sup>7</sup>.

### **I-3-1-3-Diversité des composés et variabilité des concentrations.**

Plus de 400 composés pharmaceutiques appartenant à diverses classes thérapeutiques sont été détectés à des concentrations allant du ng/L ( $10^{-9}$ g/L) au µg/L ( $10^{-6}$ g/L) et ce dans diverses matrices environnementales : les eaux de surface et les effluents des stations

d'épuration mais aussi les eaux souterraines, les eaux potables ou encore les eaux marines. Les principales classes de médicaments et molécules concernées sont plus de 3000 médicaments à usage humain et 300 médicaments vétérinaires qui sont actuellement disponibles sur le marché français et nombre d'entre eux n'ont pas encore été recherchés<sup>3,6</sup>.

Parmi la variété des composés retrouvés, on dénote à la fois des médicaments à usage humain et des médicaments à usage vétérinaire. Les 3 classes thérapeutiques les plus retrouvées dans l'environnement sont les antibiotiques, les anti-inflammatoires ainsi que les  $\beta$ -bloquants (**Tableau I-1**).

**Tableau I-1.** Exemples de médicaments retrouvés dans l'environnement<sup>3</sup>

Classe thérapeutique	Molécules
<b>Antibiotiques</b>	Ofloxacine, Chlortétracycline, Oxytétracycline, Streptomycine, Fluméquine, Ciprofloxacine, Triméthoprime, Pénicilline, Lincomycine, Amoxicilline Spiramycine, Azithromycine, Clarithromycine, Erythromycine
<b>Anti-inflammatoires/ analgésiques</b>	Acideacétylsalicylique, Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométhacine, Naproxène, Phénazone, Fénoprophène, Paracétamol
<b><math>\beta</math>-bloquants</b>	Métoprolol, Propanolol, Nadolol

La liste des résidus médicamenteux ne s'arrête pas là. En effet, de nombreuses substances pharmaceutiques sont métabolisées et génèrent différents produits de transformation, également présents dans l'environnement. Cependant, ces métabolites ne sont que peu cités dans les publications car ils ne sont encore que rarement recherchés, du fait de la complexité de cette tâche et du manque de techniques analytiques adaptées.

Par ailleurs, la quantification des résidus médicamenteux présents dans les eaux diverge énormément entre les pays. En effet, les concentrations sont variables du fait du développement socio-économique, de l'activité humaine, de la réglementation, de l'accès au soin, de l'environnement récepteur ainsi que des moyens mis en œuvre pour le traitement des eaux et pour l'approche analytique quantitative. Dans les pays en voie de développement, comme l'Inde, bien que l'accès au soin soit limité, la pollution des eaux par les médicaments y est très importante de par la présence de nombreuses industries pharmaceutiques délocalisées, d'infrastructures de traitement des eaux peu performantes et

de pouvoirs publics fermant les yeux sur les rejets industriels, souvent reversés directement dans l'environnement<sup>8</sup>.

De plus, un paramètre supplémentaire doit être pris en considération, il s'agit de la persistance des composés dans l'environnement.

Une fois rejetés dans un milieu, les substances pharmaceutiques continuent leur cycle de dégradation et subsistent pendant des périodes plus ou moins longues, souvent méconnues du fait du peu de données disponibles<sup>9</sup>.

En résumé, les doses de médicaments retrouvées dans les eaux sont « un milliard de fois plus faibles » que les doses actives, selon le Professeur ROIG B, responsable de l'unité bio-diagnostic du laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé (LERES). Cependant aucune étude ne permet de savoir quels sont les effets sur notre organisme d'une exposition au très long terme, ni les effets synergiques de différents résidus médicamenteux, ni les éventuels effets croisés médicaments/micropolluants «effets cocktails», ni les effets des métabolites issus de la dégradation des médicaments. En revanche, ce risque est déjà avéré chez l'animal, en particulier chez les poissons, et laisse donc supposer de potentiels dangers pour l'homme<sup>6</sup>.

#### **I-3-1-4-Contamination des différents milieux aquatiques.**

Comme évoqué au préalable, les résidus médicamenteux sont détectés dans tous les milieux aquatiques. La présence des molécules est directement dépendante de leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leur solubilité dans l'eau, leur stabilité et leur demi-vie.

Cette dernière donnée peut être très variable, de quelques heures ou quelques jours pour le diclofénac, l'ibuprofène (anti-inflammatoires), l'ofloxacine ou le sulfaméthoxazole (antibiotiques) à quelques mois pour l'acide clofibrique (hypolipémiant) et la carbamazépine (anti-épileptique)<sup>10</sup>.

Malheureusement, peu de données concernant la dégradation des molécules dans les différents milieux aquatiques sont disponibles à l'heure actuelle<sup>11</sup>.

#### **a-Eaux de surface.**

Les eaux de surface correspondent aux lacs, cours d'eaux, etc., soit un grand nombre de bassins récepteurs des effluents rejetés par les stations d'épuration. Ces eaux reçoivent donc les résidus médicamenteux non éliminés par les traitements épuratoires. Du fait de l'effet de dilution dans ces milieux, les concentrations retrouvées dans les eaux de surface sont tout de même abaissées par rapport à celle retrouvées dans les eaux résiduaires<sup>9</sup>.

Des scientifiques ont pu mesurer les concentrations de 8 médicaments dans les eaux de différents estuaires français afin de comparer leur état de contamination par les résidus médicamenteux (**Tableau I-2**). Ainsi, tandis que la Gironde et la Loire semblaient peu touchées par les pollutions médicamenteuses, l'Adour et surtout la Seine, affichaient des résultats plus significatifs<sup>12</sup>.

De plus, les sédiments de ces eaux suscitent de plus en plus l'intérêt des scientifiques du fait de leur capacité à emmagasiner des quantités très importantes de résidus médicamenteux, phénomène très important notamment à proximité des fermes d'élevage piscicoles.

**Tableau I-2.** Concentrations extrêmes de différents médicaments (ng/L) mesurées dans différents estuaires de France<sup>12</sup>

Molécule	Classe thérapeutique	Gironde	Loire	Adour	Seine
Aspirine	Antalgique	LD – 0	LD – 27	8 – 28	0 – 0
Caféine	Stimulant psychotrope	LD – 5	LD – 73	0 – 2	40 – 860
Diclofénac	Anti-inflammatoire	LD – 1	LD – 6	0 – 23	0 – 28
Gemfibrozil	Hypolipémiant	LD – 1	LD – 2	1 – 9	0 – 15
Ibuprofène	Anti-inflammatoire	LD – 2	LD – 9	14 – 37	0 – 45
Kétoprofène	Anti-inflammatoire	LD – 3	LD – 9	0 – 0	0 – 12
Naproxène	Anti-inflammatoire	LD – 1	LD – 8	1 – 6	0 – 103
Carbamazépine	Anti-épileptique	LD – 2	LD – 228	0 – 8	9 – 132

### b- Eaux souterraines.

La notion d'eaux souterraines englobe toutes les eaux se trouvant sous la surface du sol, dans les pores ou fissures de roches, de ce fait on parle souvent de roches aquifères. Ces aquifères souterrains constituent la réserve majeure d'eau douce et sont, par conséquent, exploités pour l'approvisionnement d'eau potable ainsi que pour l'alimentation des industries. Cependant, des études ont prouvé la présence de résidus médicamenteux dans ces eaux.

Une étude allemande datant de 2011 et portant sur 105 échantillons d'eaux souterraines a permis de mettre en évidence la présence de molécules pharmacologiques dans 39 des 105 échantillons à des concentrations de l'ordre de 10 ng/L. Les molécules retrouvées sont par exemple des  $\beta$ -bloquants, analgésiques, anti-épileptiques (carbamazépine), anti-inflammatoires (diclofénac), antibiotiques ou produits de contrastes iodés<sup>13</sup>.

Ainsi, les aquifères sont vulnérables quant à la contamination par les pollutions médicamenteuses, de par le phénomène de renouvellement de leurs eaux, par infiltration des eaux superficielles à travers les sols. Cette contamination est variable selon la profondeur de l'aquifère, la nature des terrains ainsi que selon l'absence d'une éventuelle protection géologique<sup>9</sup> (Figure I-2).

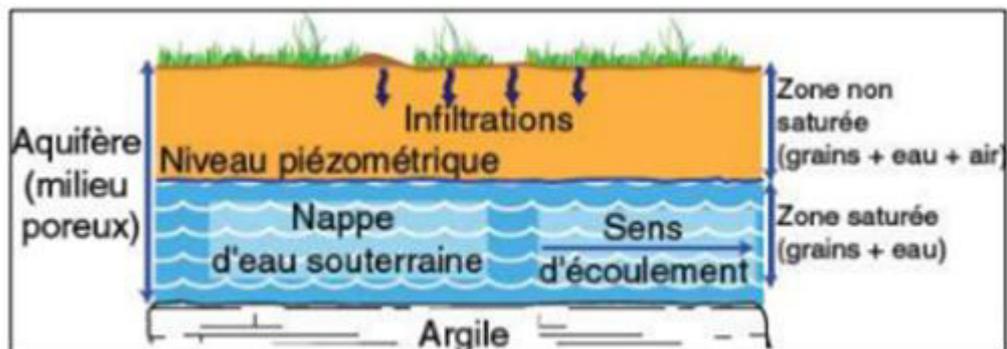


Figure I-2. Schéma Détaillé du renouvellement des eaux souterraines<sup>14</sup>

### c-Eaux destinées à la consommation humaine.

Les eaux destinées à la consommation humaine, communément appelées eaux potables, sont obtenues par traitement des eaux brutes, représentées par des eaux souterraines et de surfaces, en fractions variables. Suit une réglementation très stricte en Europe, afin d'obtenir des eaux potables de qualité, sans dangers pour la population.

Cependant, malgré des traitements de purification sophistiqués, des études ont permis de mettre en évidence la présence de molécules médicamenteuses dans « l'eau du robinet », des anticancéreux comme le méthotrexate et la bléomycine<sup>15,16</sup>, mais aussi la carbamazépine ou le gembrozil<sup>17,18</sup>, ou encore le diazépam<sup>19</sup>.

De même, des scientifiques ont examiné la contamination des eaux de boisson à travers le monde et obtenus les concentrations maximales en résidus médicamenteux de classes thérapeutiques différentes, présentés dans le (Tableau I-3). Les résultats mettent en lumière les limites des méthodes de traitement utilisées dans les différents pays, y compris la combinaison de traitements par ozonation et charbon activé, qui n'ont pas été en mesure d'éliminer systématiquement le gembrozil et la carbamazépine présents<sup>20,21</sup>.

Cette contamination de l'eau potable révèle la présence, dans les eaux naturelles, de résidus médicamenteux difficiles à éliminer. Elle met également en lumière des procédés de traitement inadaptés aux substances pharmaceutiques présentes, ainsi qu'un manque de

surveillance et de réglementation de ces substances, encore non intégrées aux paramètres chimiques à contrôler régulièrement dans les eaux potables.

**Tableau I-3.** Revue des contaminations maximales des eaux potables à travers le monde<sup>21</sup>

Molécule	Classe thérapeutique	Concentration maximale (ng/L)	Pays concerné
Bezafibrate	Hypolipémiant	27	Allemagne
Bléomycine	Anti-cancéreux	13	UK
Acide clofibrique	Hypolipémiant	270	Allemagne
Carbamazépine	Anti-épileptique	258	USA
Diazépam	Benzodiazépine	23,5	Italie
Diclofénac	Anti-inflammatoire	6	Allemagne
Gemfibrozil	Hypolipémiant	70	Canada
Phénazone	Anti-inflammatoire	400	Allemagne
Propyphénazone	Anti-inflammatoire	120	Allemagne
Tylosine	Antibiotique vétérinaire	1,7	Italie

#### d- Eaux résiduaires.

Les eaux résiduaires correspondent aux eaux usées d'origine urbaine, amenées aux stations d'épuration par le réseau. Ces eaux usées sont fortement chargées en substances médicamenteuses du fait de la consommation et de l'excrétion importantes de médicaments par la population. Cependant, les procédés d'assainissement des stations d'épuration (STEP) conçus il y a de cela une vingtaine d'années en France ne sont pas en mesure de dégrader entièrement ce type de pollution.

Ainsi, des études ont pu démontrer la présence d'une grande variété de substances pharmaceutiques au sein des effluents en sortie de traitement.

Le projet AMPERES, en particulier, s'attachant à l'étude des micropolluants dans les eaux en entrée et sortie de 21 stations d'épurations françaises, est arrivé à la conclusion suivante: « 90% des substances pharmaceutiques quantifiées dans les eaux brutes se retrouvent dans les rejets des procédés biologiques à des concentrations supérieures à 100 ng/L, en raison de leurs propriétés physico-chimiques et de leur concentration élevée en entrée de stations d'épuration »<sup>22</sup>.

De même une étude réalisée dans différentes STEP à Berlin a mis en évidence des concentrations élevées en polluants médicamenteux que ce soit dans les affluents ou les

effluents (**Tableau I-4**). Par ailleurs, les données mettent en évidence, une très grande variabilité de la biodégradation des molécules.

**Tableau I-4.** Concentrations de 4 molécules en entrée et sortie de STEP à Berlin<sup>23</sup>

Molécule	Classe thérapeutique	Concentration dans Affluents (µg/L)	Concentration dans effluents (µg/L)	Rapport des concentrations (%)
Acide clofibrrique	Hypolipémiant	0,95	0,73	0
Carbamazépine	Anti-épileptique	3,80	5,00	8
Diclofénac	Anti-inflammatoire	7,10	4,70	17
Caféine	Stimulant/psychotrope	640	3	99,9

Les substances médicamenteuses possèdent trois devenir potentiels au sein des stations d'épuration. Premièrement, elles peuvent subir une décomposition complète par minéralisation et ainsi aboutir à la production de dioxyde de carbone et d'eau. Deuxième voie possible, les résidus médicamenteux de nature lipophile peuvent être retenus par la phase solide et par conséquent entrer dans la composition des boues d'épuration, utilisées par la suite pour l'agriculture. Enfin, les composés médicamenteux peuvent également subsister les eaux assainies, sous forme dégradée ou inchangée, du fait de traitements inadaptés et ainsi être rejetés dans l'environnement<sup>3</sup>.

Cependant, il est important de souligner que malgré une nette amélioration des connaissances relatives à la contamination des milieux naturels, les connaissances concernant les traitements en station d'épuration restent encore insuffisantes aujourd'hui. Ceci s'expliquant par le fait que les recherches de quelques nano-grammes de micropolluants sont délicates et très coûteuses<sup>24</sup>.

#### **e-Eaux marines.**

Les eaux marines renferment également des résidus médicamenteux comme le prouvent les recherches dans la Mer du Nord où des concentrations de 1 à 2 ng/L d'acide clofibrrique (hypolipémiant) sont retrouvées, soit 48 à 96 tonnes de rejets annuels<sup>25</sup>.

Selon une étude du Docteur SPIROUX J, généraliste à Rouen, la Mer du Nord s'enrichirait chaque année de 50 à 100 tonnes d'hypolipémiants<sup>26</sup>.

Dans la Calanque de Corti ou aux environs de Marseille, des concentrations élevées, entre 200 et 8 000 ng/L d'aspirine, de diclofénac, de kétoprofène, de caféine et entre 3 et 100 ng/L de diazépam, nordiazépam (benzodiazépines), amitriptyline (anti-dépresseur), carbamazépine (anti-épileptique) et gemfibrozil (hypolipémiant) ont été mesurées à 300 m du rejet d'une STEP dépourvue de traitement biologique<sup>12</sup>.

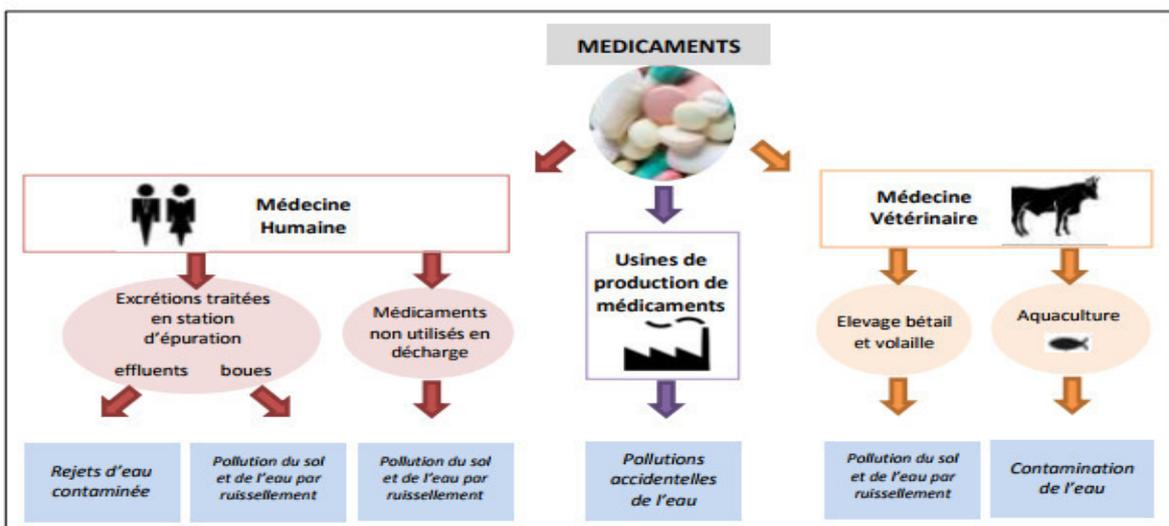
De plus, il est surprenant d'apprendre qu'un site d'enfouissement de déchets en eaux profondes couvrant 500 km<sup>2</sup> était utilisé aux USA entre 1972 et 1983, dans lequel 30 à 280 millions de litres de déchets pharmaceutiques ont été déposés chaque année, sans en connaître les conséquences pour l'environnement<sup>9</sup>.

Par ailleurs, la contamination des mers par les élevages intensifs de saumons et crevettes dans les mangroves et par l'aquaculture en général est une réalité, au vu des antibiotiques utilisés par ajout direct dans les eaux<sup>27</sup>.

Ainsi, l'ensemble des ressources en eaux témoignent de la problématique émergente des résidus médicamenteux dans les eaux. Afin de mieux cerner ce phénomène, il est important de s'intéresser de plus près à ses origines.

### I-3-2-Origines de la contamination de l'environnement aquatique.

La contamination des diverses matrices aqueuses de notre environnement a trois origines principales, développées ci-après : la médecine humaine, la médecine vétérinaire et enfin les usines de production des médicaments (Figure I-3)<sup>28, 29</sup>.



**Figure I-3.** Schématisation des sources et voies de contamination de l'environnement aquatique par les résidus médicamenteux

#### **I-4-Risques sanitaires conséquents.**

De nombreuses questions d'ordre sanitaire sont aujourd'hui sous le feu des projecteurs: quels sont les effets d'une exposition à long terme à ces médicaments à faibles doses dans les eaux et une toxicité supplémentaire peut-elle se manifester du fait d'interactions entre les substances médicamenteuses, voire avec les autres micropolluants ?

Ces questions sont d'autant plus pertinentes que certaines études de l'environnement aquatique sont en mesure aujourd'hui de fournir des preuves de la toxicité de résidus médicamenteux, notamment en ce qui concerne les dérivés hormonaux.

D'autres observations avancées par les scientifiques, sont plus hypothétiques du fait d'un manque de preuves solides, mais prêtent tout de même à réflexion.

Les principaux aspects de ces observations scientifiques sont détaillés ci-après, suivis par l'exposition des difficultés rencontrées à l'heure actuelle afin d'évaluer les risques réels de la présence de ces résidus médicamenteux dans les eaux.

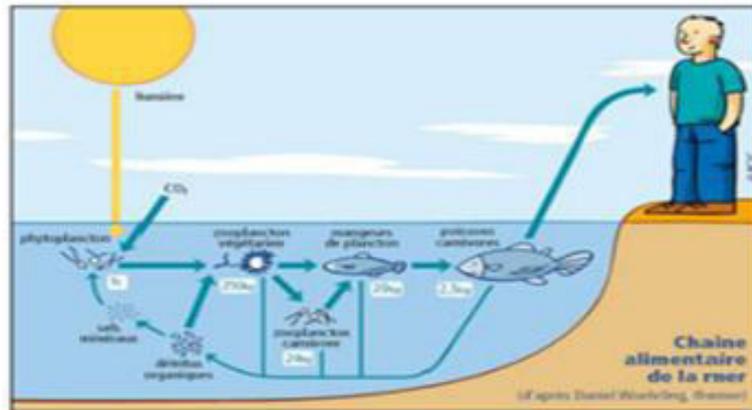
##### **I-4-1-Troubles chez les animaux.**

###### **I-4-1-1-Féminisation des poissons.**

Il est aujourd'hui avéré, que les médicaments hormonaux stéroïdiens, sont à l'origine de perturbations des fonctions reproductrices ainsi que du développement des organismes aquatiques à de très faibles concentrations, de 0,1 à 0,5 ng/L<sup>30</sup>.

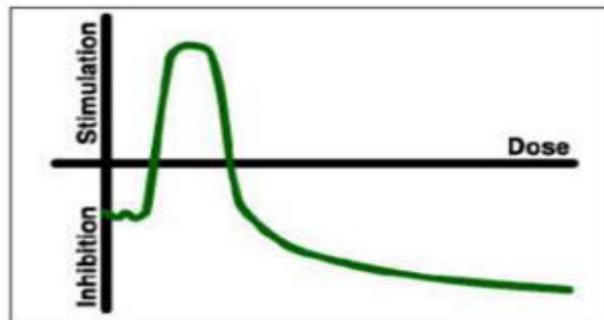
En effet, des scientifiques britanniques ont pu mettre en évidence un phénomène de féminisation des poissons sauvages (gardons), lié aux œstrogènes présents dans ces eaux, dans les rivières du Royaume-Uni. Ce phénomène est lié à une augmentation de la concentration sanguine de vitellogénine chez les mâles, protéine dont la synthèse est induite par les œstrogènes et est normalement présente en fortes concentration dans le sang des femelles uniquement. Cette protéine a la particularité d'atteindre les ovocytes par la circulation sanguine, pour y être précurseur des vitellines, molécules entrant dans la composition de l'enveloppe de l'œuf. Ces études ont montré que les poissons pouvaient posséder des gonades mixtes, c'est-à-dire des testicules renfermant également des ovules. En conséquence, ces poissons intersexués ont vu leur capacité de reproduction réduite jusqu'à 76 %<sup>31</sup>.

A long terme, cette démasculinisation est susceptible d'entraîner une diminution de la taille des populations de poissons ainsi que d'induire des effets sur l'ensemble de la chaîne alimentaire dont ils font partie<sup>32</sup> (Figure I-4).



**FigureI-4.** Schéma de la chaîne alimentaire de la mer<sup>33</sup>

Il est, par ailleurs, important de souligner que pour ces substances, il n'y a pas de relation de proportionnalité entre la dose et l'effet. Ainsi un effet à faible dose est parfois plus important qu'à de fortes doses comme l'illustre (la **FigureI-5**)<sup>34</sup>, ci-dessous.



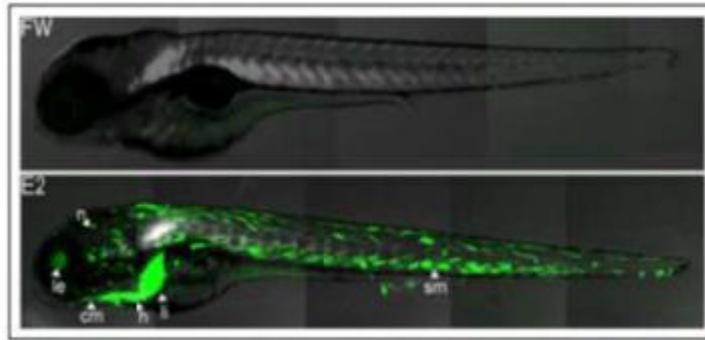
**Figure I-5.** Courbe effet/dose en « U » inversé

#### I-4-1-2-Nouvelles découvertes par fluorescence.

L'équipe du Professeur TYLER CR a également mis au point un poisson-zèbre transgénique, sensible aux polluants oestrogéniques. En effet, grâce à l'introduction d'un gène responsable de la synthèse d'une protéine aux propriétés fluorescentes au contact des polluants, le poisson-zèbre possède la particularité d'émettre des signaux verts fluorescents dans les parties du corps où les composés chimiques oestrogéniques sont actifs.

Les scientifiques prennent donc aujourd'hui conscience, que bien d'autres parties du corps, hormis les fonctions reproductrices, sont exposées aux risques. Par exemple, dans le cas d'une exposition à l'éthinylestradiol, le cœur, le foie, le muscle squelettique et les yeux de ce poisson-zèbre s'illuminent en vert (**Figure I-6**).

Par conséquent, il sera possible « de cibler plus efficacement les effets sanitaires de ces substances chimiques préoccupantes » comme le confie le Professeur TYLER CR<sup>35</sup>.



**Figure I-6.** Photos d'une larve de poisson-zèbre âgée de 4 jours, exposée à de l'eau (FW) et à de l'eau contenant 100ng/L d'éthinylestradiol (E2)

Ainsi les poissons sont aujourd'hui considérés comme un indicateur clé de l'impact des polluants oestrogéniques, car ces derniers absorbent et accumulent ces substances jour après jour et en quantités beaucoup plus importantes que l'homme.

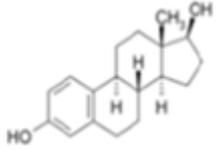
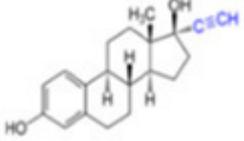
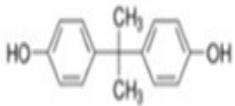
#### **I-4-1-3-Notion de perturbateurs endocriniens.**

Les dérivés hormonaux ne sont pas les uniques responsables de ces troubles observés chez les poissons. En effet, ces phénomènes sont attribués, par les scientifiques, à des composés chimiques variés, rassemblés sous le nom de perturbateurs endocriniens. Au total ce sont plus de 500 substances qui portent cette étiquette et sont susceptibles d'agir de manière combinée sur les mêmes cibles<sup>34</sup>.

Parmi ces substances, on en recense 3 grandes catégories : les hormones naturelles, les hormones de synthèse présentes dans les pilules contraceptives et enfin de nombreuses substances chimiques, comme les phtalates, les parabènes ou bien encore le bisphénol A (**Tableau I-5**).

Ces perturbateurs endocriniens sont, depuis des années, soupçonnés d'être à l'origine de nombreux autres phénomènes comme : la diminution importante du nombre de rapaces de différentes espèces autour des grands lacs d'Amérique du nord (1962), les troubles de la reproduction des visons américains et des loutres (1977), la masculinisation des gastéropodes marins (1972), les micro-pénis des alligators du lac Apopka en Floride (1994), les défaillances du système immunitaire des phoques gris (1989) et des ours polaires (2003), la disparition des abeilles (2012), etc<sup>34</sup>. Dans le cadre de cet exposé, seuls les résidus médicamenteux et les troubles associés sont étudiés.

Tableau I-5. Différentes classes de perturbateurs endocriniens<sup>34</sup>

Substance	Exemple	Molécule
Hormones naturelles	Estradiol	
Hormones de synthèse	Ethinylestradiol	
Substances chimiques	Bisphénol A	

#### I-4-2-Troubles chez l'homme.

Les preuves solides avancées par les scientifiques quant aux perturbations de la reproduction des poissons ne peuvent que soulever des questions quant à la survenue de tels phénomènes chez l'homme, car les systèmes hormonaux sont très semblables chez tous les vertébrés. Hors, depuis une cinquantaine d'années, de sérieux troubles de la reproduction sont observés chez l'homme, mais à l'heure actuelle, les liens entre ces différentes observations n'ont pas été formellement démontrés, bien que fortement soupçonnés.

Depuis les années 1950, les pays industrialisés voient, en effet, les troubles de la reproduction augmenter chaque année. Chez les hommes, on assiste à une augmentation inquiétante des cancers du testicule, des malformations génitales ainsi que des stérilités. En cinquante ans, le sperme s'est appauvri en moyenne de 50% de ses spermatozoïdes, soit 1% de perte par an (**FigureI-7**).

Une étude des données du Laboratoire de Biologie de la reproduction à Paris, a permis de calculer précisément le pourcentage d'appauvrissement du sperme chez les donneurs sur une période de 20 ans. Le constat est alarmant, la diminution des spermatozoïdes dans le sperme des donneurs est de 40%, soit 2% par an. De plus, la qualité du sperme a nettement diminué du fait de la perte de motilité des spermatozoïdes et du changement de morphologie de ces cellules reproductrices.

Par ailleurs, la fréquence des cancers du sein chez la femme est passée de 1 cancer pour 20 femmes en 1960 à 1 cancer pour 8 femmes aujourd'hui et chez les fillettes on observe une puberté de plus en plus précoce<sup>36</sup>.



**Figure I-7.** Illustration de la diminution de la fertilité masculine<sup>37</sup>

Ces différentes observations sont montrées du doigt par les scientifiques, souhaitant mettre en lumière le rôle joué par l'environnement, dans le développement de ces atteintes à la reproduction humaine. Cependant, il est difficile de mettre en évidence des liens de causes à effets, du fait d'une part, de délais importants entre les phases d'exposition et d'apparition de ces troubles, ainsi que d'autre part, du nombre très important de substances auxquelles les hommes sont exposés de nos jours et ce, souvent à de très faibles doses.

### **I-5-les Traitements d'épuration.**

Comme la législation n'impose rien pour les médicaments et qu'il est difficile d'estimer les résidus en sortie d'établissement, les traitements spécifiques aux substances pharmaceutiques sont très peu nombreux, voire même inexistantes pour ces médicaments<sup>38</sup>.

Ainsi, exception faite des anticancéreux, le seul traitement à intervenir a lieu dans les stations d'épuration, mais il n'est pas spécifique.

#### **I-5-1-les installations classées.**

Les entreprises pharmaceutiques et quelques centres hospitaliers sont des installations classées soumises à autorisation. Conformément à l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO du

3 mars 1998), les paramètres globaux (tels que la DCO (Demande Chimique en Oxygène), le pH et la température) doivent être mesurés quotidiennement<sup>39</sup>. Par ailleurs, un laboratoire extérieur à l'organisme prélève et analyse des paramètres tels que l'azote libre ou les phénols<sup>40</sup>. Les effluents ne sont pas rejetés dans les eaux usées mais sont traités par une filière spécialisée de destruction par incinération. Le suivi du devenir de ces substances est très strict.

Les différentes analyses réalisées ne concernent donc pas directement la nature des substances qui sont rejetées. En effet, il n'existe pas de norme limitant les concentrations de telle ou telle substance pharmaceutique.

### **I-5-2-Les stations d'épuration.**

Pour les autres sources de rejets de substances médicamenteuses dans les eaux usées, il n'y a aucun traitement avant l'arrivée à la station d'épuration. A ce niveau, la pollution causée par les substances médicamenteuses est acide<sup>41</sup>. Cependant, une enquête menée auprès de stations d'épuration révèle que, même au niveau de ces stations, rien de spécifique n'est mis en place pour traiter ce type de rejets<sup>42</sup>.

Une étude a été réalisée sur différentes stations d'épuration (STEP) pour voir les capacités comparatives de chacune d'elles : les STEP à boue activée en aération prolongée sont les plus nombreuses et semblent les mieux adaptées<sup>41</sup>. Une autre étude menée au Brésil prouve que les concentrations en résidus polaires sont plus faibles dans les effluents de STEP à boue activée que dans les effluents des STEP à filtre à sable. La charge en résidus polaires diminuerait ainsi de 34 à 83 % pour les STEP à boue activée<sup>43</sup>.

Cependant, il y aurait une action inhibitrice des antibiotiques sur la croissance des micro-organismes jouant un rôle épuratoire dans les STEP<sup>41</sup>. Ainsi, une concentration de streptomycine de 5 mg/l inhiberait fortement le développement des micro-organismes tels certains protozoaires et bactéries, ce qui affecterait le rendement de l'épuration. De même, une étude sur l'impact des effluents du CHU de Limoges sur la voie biologique de la STEP municipale montre que ces effluents peuvent induire une inhibition de l'activité des boues du bassin d'aération, pouvant atteindre 7 à 8 % en fonction de l'heure du rejet, en inhibant l'activité des micro-organismes chargés du traitement des eaux usées<sup>44</sup>. Mais, cette inhibition pourrait être corrigée par une augmentation du temps d'aération.

Il faut néanmoins préciser que les antibiotiques ne sont pas les facteurs qui affectent le plus les STEP, mais plutôt les solvants industriels, les métaux lourds et les antiseptiques<sup>41</sup>.

Une étude non publiée de Rhône Poulenc montrerait que l'influence des antibiotiques est très variable selon leur nature et leur concentration. Aucune généralisation n'est donc possible.

Il est à noter que certains médicaments peu hydrophiles risquent de se retrouver dans les boues de station d'épuration. Si ces boues sont épandues, des effets inhibiteurs peuvent se manifester au niveau des micro-organismes du sol<sup>45</sup>.

### **I-6-Conclusion.**

Les résidus médicamenteux dans les eaux constituent un vaste sujet auquel s'intéresse un nombre croissant de scientifiques depuis les années 70. Les connaissances ont donc largement progressé, en ce qui concerne leur quantification dans les différents milieux aquatiques grâce à des technologies analytiques pointues, ou encore les dangers qu'ils peuvent représenter pour l'environnement et les êtres vivants, bien que de nombreuses incertitudes persistent encore.

**Références Bibliographiques**

1. <http://dspace.univkm.dz/xmlui/bitstream/handle/123456789/965/m%C3%A9moire.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
2. Hignite C, et Azarnoff DI, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Sci*, 1977, p337-341.
3. Delgado Zambrano Lf, et Albasi C, Médicaments dans l'eau : présence, risques et potentialités de traitement, *Dossier Techniques de l'ingénieur*, 2009, 8p.
4. Bazard O, Médicaments dans l'eau : Présence et impact éco-toxicologique, Thèse Nancy Université, 2011,59p.
5. Patrick A, Couplage chromatographique avec la spectrométrie de masse, Tomes I, II et III, *Dossiers Techniques de l'ingénieur*, 2007 – 2009.
6. Remy J, Médicaments et environnement, Persistance, bioaccumulation, toxicité : un manque d'informations persistant, *Dossier de presse URPS - 2<sup>e</sup> rencontres pour la santé durable*, 2013, 6p.
7. Dulio V, Morin A, Staub Pf, Les substances émergentes dans l'environnement, *Rapport de collaboration ONEMA et INERIS*, 2009, 41p.
8. Podjavorsek P, Quand la chimie contamine notre eau, *Documentaire*, Allemagne, 2012, 52mn.
9. Haguenoer JM, Médicaments et envirennments, *Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie*, 2008,103p
10. Andreozzi R, Marotta R, Praexus Na, Pharmaceuticals in STP effluents and their photo degradation in aquatic environment, *Chemosphere*, 2003, p1319-1330.
11. Garric J, Ferrari B, Les substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques: présence, comportement et impact, *TSM*, 2004, p47-58.
12. Budzinski H et Togola A, Présence de résidus médicamenteux dans différents compartiments du milieu aquatique, *Environ Risques Santé*, 2006, p248-253.
13. Sacher F, Lange Ft, BrauchHj, Blankenhorn I, Pharmaceuticals in ground water: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, *J Chromatogr A*, 2001, p199-210.
14. Gonthiez B, Réaliser et entretenir son puits, *Eyrolles Environnement*, 2011, 112p.
15. Aherne Gw, English J, Marks V, The role of immunoassays in the analysis of micro

- contaminants in river samples, *Ecotoxicol Environ Saf*, 1985, p79-83.
16. Ternes Ta, Strumpf M, Schuppert B, Herber K, Simultaneous determination of anti septic and acidic drugs in sewage river, *Vom Wasser*, 1998, p285-309.
  17. Drewes Je, Heberer T, Rauch T, Reddersen K, Fate of pharmaceuticals during indirect potablereuse, *Water SciTechnol*, 2002, p73-80.
  18. Stan Hj, Heberer T, Linkerhagner M, Occurrence of clofibric acid in the aquatic system - does the medical application cause contamination of surface, ground and drinking water ?, *VomWasser*, 1994, p174-179.
  19. Zuccato E, Calama D, Natangelo M, Fanelli R, Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*, 2000, p178-179.
  20. Tauber R, Quantitative analysis of pharmaceuticals in drinking water from ten canadian cities, *Enviro-TestLaboratories, Xenos Division, Ontario, Canada*, 2003.
  21. Jones O, Lester Jn, Voulvoulis N, Pharmaceuticals: a threat to drinking water?, *Trends Biotechnol*, 2005, p163-167.
  22. Synthèse du projet AMPERES, Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles, 2009, 7p.
  23. Heberer T, Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, *J Hydrol*, 2002, p175-189.
  24. Pollet S, Micropolluants aqueux : agir sur les comportements et développer les traitements tertiaires, <http://www.actu-environnement.com/ae/news/samuel-pollet-micro-polluants-aqueux-15398.php4>, 2012, consulté le 17/07/2013.
  25. BuserHr, Muller Md, Theobald N, Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in North sea, *Environ SciTechnol*, 1998, p188-196.
  26. Jeanblanc A, Les médicaments polluent en masse les milieux aquatiques, <http://www.lepoint.fr/actualites-sciences-sante/2009-10-22/les-medicaments-polluent-en-masse-les-milieux-aquatiques/1055/0/387874>, 2009, consulté le 01/09/2013.
  27. Cabello Fc, Heavy use of prophylactic antibiotics in agriculture: a growing problem for human and animal health and for the environment, *Environ Microbiol*, 2006, p1137-1144.
  28. Besse Jp, Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes

- d'eau douce, Thèse de doctorat, Université de Metz, 2010, 309p.
29. Heberer T, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol Letter*, 2002, p5-17.
  30. Lange R, Hutchinson Th, Croudace Cp, Siegmund F, Schweinfuryh H, Hampe P, Panter Gh, Sumper Jp, Effects of the synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol on the lifecycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*), *Environ Toxicol Chem*, 2001, p1216-1227.
  31. Lange A, Paull Gc, Coe Ts, Katsu Y, Urushitani H, Igushi T, Tyler Cr, Sexualre programming and estrogenic sensitization in wild fish exposed to ethinylestradiol, *Environ Sci Technol*, 2009.
  32. Harris Ca, Hamilton Pb, Runnalls Tj, Vinciotti V, Henshaw A, HodgsonD, Coe Ts, Jobling S, Tyler Cr, Sumpter Jp, The consequences of feminization in breeding groups of wild fish, 2011, *Environ Health Perspect*.
  33. <http://www.tetes-chercheuses.fr/magazine/numero-1/dossier/le-monde-sous-les-navires-171/>, consulté le 25/09/2013.
  34. Ruaux N, Les perturbateurs endocriniens en 12 projets, *Les cahiers de la recherche de l'ANSES*, 2012.
  35. Lee Oh, Takesono A, Ada M, Tyler Cr, Kudoh T, Biosensor zebra fish provide
  36. Gilman S, Delestrade T, Mâles en péril, Documentaire, France, 2008, 52min.
  37. <http://www.franceinfo.fr/sciences-sante/la-decadence-du-sperme-francais-823875-2012-12-05>, consulté le 25/09/2013.
  38. Enquête auprès de 4 stations d'épuration de la région montpelliéraine dans la période du 22 novembre au 3 décembre 1999.
  39. Agence De L'eau Adour Garonne. Etude des rejets et des déchets toxiques des établissements hospitaliers de Midi-Pyrénées. 1996. 158 p.
  40. Noyer. Responsable Environnement du laboratoire pharmaceutique Sanofi. Montpellier. Entretien du 24 novembre 1999.
  41. Thebault L. La pollution de l'eau par les médicaments, Mémoire de fin d'études : Rennes, Ecole Nationale de la Santé publique : 1992. 53 p
  42. Enquête auprès de 4 stations d'épuration de la région montpelliéraine dans la période du 22 novembre au 3 décembre 1999
  43. Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science Total Environment*. 1999, vol.

225, n° 1-2, p135-141.

- 44.** Cetre J.C, Labadie J.C. Bilan et recommandations sur les conditions de rejet des effluents liquides des établissements de santé. Techniques hospitalières. Mars 1999, n° 634, p58-61.

## CHAPITRE II

### ADSORPTION ET ADSORBANTS

#### II-1-Introduction<sup>1</sup>.

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

#### II-2-Définition et description générale de l'adsorption<sup>1</sup>.

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

#### II-3-Paramètres influant sur l'adsorption<sup>2</sup>.

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des

pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée ( $C > 10 \text{ g.Nm}^{-3}$ ) de polluant n'aura aucun effet.

#### II-4-Mécanisme de l'adsorption.

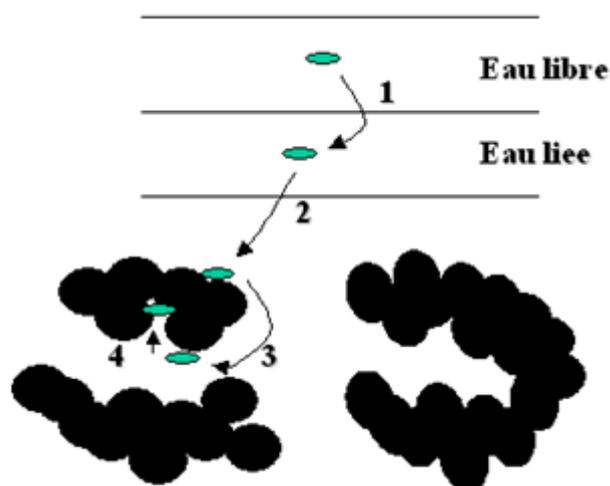
Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbant vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (**figure II-1**).

**Etape 1.** Transfert de la particule → Très rapide.

**Etape 2.** Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

**Etape 3.** Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

**Etape 4.** Adsorption dans un micropore → Très rapide.



**Figure II-1.** Etapes décrivant le phénomène d'adsorption<sup>3</sup>

## II-5-Types d'adsorption<sup>4</sup>.

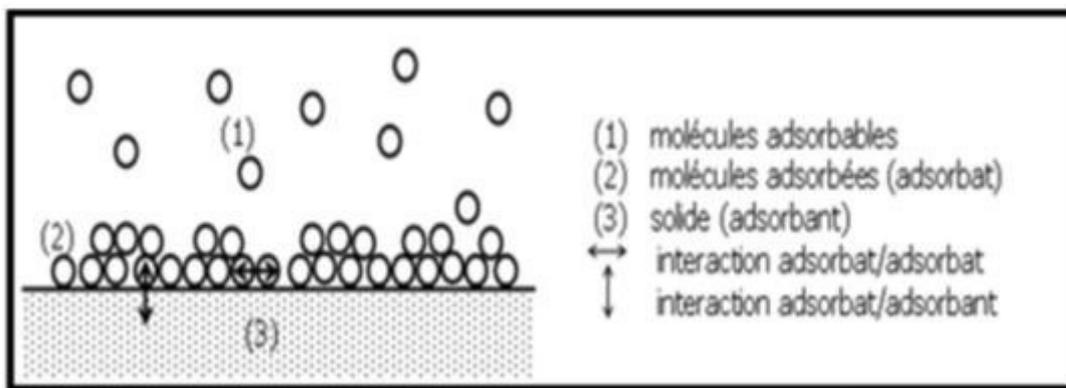
Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

### II-5-1-Physisorption<sup>5</sup>.

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

Ce type d'adsorption se caractérise par :

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



**Figure II-2.** Schéma de l'adsorption physique

### II-5-2-Chimisorption<sup>5</sup>.

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

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.

- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

### II-5-3-Applications<sup>5</sup>.

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

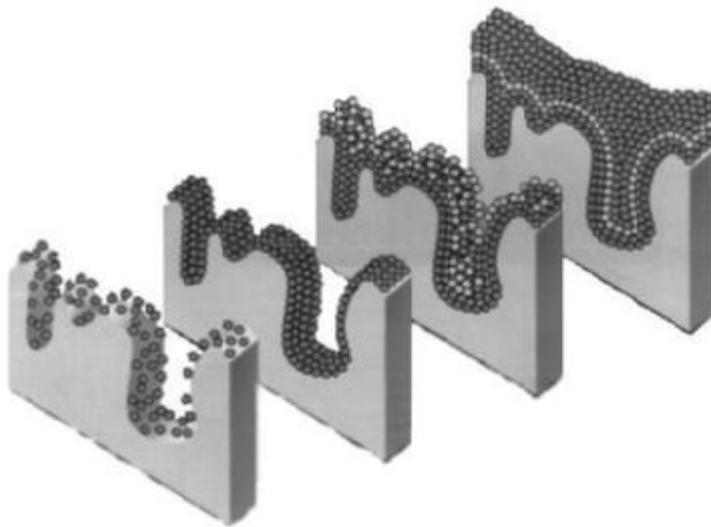
- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse.

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté (**figure II-3**)<sup>6</sup>. La concentration du soluté adsorbé est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec charbon actif en poudre qui est mélangé, flocculé et décanté avec l'eau résiduaire ou avec du charbon en grains de maille de 40 à 80 mm disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contrecourant. Il est souhaitable de réaliser la filtration de l'eau pour éliminer les matières en suspension finement divisées avant d'effectuer le passage sur lit de carbone. Il a été établi que les matières organiques qui se frayent un passage à travers les lits de charbon actif sont en rapport avec les matières en suspensions dans l'eau résiduaire non clarifiée. Sur le plan expérimental, l'étude de l'adsorption à partir d'une solution liquide est beaucoup plus simple que celle concernant les gaz. Il suffit de mettre ensemble une quantité connue d'un adsorbant (solide) et un volume d'une solution de concentration  $C$ , à une température fixe, jusqu'à ce que la concentration dans la solution surnageante soit

sensiblement constante. Cette concentration peut être déterminée à l'aide de nombreuses méthodes d'analyse chimique ou physique : titrage volumétrique, indice de réfraction, spectrophotométrique, etc. Les données expérimentales sont en générale exprimées à l'aide d'une isotherme d'adsorption. L'isotherme représente la quantité de soluté adsorbé, à la température donnée calculée à partir de la variation de la concentration en fonction de la concentration à l'équilibre. Sur le plan phénoménal, l'adsorption à partir de solution est un problème complexe. En effet, il existe toujours une compétition en surface entre le solide et le solvant ou bien entre les constituants de la solution pour les sites d'adsorption du solide. Si l'on considère, à titre d'exemple, un système binaire en contact avec un solide, une adsorption nulle se traduit par une composition du mélange invariable. Ceci n'exclut pas qu'il y ait une adsorption en surface des deux constituants du mélange : les deux constituants s'adsorbent en proportion égales. Aussi, en réalité on ne détermine qu'une adsorption apparente. En revanche, lorsque la proportion d'un constituant a la surface est plus grande que celle en solution, alors ce constituant est adsorbé positivement, et par conséquent l'autre constituant est adsorbé négativement. Le cas le plus intéressant est celui où le soluté s'adsorbe positivement, donc de manière préférentielle<sup>6</sup>.



**Figure II-3.** Représentation de l'adsorption de l'adsorbant à la surface d'un adsorbant

## **II-6-Description du médicament d'adsorption.**

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

3) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile<sup>7</sup>.

## II-7-Equilibre d'adsorption sur un solide<sup>8,9</sup>.

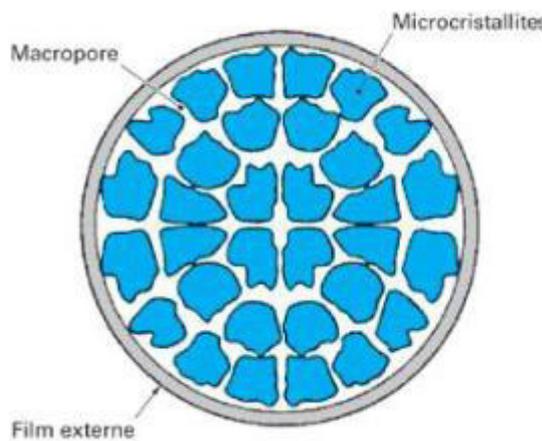
### II-7-1-Cinétique d'adsorption.

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

B/- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux (**figure II-4**)<sup>10</sup>.



**Figure II-4.** Structure du volume poreux d'un bon adsorbant

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe).
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).
- 4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

## II-8-Isothermes d'adsorption.

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$ .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution<sup>11</sup>.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

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

Où :  $C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg);  $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

$m$  : masse d'adsorbant (g)

$V$  : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation<sup>11</sup>.

### II-8-1-Classification des isothermes d'adsorption.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde),

L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

La (**figure II-5**) présente cette classification<sup>12</sup>.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

#### II-8-1-1-Classe L.

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition

d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales<sup>12</sup>.

#### II-8-1-2-Classe S.

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

#### II-8-1-3-Classe H.

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté<sup>12</sup>.

#### II-8-1-4-Classe C.

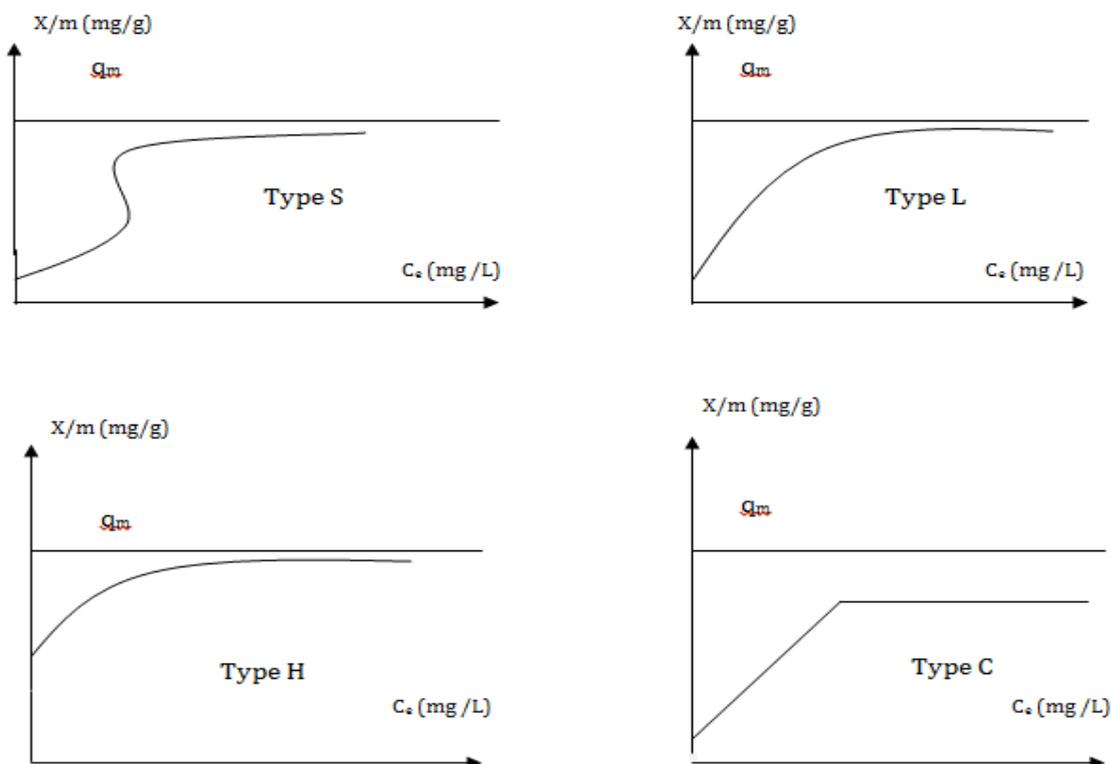


Figure II-5. Isothermes d'adsorption en phase liquide

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant<sup>12</sup>.

### II-8-2-Modèle d'isotherme d'adsorption.

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

#### II-8-2-1-Modèle de Langmuir.

L'équation de Langmuir<sup>13</sup> est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1-bC_e} \quad (\text{II-2})$$

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

$q_m$  : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L)

$b$  : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ( $b \propto e^{-\Delta G/RT}$ ) (1/mg)<sup>14</sup>. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan<sup>15</sup> (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{II-3})$$

- Selon la représentation de Weber<sup>16</sup> (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (\text{II-4})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $1/q_e = f(1/C_e)$  (forme I) ou  $C_e/q_e = f(C_e)$  (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption.
- Une et une seule entité adsorbée par site.
- Une énergie d'adsorption constante.
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

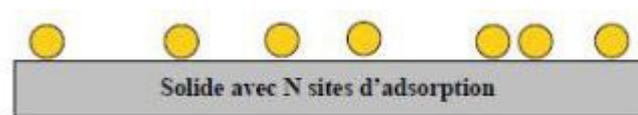
Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (**figure II-6**)<sup>15</sup>. La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel  $R_L$  de Hall<sup>17</sup> et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (\text{II} - 5)$$

$b$  : constante de Langmuir (1/mg)

$C_0$  : concentration initiale (mg/L)

Lorsque  $R_L$  est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , défavorable pour  $R_L > 1$  et irréversible si  $R_L = 0$ .



**Figure II-6.** Modèle d'adsorption en monocouche

### II-8-2-2-Théorie de BET.

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (**figure II-7**)<sup>18</sup>.

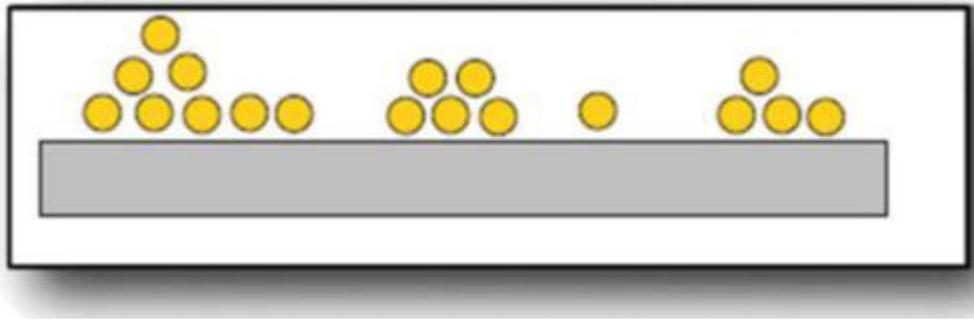


Figure II-7. Modèle d'adsorption en multicouches

### II-8-2-3-Modèle de Freundlich<sup>19</sup>.

Freundlich avait remarqué que souvent la tension superficielle  $\sigma$  en fonction de la concentration  $C_e$  pour un corps dissous est donnée par l'équation:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \cdot C_e^{1/n} \quad \text{avec } n > 1 \quad (\text{II-6})$$

Soit  $\sigma = f(C_e)$  (II-7)

En dérivant cette équation, on obtient  $d\sigma/dC_e$ , qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\Gamma = K' \cdot (C_e/R \cdot T) \cdot \alpha \cdot C_e^{[(1/n)-1]} \quad (\text{II-8})$$

D'où  $q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} = \frac{x}{m}$  (II-9)

$K_F$  et  $n$  : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car  $q_e$  croît sans limite si  $C_e$  croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II-10})$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_F$ .

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (\text{II-11})$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale  $C_0$  constante et des masses de charbon actif variables; ainsi  $\ln q_m$  est la valeur extrapolée de  $\ln q_e$  pour  $C=C_0$ .

### II-9-Types d'adsorbants.

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

#### II-9-1-Charbons actifs <sup>21</sup>.

Les premières utilisations de charbon actif ont été décrites bien avant 1550 ans avant J.C. sur un papyrus égyptien et bien plus tard vers 400 ans avant J.C. par Hippocrate, principalement pour un usage médicinal.

##### II-9-1-1-Définition.

Le **charbon actif** (ou activated carbon) ou encore **charbon activé** est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (**figure II-8**) <sup>21</sup>.

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.



**Figure II-8.** Charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes: en poudre ou en granulé.

#### a-Charbon actif en poudre (CAP).

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur.

Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

Le tableau suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

**Tableau II-1.** Avantages et inconvénients du charbon en poudre<sup>21</sup>

Avantages	Inconvénients
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé.	le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à $80 \text{ mg.L}^{-1}$

#### b-Charbon actif en granulé (CAG)<sup>21</sup>.

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois.

La nitrification de l'ammonium, la réduction des oxydants chlorée résiduelle et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, sont les autres potentialités du charbon actifs en grains.

Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Il faut tenir compte des paramètres suivants lors du choix du charbon actif.

### II-9-1-2-Propriétés<sup>21</sup>.

La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m<sup>2</sup>. Il est hydrophobe.

L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides.

Cette poudre de charbon actif (comme tout charbon de bois) est très salissante.

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

Un pore est par définition une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif.

### II-9-1-3-Utilisations<sup>22</sup>.

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

#### a-Filtration.

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris anti atomiques.
- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- Système de filtration pour aquarium.

**b-Chimie<sup>22</sup>.**

- Déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore :  $\text{Cl}_2$  ; acide hypochloreux:  $\text{HClO}$  ; hypochlorite :  $\text{ClO}^-$ ) est réduit en chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) par une action catalytique.
- Traitement des effluents liquides.
- Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc), les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin.
- Décoloration du sucre.
- Décaféination du café : avec de l'eau.
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

**c-Industrie.**

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

**d-Autres utilisations<sup>22</sup>.**

- Le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées, dont l'influence de l'industrie synthétique de colorant est un bon exemple.
- Le charbon actif a également trouvé l'application large dans la boisson pharmaceutique et alcoolisée, et les industries de galvanoplastie; dans le déplacement des pesticides et gaspillage de fabrication de pesticide; pour le traitement de l'eau usagée du pétrole et le facteur textile; et pour la remédiation des eaux souterraines polluées. Bien que le charbon actif soit manufacturé pour des usages spécifiques, il est difficile de le caractériser quantitativement. En conséquence, les épreuves de laboratoire et les expériences d'installation pilote sur un type de rebut spécifique précèdent normalement l'installation des équipements de charbon actif.

**e-Alimentation.**

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini.

Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire.

### **II-9-2-Adsorbants minéraux.**

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

#### **II-9-2-1-L'argile.**

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

#### **II-9-2-2-La zéolithe.**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  mais, ils présentent une bonne sélectivité<sup>23</sup>.

#### **II-9-2-3-L'alumine activée.**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{AlO}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>24</sup>.

#### **II-9-2-4-Le gel de silice.**

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements  $\text{Si-OH}$  conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m<sup>2</sup>/g<sup>25</sup>.

### II-9-3-Adsorbants à base de polymère.

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m<sup>2</sup>/g<sup>26</sup>.

### II-10-Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

#### II-10-1-La température.

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

#### II-10-2-Facteurs caractérisant l'adsorbat.

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

**II-10-3-Facteurs caractérisant l'adsorbant.**

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

**II-10-3-1-La surface spécifique.**

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

**II-10-3-2-La structure de l'adsorbant.**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

**II-10-3-3-La polarité.**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant<sup>27,28</sup>.

**II-11-Application de l'adsorption en phase liquide.**

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques. Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- La décoloration des jus sucrés.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique)

- La dessiccation des produits organiques industriels<sup>29</sup>.

**II-12-Conclusion.**

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs.

**Références Bibliographiques**

1. Wuithier P', Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.
2. [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon\\_actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon_actif&oldid=75679853).
3. <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>
4. Chitour C.e., Physico-chimie des surfaces, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Volume 2, Édition O.P.U. Alger. (1992).
5. Koller. E, Aide-mémoire Génie chimique, 2<sup>ème</sup> Edition DUNOD. Avril (2005) p364-366.
6. Khairo, Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. (2010) p14-20.
7. Zkinaly. I, Dekany. J, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) p1-85.
8. Faur-Brasqu et C, Reddad. Z, Kardirvelu. K, Cloirec. P., Modeling the adsorption of metal ions (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) onto ACCs using surface complexation models, Applied Surface Science. 196(2002) p356-365.
9. Chen .J. P, Lin.M, Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, Carbon. 39 (2001) p1491-1504.
10. Technique de l'ingénieur. J1092. [www.technique-ingenieur.fr](http://www.technique-ingenieur.fr)
11. Desjardins .R, Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> Edition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal. (1990).
12. Bouziane. N, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
13. Edeline. F, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4<sup>ème</sup> Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
14. Langmuir. I, Modeling of adsorption, Phys. Rev. 6 (1915) p78-80.
15. Mohan. D, Singh K. P, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research. 36 (2002) p2304-2318.
16. Stumm. W, Morgan. J.J, Aquatic chemistry, Wiley- inter science, John Wiley et Sons, 2<sup>nd</sup> Edition. (1981).
17. Weber. J. Jr, Adsorption in physicochemical process for water quality control,

- Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley inter science, N Y. Chap. 5 (1972) p199-259.
18. Braz. J, Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.
  19. Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude, Université Mentouri à Constantine. (2004).
  20. Freundlich. H, An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57 (1906) p385-471.
  21. <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>.
  22. Cours de Tamar Kohm, water et waste water Treatment, Adsorption, solide. p16-23
  23. Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).
  24. Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press.1978.
  25. Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. (1986) p184.
  26. C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), (2004) 42, 83, 94.
  27. Robert .L, Dardel .F, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).
  28. Degremonts, Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).
  29. Chittour. C. E, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, (2008) p 415-17.

## CHAPITRE III

### METHODES ET MATERIAUX

#### III-1-Les méthodes d'analyse.

##### III-1-1-La spectroscopie infrarouge (IR).

La spectroscopie moyenne infrarouge (IR) a été longtemps utilisée uniquement pour l'élucidation de structure des molécules. Depuis près de vingt ans grâce à l'avènement des spectrophotomètres à interféromètre de Michelson et à transformée de Fourier (TF) l'utilisation de la spectroscopie IR s'est généralisée aussi en analyse quantitative.

Le dosage des constituants du lait tel qu'il s'est développé dans les laboratoires de contrôle laitier est un exemple révélateur des capacités de la technique dans l'analyse rapide et le contrôle de qualité systématique des produits agroalimentaires.

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau<sup>1</sup>.

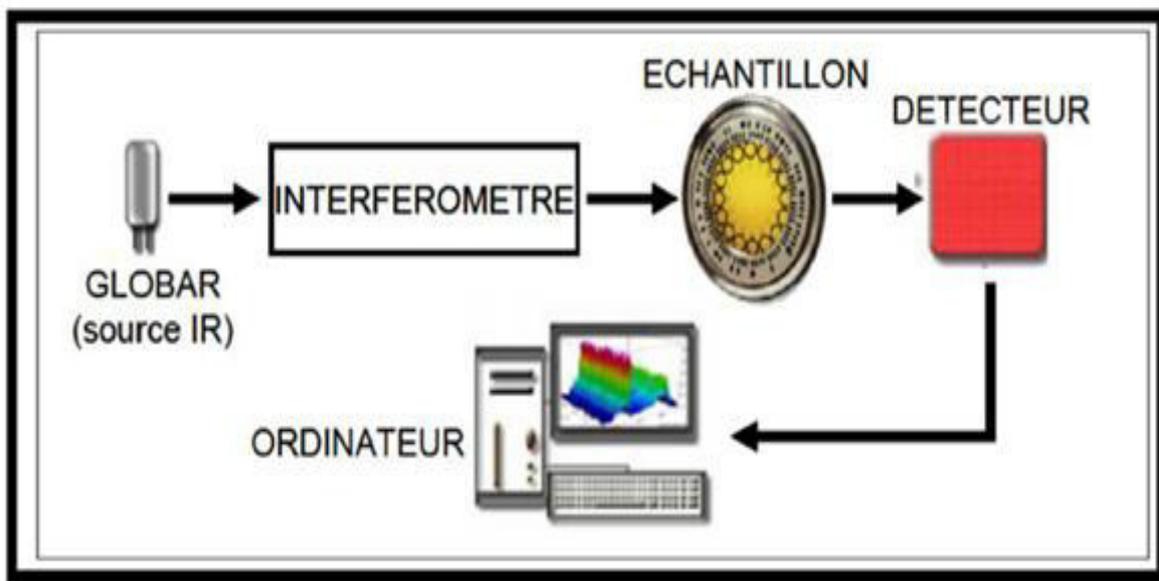
##### III-1-1-1-Principe et Fonctionnement du spectromètre FT-IR.

Le principe de Transformation de Fourier (TF) se base sur le fait que chaque fonction peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoïdale étant définie par deux valeurs : sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité).

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (**Figure III-1**).

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après)
- Un compartiment échantillon qui permet d'accessoires (porte échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type:
  - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate).

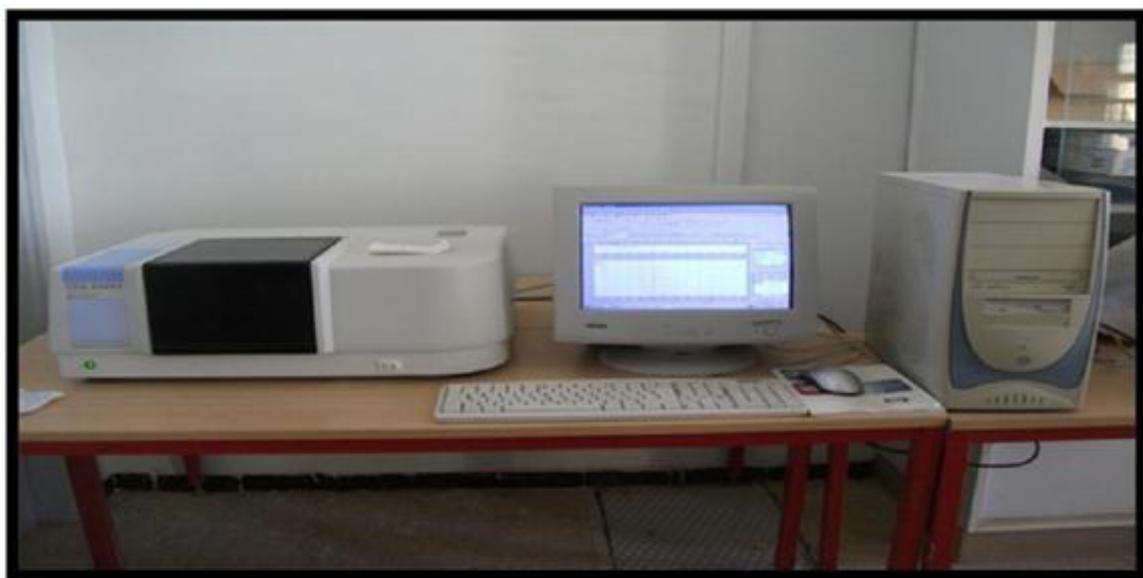
- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercures Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.



**Figure III-1.** Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

• Enfin, le convertisseur analogique numérique qui intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique<sup>2</sup>.

L'appareil utilisé, dans notre travail, est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dont le domaine de longueurs d'ondes est compris entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (**Figure III-2**).



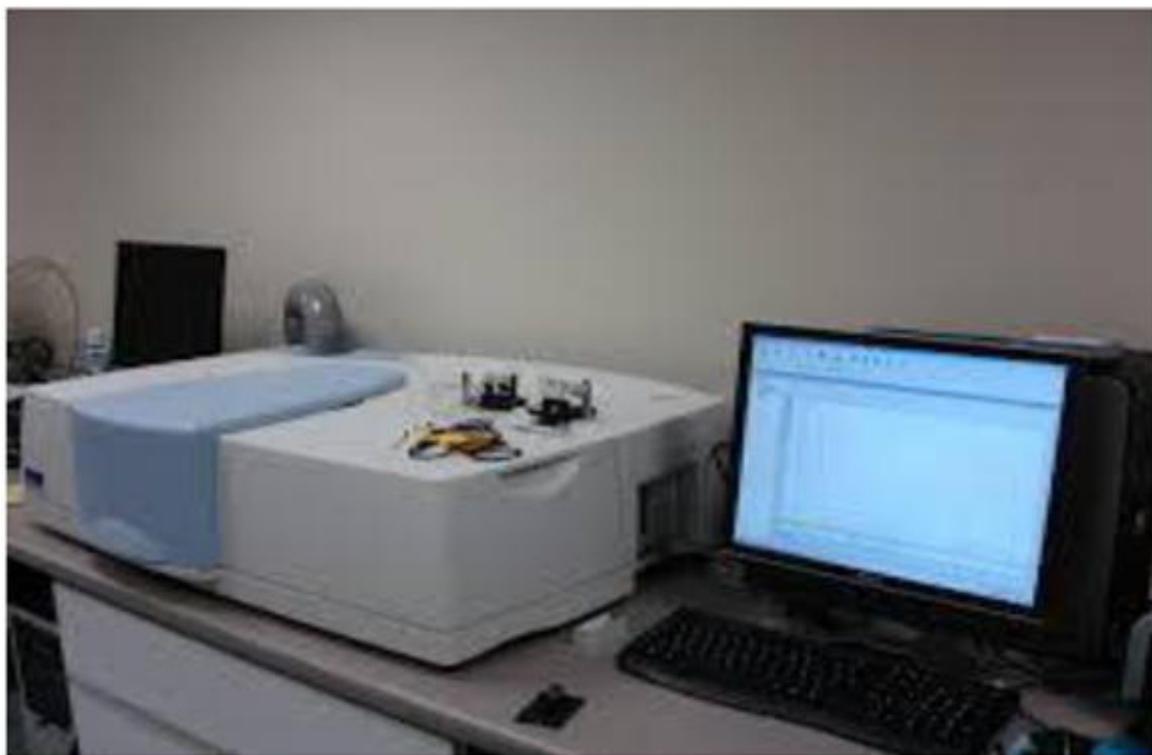
**Figure III-2.** Spectromètre infrarouge FTIR utilisé

**III-1-2-La spectroscopie UV- visible.**

Le principe de la spectroscopie UV- visible repose sur des transitions électroniques, i.e. le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200 - 400 nm) et visible (400 - 800 nm).

Dans le cas des composés organiques, ces transitions électroniques correspondent à des changements d'orbitales moléculaires de groupes fonctionnels spécifiques (chromophores). Ainsi, les spectres d'absorption d'un composé peuvent être utilisés pour sa caractérisation. La spectroscopie UV - visible a ainsi été utilisée par de nombreux auteurs pour caractériser les substances humiques<sup>3,4</sup>.

Dans notre étude on a utilisé un spectrophotomètre UV/visible de type « Perkin Elmer UV/VIS Spectromètre Lambda 25 » (**Figure III-3**).



**Figure III-3.** Spectrophotomètre UV/Visible utilisé

**III-1-3-Analyse granulométrique<sup>5</sup>.**

La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments d'une roche, d'un gravier, d'un sable selon leur taille. Des classes granulométriques peuvent ainsi être définies à partir d'un diamètre minimal et maximal comme l'indique l'échelle granulométrique suivante pour les roches et suivants:

- inférieur à 4  $\mu\text{m}$ : argile (extra-fin).
- 5 à 63  $\mu\text{m}$ : silt (super-fin).
- 64  $\mu\text{m}$  à 2 mm: sable.
- 3 mm à 20 mm: gravillon.
- 21 mm à 200 mm: galet.
- au-delà de 20 mm: roche (soit plus de 20 cm).

Le granulomètre utilisé est de type Laser Malvern (Figure III-4).



**Figure III-4.** Granulomètre Laser Malvern Mastersizer 2000 pour la granulométrie

#### **III-1-4-Le gonflement.**

Le gonflement correspond à l'augmentation de volume d'une masse connue de biosorbant mise en contact avec de l'eau distillée. Sa détermination a été effectuée en mesurant le volume occupé dans une éprouvette de 100 ml par une masse connue de matériau (0.315mm) sec (1g). Après avoir ajouté de l'eau distillée, la suspension a été homogénéisée et laissée au repos à la température ambiante pendant 24 heures. Le gonflement est exprimé par le rapport du volume d'échantillon hydraté à celui de l'échantillon sec.

#### **III-1-5-La surface spécifique (Méthode de bleu de méthylène).**

Le principe de cette méthode (Figure III-5) consiste à déterminer la quantité nécessaire de bleu de méthylène, pour recouvrir une couche mono moléculaire, des surfaces externe et interne des particules fines d'un solide en suspension dans l'eau.

Une masse d'environ 1g d'échantillon finement broyée a été mélangée dans un bécher de 100 ml, avec 20 ml d'eau distillée pour réaliser une suspension par agitation continue pendant quelques minutes. Ensuite, cette dernière été dosée par une solution de bleu de méthylène avec une concentration massique connue (goutte à goutte), jusqu'à la persistance de l'auréole bleue claire qui entoure le dépôt central de la tache formée sur le papier filtre<sup>6</sup>.

La surface globale est en relation directe avec le volume du bleu de méthylène ajouté. Sachant que par définition, la surface globale est proportionnelle à la masse du bleu de méthylène adsorbé par une surface  $S$  d'un matériau donné.

D'après la théorie, une molécule de BM occupe en moyenne une surface de  $120 \text{ \AA}^2$ .

Il est possible de calculer la surface massique (surface spécifique) via le nombre d'Avogadro. La concentration multipliée par le volume de solution de BM, lui-même multiplié par le nombre d'Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  molécule / mole), donne le nombre de molécules de BM séquestrées. Ce nombre multiplié par  $1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  et divisé par la masse de substance adsorbante en solution donne la surface massique<sup>7</sup>.

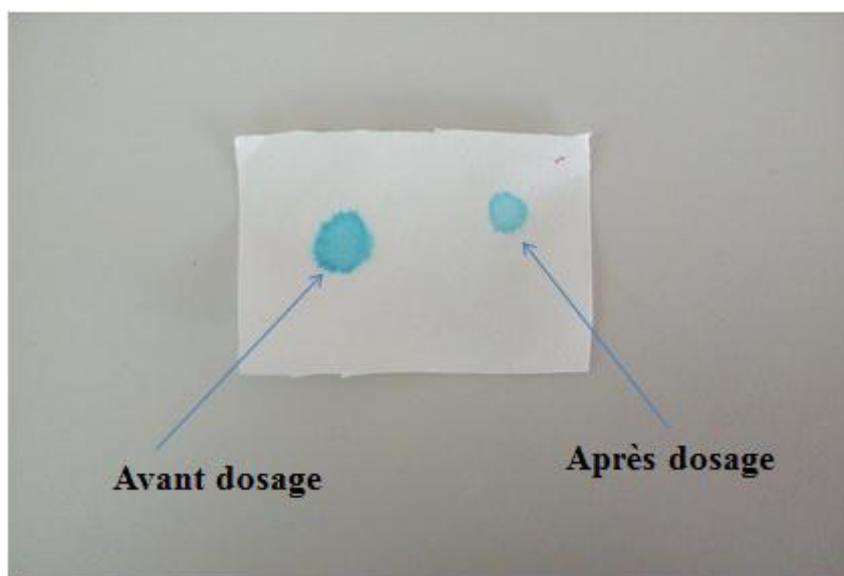


Figure III-5. Essai au bleu de méthylène

## III-2- Matériaux.

### III-2-1-Ibuprofène (adsorbat)<sup>8</sup>.

L'ibuprofène est la dénomination commune internationale de l'acide alpha-méthyl-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque. Il s'agit de substance active d'un médicament AINS (anti-inflammatoire non stéroïdien) et analgésique utilisé pour soulager les symptômes de

l'arthrite, de la dysménorrhée primaire, de la pyrexie ; fluidifie le sang et traite les maux de tête ; les douleurs musculaires et menstruelles et comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation.

L'ibuprofène a été développé par les chercheurs de chez Boots, dans les années 1960, à la suite d'un test systématique des propriétés antipyrétiques et analgésiques de 600 molécules potentielles. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin, Algifen, Algifor, Xydol, Neupren....

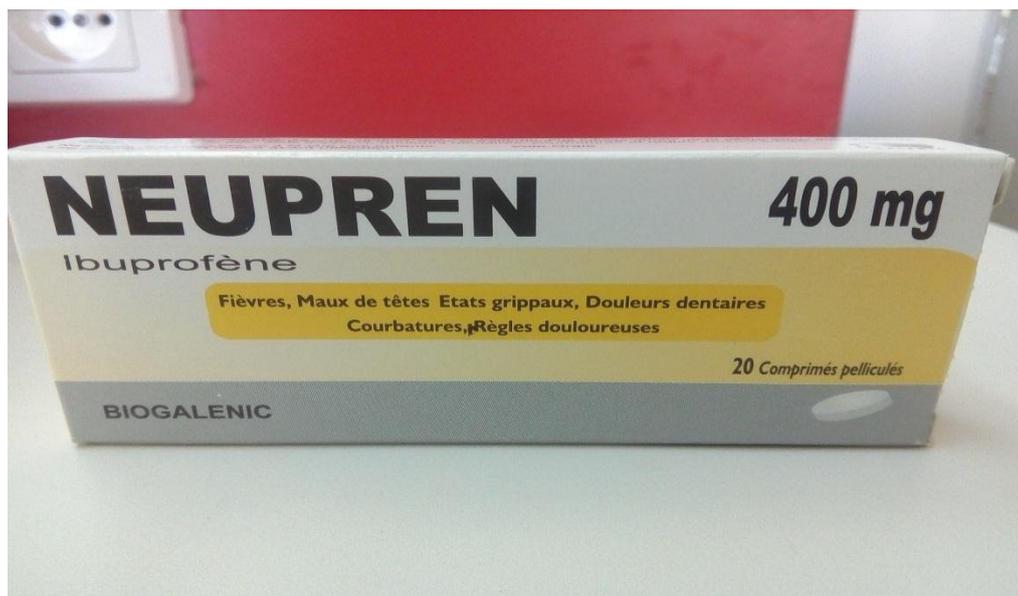
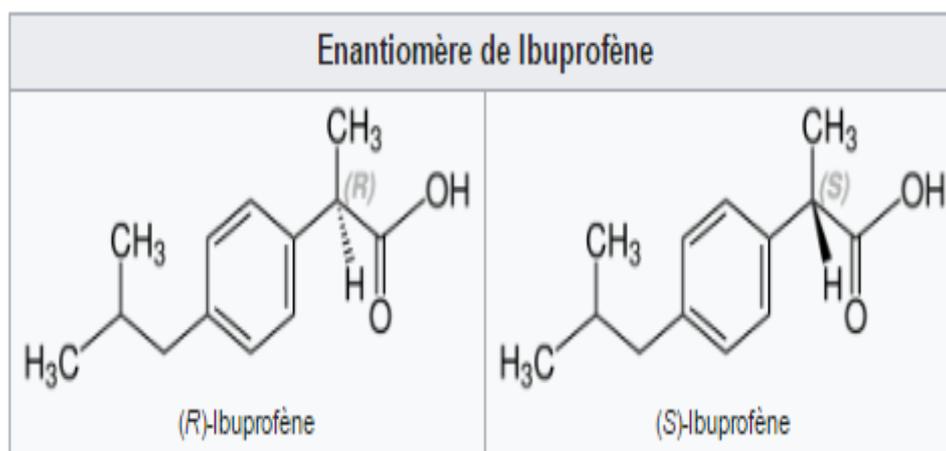


Figure III-6. Boite de l'Ibuprofène (NEUPREN) 400 mg

### III-2-1-1-Structure.

Seul l'énantiomère de configuration *S* de la molécule possède une activité médicamenteuse efficace. En effet l'énantiomère *R* est trois fois moins puissant



**III-2-1-2-Les caractéristiques de l'ibuprofène (NEUPREN).**

L'ibuprofène bloque la production des prostaglandines, des substances que le corps humain sécrète en réaction aux maladies et aux blessures. Les prostaglandines provoquent des douleurs et des gonflements (inflammations). Quand elles sont libérées dans le cerveau, elles peuvent également causer de la fièvre.

**Tableau III-1.** Caractéristiques de l'ibuprofène (XYDOL) utilisé

<b>Composition</b>	Ibuprofène 400mg
<b>Excipients</b>	Lactose mono hydraté, cellulose Micro-cristalline, amidon de maïs Croscarmellose sodique, silice colloïdale anhydre, stéarate de magnésium, hypromellose, tri-acétate de glycéryle, mastercote FA 0419,q.s.p un comprimé pelliculé. Excipient à effet notoire : lactose mono hydraté.
<b>Dans quel(s) cas utiliser ce médicament ?</b>	NEUPREN est utilisé, pour ses effets anti-inflammatoires et analgésique, dans le traitement des rhumatismes tels que : arthrites rhumatoïdes, ostéoarthrites, spondylarthrites ankylosantes, juvéniles et les syndromes apparentés, traumatisme des tissus mous et rhumatismes non articulaires. NEUPREN est aussi utilisé pour ses effets analgésiques pour soulager les douleurs des dysménorrhées, douleurs dentaires et postopératoires. Il baisse également la fièvre.
<b>ATTENTION ! Dans quel(s) cas ne pas utiliser ce médicament ?</b>	L'ibuprofène est bien toléré, quelques effets indésirables ont été rapportés. Des incidents gastro-intestinaux de types: Ulcère, hémorragie gastro-intestinal, rash cutané, nervosité, céphalées et acouphène, des troubles de la vue et de rare cas de thrombocytopenie, d'amblyopies toxiques, d'oligurie et d'insuffisance rénale fonctionnelle ont été également rapportés, mais qui disparaissent dès l'arrêt du traitement.

## III-2-2-Produits utilisés dans les manipulations.

Produits	Caractéristiques
<p><b>Méthanol</b></p> 	<p>Formule: <math>\text{CH}_3\text{OH}</math></p> <p>Masse molaire: 32.04 g/mol</p> <p>Le méthanol, alcool méthylique, C'est un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique.</p>
<p><b>Bleu de méthylène</b></p> 	<p>Formule: <math>\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}</math></p> <p>Masse molaire: 319,85 g/mol</p> <p>Le bleu de méthylène est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium.</p> <p>Le bleu de méthylène est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.</p>
<p><b>Hydroxyde de sodium</b></p> 	<p>Formule: <math>\text{NaOH}</math></p> <p>Masse molaire: 39,997 g/mol</p> <p>L'hydroxyde de sodium pur est appelé soude caustique, dans les conditions normales, c'est la forme solide cristalline. C'est un corps chimique minéral composé de formule chimique <math>\text{NaOH}</math>, qui est à température ambiante un solide ionique.</p>
<p><b>Acide chlorhydrique</b></p> 	<p>Formule: <math>\text{HCl}</math></p> <p>Masse molaire: 36,46 g/mol</p> <p>L'acide chlorhydrique concentré ou dilué, noté <math>\text{HCl}_{\text{aqueux}}</math>, se présente essentiellement sous forme d'une solution aqueuse contenant les solutés ioniques suivants : les hydronium plus précisément des ions hydratés d'hydrogène notés <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> et les ions chlorure <math>\text{Cl}^-</math>.</p> <p>Très dangereux, toxique parfois mortelle.</p>

### Références Bibliographiques

1. Faiza M. Mémoire de Master en Chimie fondamentale et appliquée Intitulé : "Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif", 2013/2014.
2. Griffiths, P.R.Haseth, J.A."Fourier Transform Infrared Spectroscopy in raphs on analytical chemistry and its applications". 1986, 38.
3. Albrecht. R, Thèse "Co-Compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts": Nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique .Universite Paul Cezanne Aix-Marseille III, 2007.
4. Swift, 1996; Thomsen et al, 2002; Domeizel et al, 2004; Zbytniewski & Buszewski, 2005.
5. <https://www.aquaportail.com/definition-4957-granulometrie.html>
6. AFNOR, « Détermination de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène », (1992).
7. Chamlal A., Hubot N., Michaux H., Najjar N., CHIM-F-317, « Compléments de chimie analytique », ULB, Bruxelles, mars (2010).
8. [http://www.chemicalbook.com.cn/ProductIndex\\_EN.aspx](http://www.chemicalbook.com.cn/ProductIndex_EN.aspx)

## CHAPITRE IV

## DISCUSSION DES RESULTATS

## IV-1-Etude qualitative de l'adsorption de l'ibuprofène sur le charbon actif par FTIR.

## IV-1-1-Caractéristiques de l'ibuprofène.

La Formule brute de l'ibuprofène est:  $C_{13}H_{18}O_2$ , et son nom chimique est: acide ( $\pm$ ) 2 - (4 - isobutyphényl)propionique.

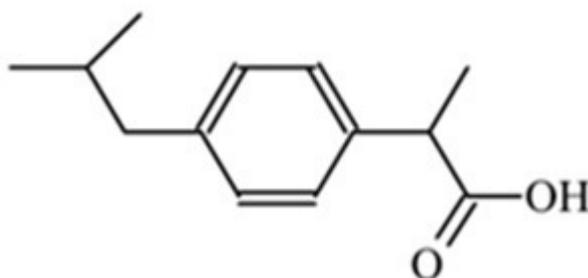


Figure IV-1. Formule chimique de la molécule de l'ibuprofène

Les propriétés physico-chimiques d'une molécule utilisée sont rassemblées dans le (tableau IV-1)

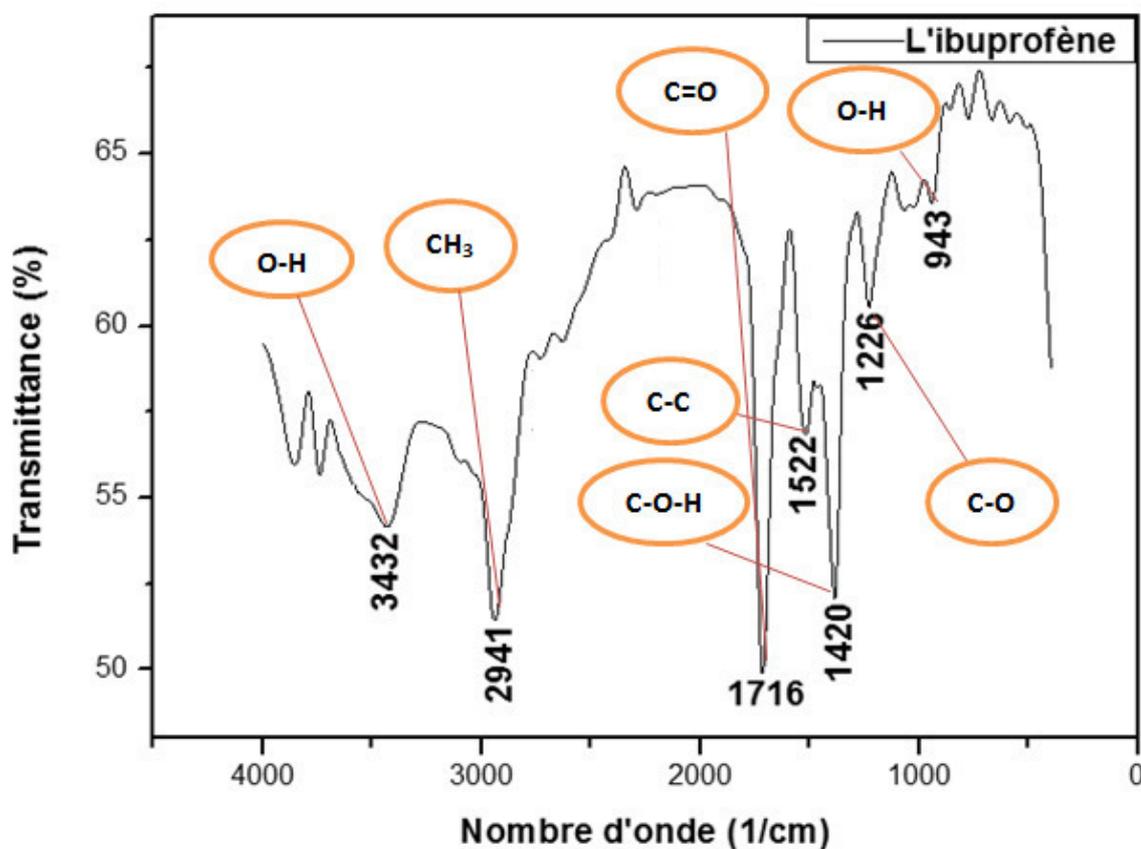
Tableau IV-1. Propriétés physico-chimiques et structures de l'ibuprofène

Formule topologique	$C_{13}H_{18}O_2$
Formule développée	
Nom chimique	acide( $\pm$ )2-(4-isobutyphényl)propionique
Masse molaire	206,3 g mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau à 23°C	21 mg L <sup>-1</sup>
T fusion	75 °C
pKa	4,91

Le tableau et la figure représentent les bandes d'adsorption infrarouge caractéristiques de l'ibuprofène.

**Tableau IV-2.** Les bandes d'adsorption infrarouge caractéristiques de l'ibuprofène

Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison et type de vibration
3432	Vibration d'élongation d'O-H aromatique
2941	Vibration d'élongation antisymétrique de $\text{CH}_3$
1716	Vibration d'élongation de C=O (COOH)
1522	Vibration d'élongation de C-C cyclique
1420	Vibration élongation/déformation antisymétrique de C-O-H
1226	Vibration d'élongation de C-O (COOH)
943	Vibration de déformation hors du plan de O-H (dimère acide)



**Figure IV-2.** Spectre FT-IR de l'ibuprofène

#### IV-1-2-Caractéristiques de Charbon actif.

Le spectre FTIR de CAP montre deux bandes à 3437 et 1144  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées, respectivement, aux liaisons OH et C-OH des groupes phénoliques<sup>1</sup>.

Selon Montes-Moran<sup>2</sup>, les bandes observées dans la région entre 1532  $\text{cm}^{-1}$  et 1660  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées, respectivement, aux liaisons C=C des groupes de pyrones et C=O des groupes carboxyliques (Figure IV-3).

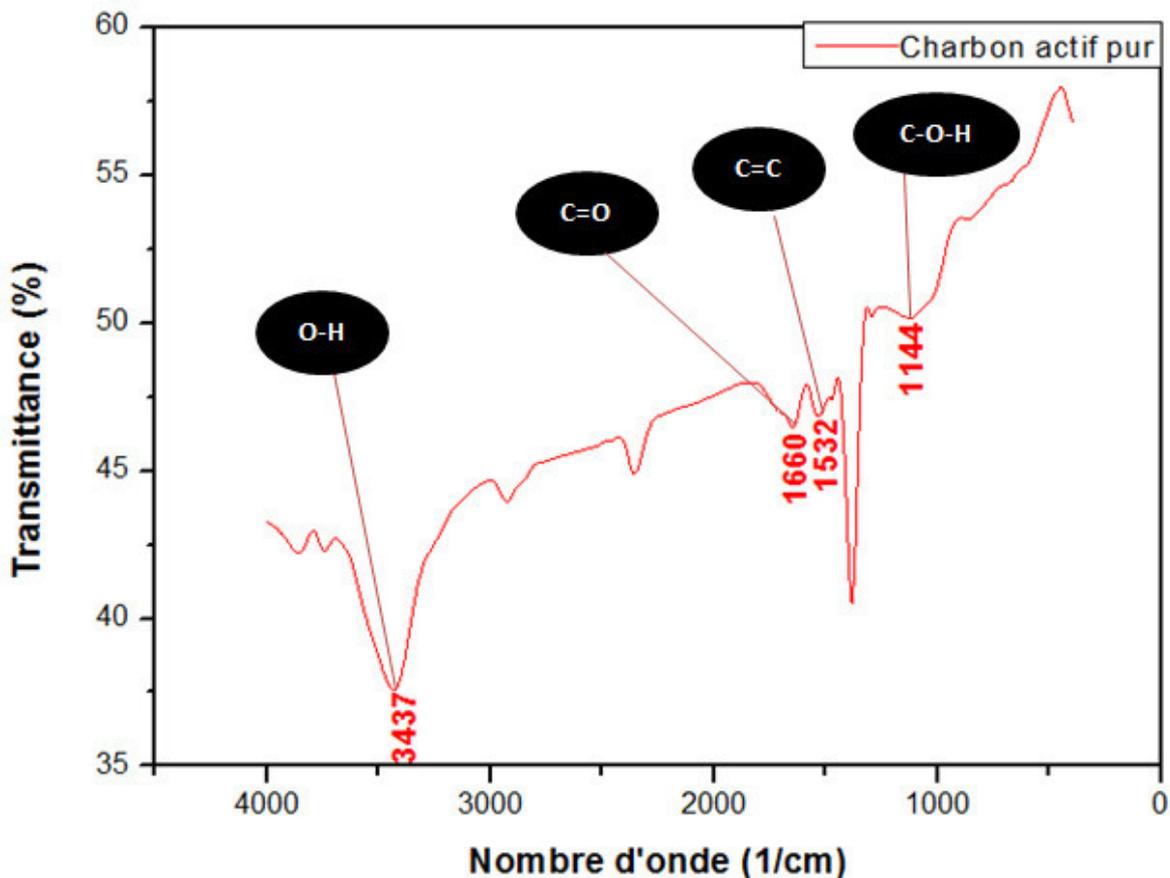
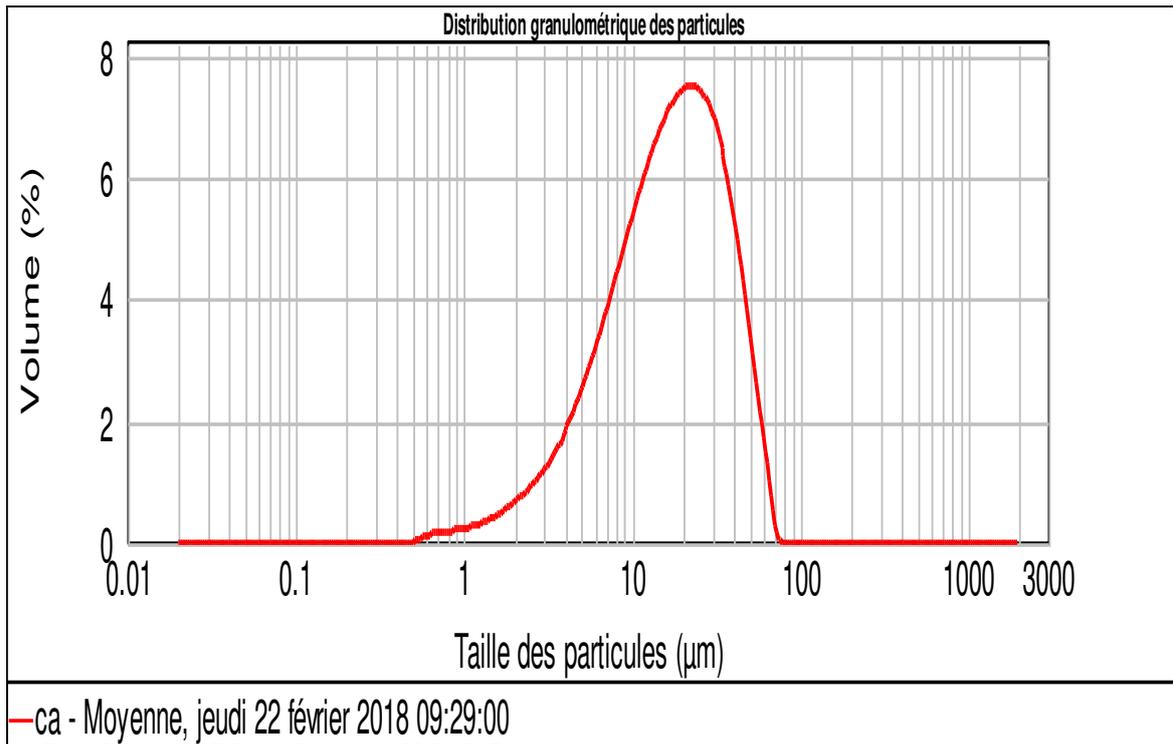


Figure IV-3. Spectre FT-IR de charbon actif pur

Le charbon actif utilisé se présente sous forme d'une poudre de granulométrie inférieure ou égale à 50  $\mu\text{m}$  dont la distribution granulométrique est à un seul mode avec un pic pointé à 50 microns avec un volume de distribution des particule égal à 7.5% (figure IV-4). Ses principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le (tableau IV-3). Avant chaque utilisation, le charbon subit une déshydratation dans l'étuve à 120°C pendant 4 heures.

Il est clair que le pH d'équilibre est acide et cela est dû au traitement chimique avec de l'acide sulfurique.

Reste à dire que la surface spécifique est d'une valeur remarquable valant 1129.84  $\text{m}^2/\text{g}$ .



**Tableau IV-3.** Quelques caractéristiques du CAP

<b>Φ</b>	50 µm
<b>Gonflement</b>	100 %
<b>La surface spécifique</b>	1129.84 m <sup>2</sup> /g
<b>pH d'équilibre</b>	6.17
<b>Perte par chauffage (120°C,4h)</b>	8%
<b>Fe</b>	0,03%
<b>Métaux lourds (Pb)</b>	0,005%
<b>Chlore (Cl)</b>	0,01%
<b>sulfate (SO<sub>4</sub>)</b>	0,01%
<b>Titre bleu de méthylène</b>	12%

### IV-1-3-Test qualitatif d'adsorption.

Tous les spectres IRTF des tests de l'adsorption de l'ibuprofène révèlent la bonne qualité du charbon actif qui se traduit par la surface hydrophile. Par conséquent, ces charbons actifs montrent une surface poreuse dont les pores sont de taille presque moyenne par rapport à la taille de l'ibuprofène.

Certes, sur les spectres (**Figure IV-5, Figure IV-6, Figure IV-7**) on constate bien le pic très intense situé à  $3432\text{cm}^{-1}$  pouvant être attribué au lien O-H. La même chose se dit du pic se trouvant aux alentours de  $1716\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribuées au C=O des groupes carboxyliques de l'ibuprofène.

On remarque dans le cas où le temps est de 5 minutes (**Figure IV-8**) qu'aucune fixation a lieu de la molécule médicamenteuse sur la surface de charbon actif ce qui laisse à supposer que le meilleur temps d'adsorption doit dépasser 5 minutes.

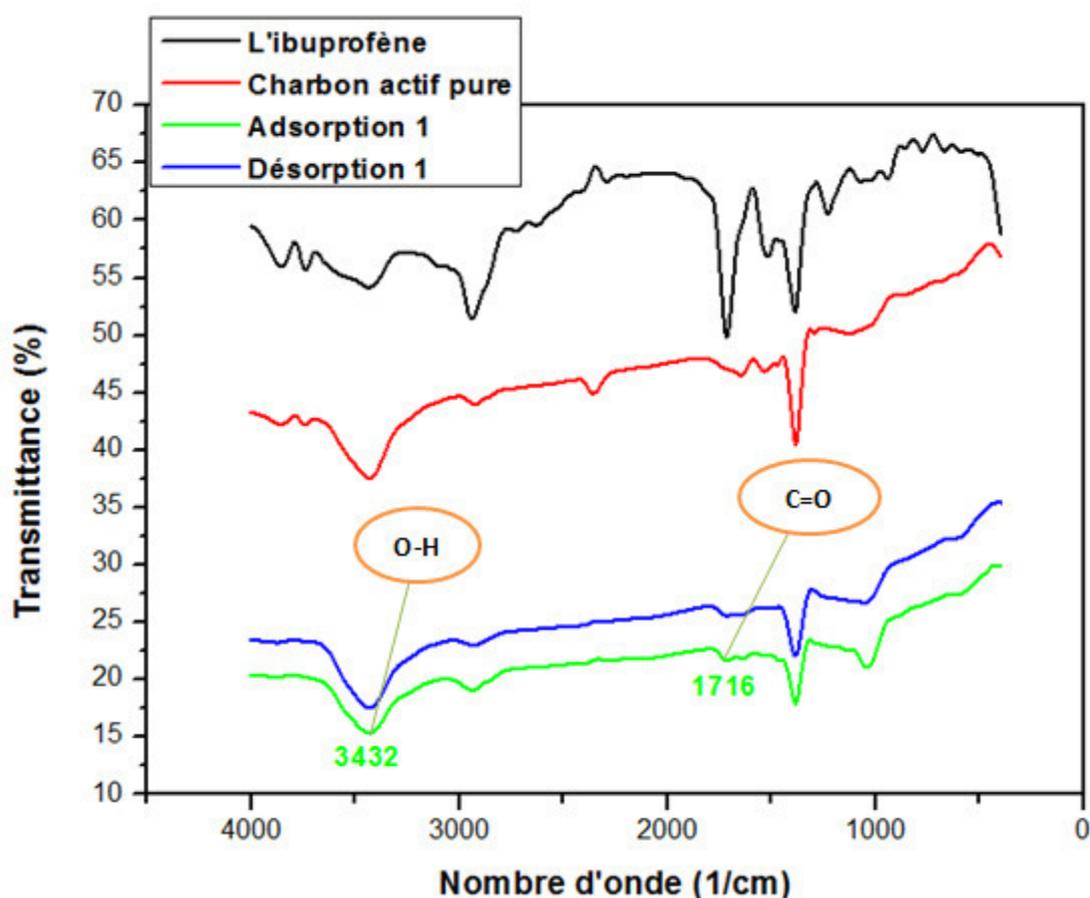


Figure IV-5. Spectre FT-IR d'adsorption ( $C=1\text{g/l}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $t=20\text{ min}$ ,  $T=15^\circ\text{C}$ )

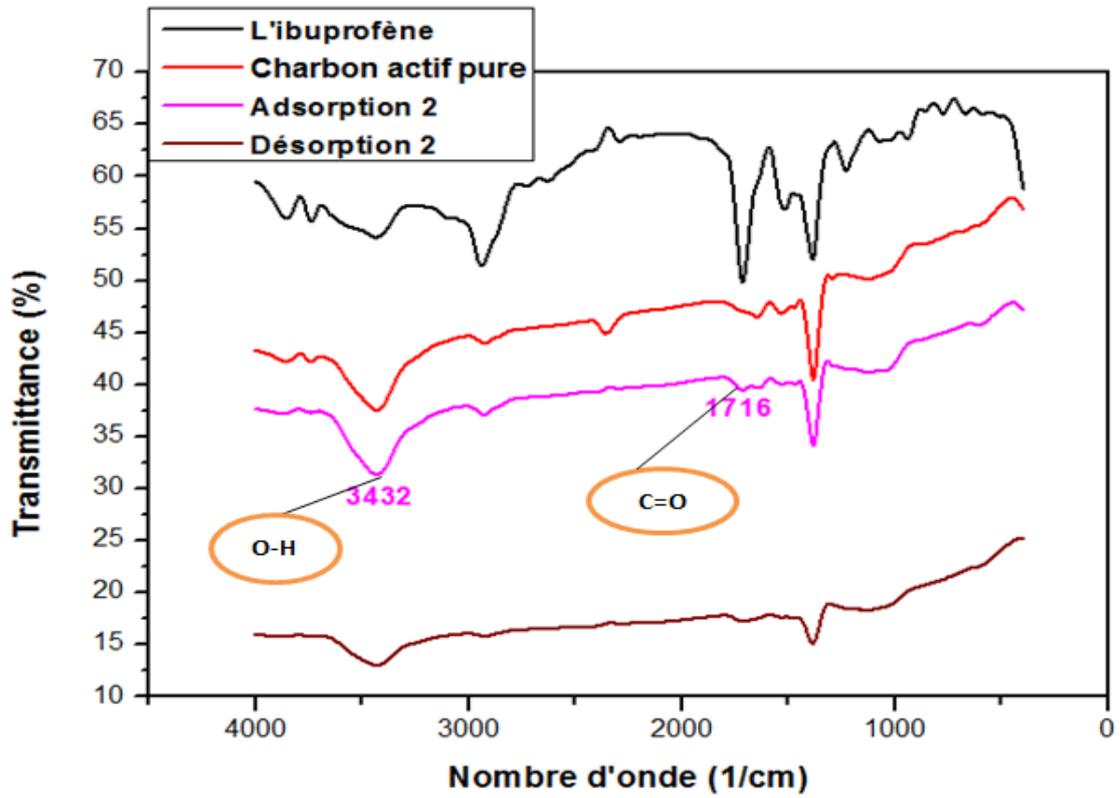


Figure IV-6. Spectre FT-IR d'adsorption (C=0,5g/l, pH=8, t=20 min, T=15°C)

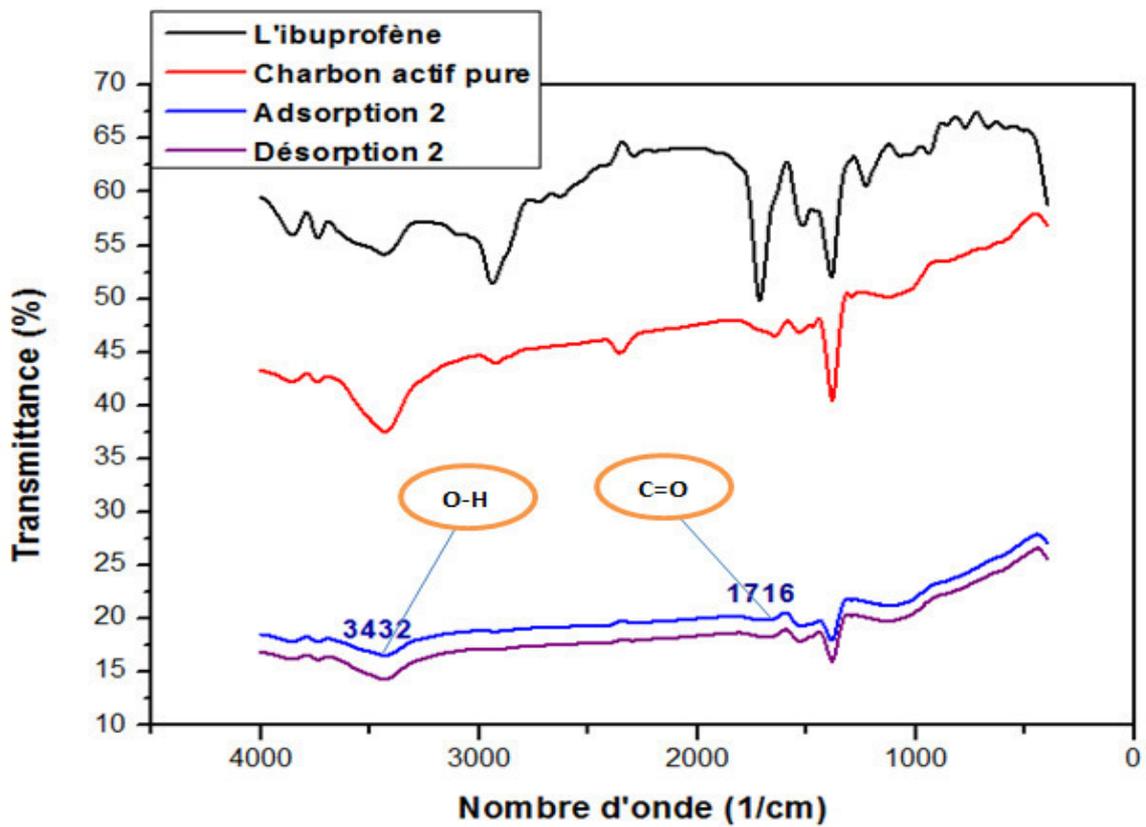


Figure IV-7. Spectre FT-IR d'adsorption (C=0,1g/l, pH= (2-3), t=20 min, T=18°C)

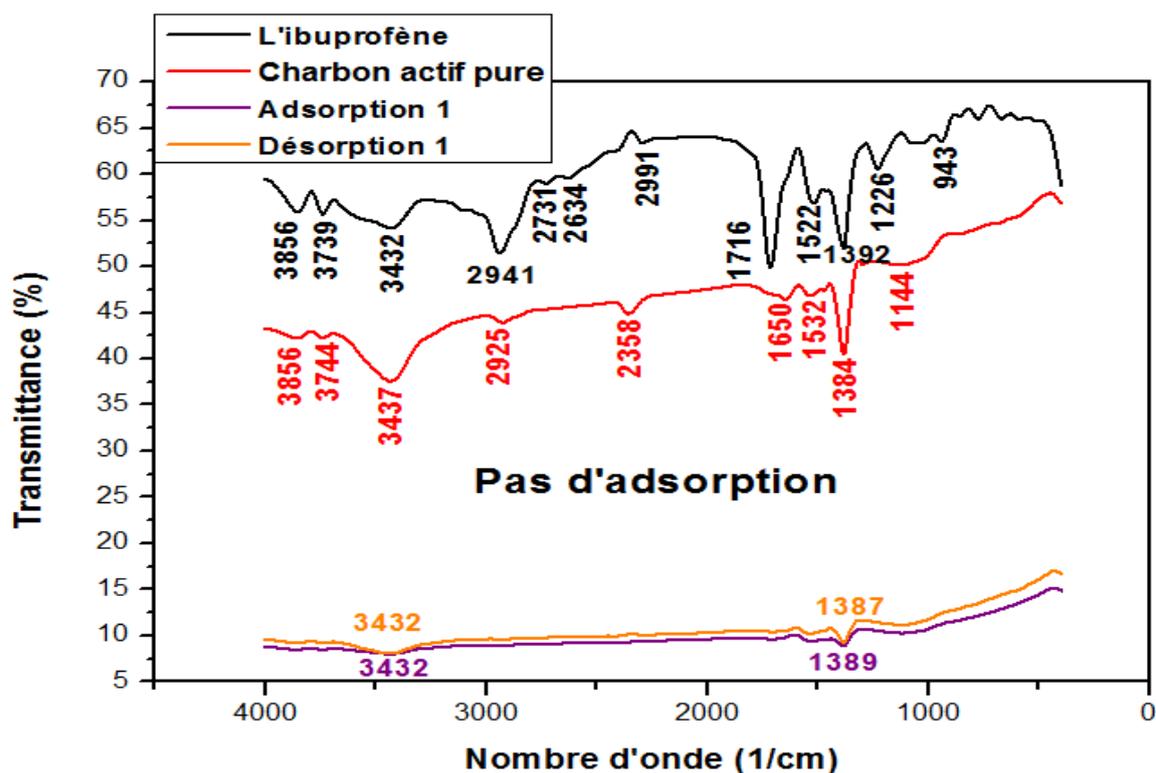


Figure IV-8. Spectre FT-IR d'adsorption ( $C=0,1\text{g/l}$ ,  $\text{pH}= (2-3)$ ,  $t =5 \text{ min}$ ,  $T=18^\circ\text{C}$ )

## IV-2-Etude quantitative de l'adsorption de l'ibuprofène sur le charbon actif.

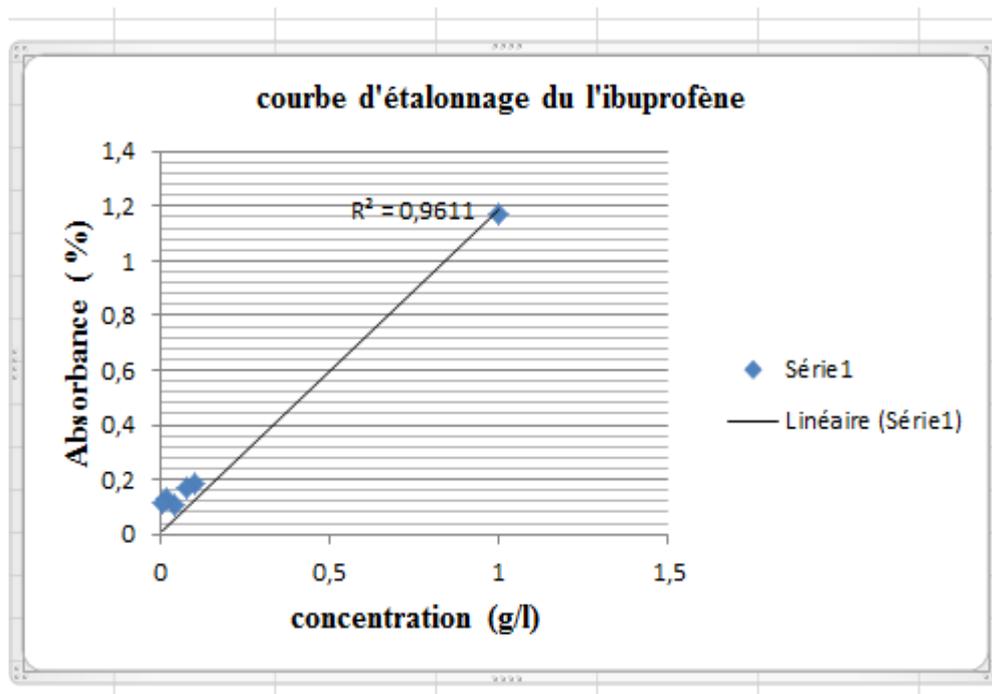
### IV-2-1-Protocole expérimental.

#### IV-2-1-1-Préparation d'une solution étalon.

Pour le besoin de nos différentes études, nous avons préparé des solutions mères du produit pharmaceutiques sélectionné : l'ibuprofène, en mélangeant avec un solvant (méthanol) à une concentration de  $1 \text{ g/L}$ , obtenue par dilution directe d'une masse de  $50 \text{ mg}$  du standard du médicament dans  $50 \text{ mL}$  de méthanol. A partir de ces solutions, nous avons préparé des solutions filles à la concentration désirée. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée ( $\text{pH} = 6,6$ ).

#### IV-2-1-2-Courbe d'étalonnage.

Pour respecter le critère de la limite de linéarité, le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) doit être de l'ordre de  $0,9$  ou plus.



FigureIV-9. Courbe d'étalonnage de l'ibuprofène

#### IV-2-1-3-Mesure du temps d'équilibre.

L'étude de la cinétique de l'élimination de l'ibuprofène par le charbon actif en milieu aqueux montre que l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes. Au-delà de cette durée, la concentration résiduelle en ibuprofène reste constante.

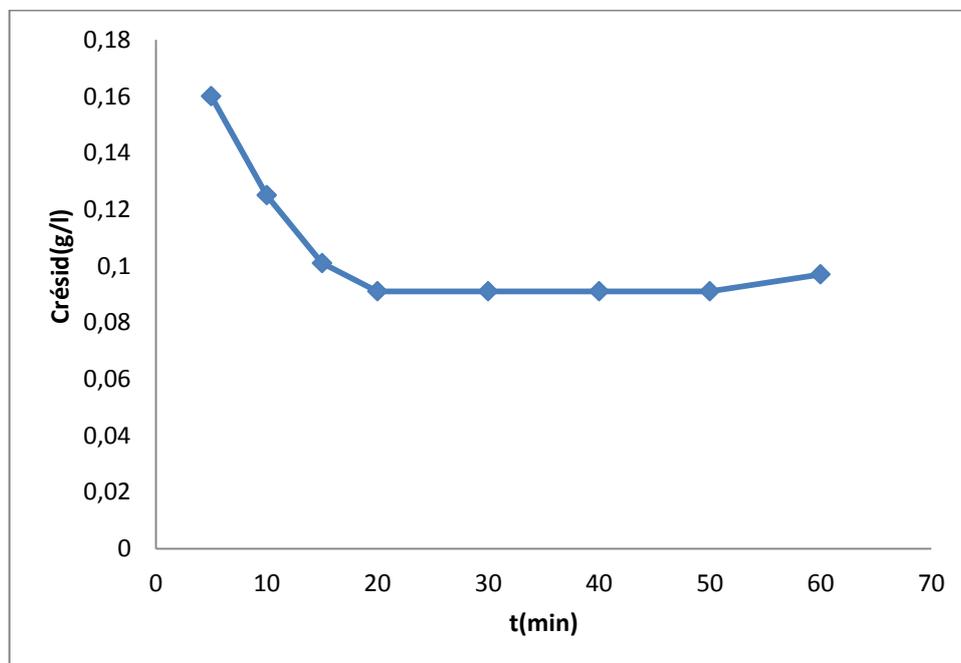


Figure IV-10. Temps d'équilibre

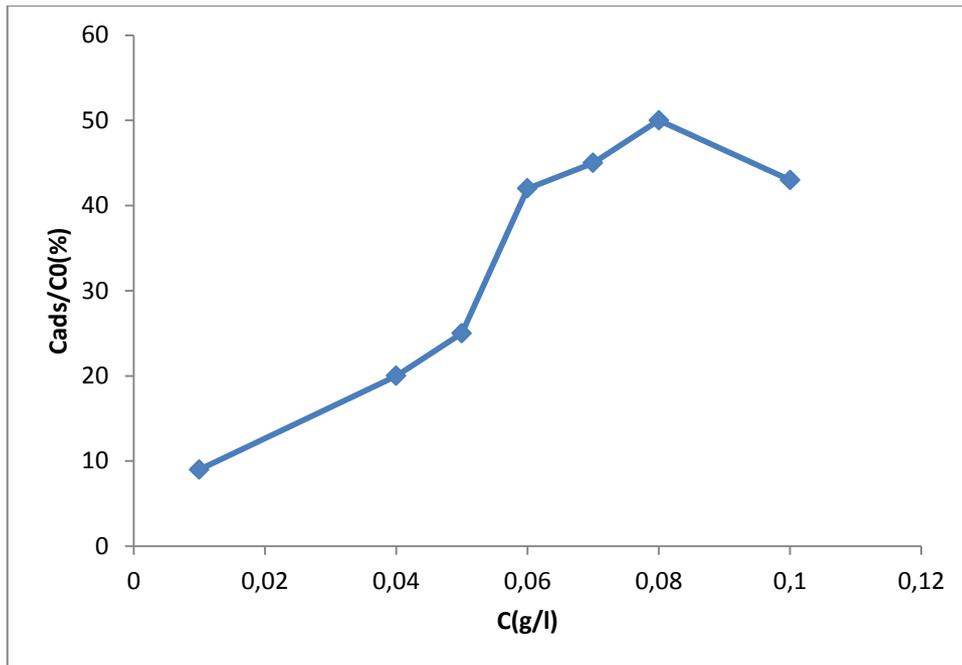
**IV-2-1-4-Effet de la concentration de l'adsorbat.**

L'étude des équilibres d'adsorption permet d'apprécier les capacités du matériau à adsorber diverses molécules<sup>3</sup>. L'équilibre thermodynamique est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât<sup>4</sup>. Cet équilibre est aussi étroitement lié à la concentration de l'adsorbât. Il est ainsi important de déterminer l'optimum nécessaire pour étudier cette adsorption (**figure IV-11**). La capacité d'adsorption est d'autant plus importante que la concentration de l'adsorbât est basse. Cette capacité d'adsorption dépasse rapidement les 50 % pour l'ibuprofène à 8 mg/L. Il est clair que l'isotherme de notre adsorption est de type S. Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

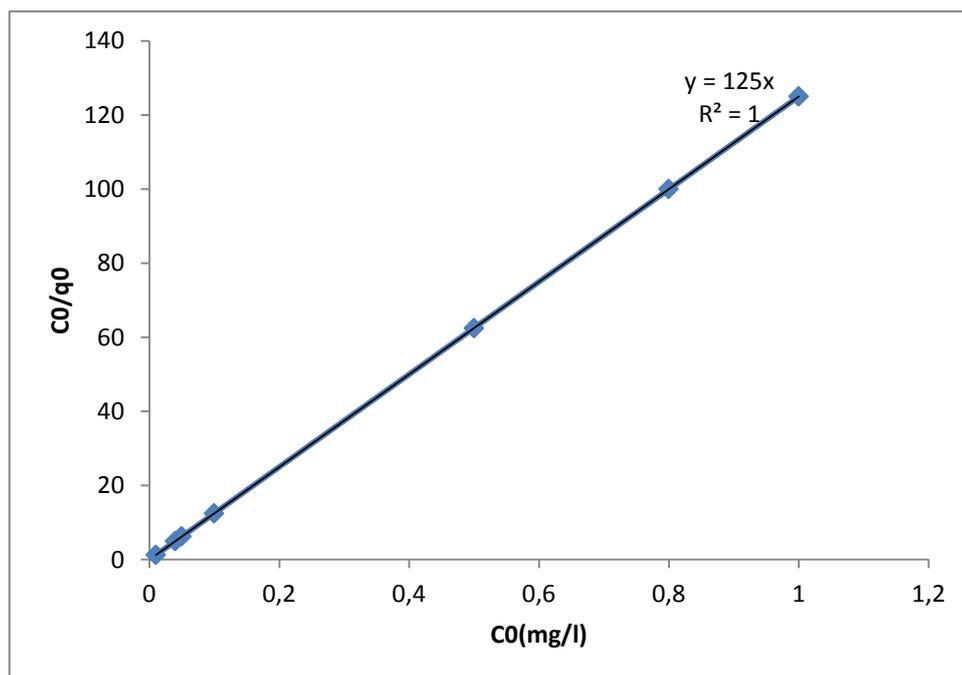
Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir (**figure IV-12**) est adapté pour les isothermes expérimentales, confirmant le phénomène d'adsorption par chimisorption. Cela implique en fait :

- ✚ L'existence de sites définis d'adsorption.
- ✚ Une et une seule entité adsorbée par site.
- ✚ Une énergie d'adsorption constante.
- ✚ L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.



**Figure IV-11.** Cinétique d'adsorption de l'ibuprofène à différentes concentrations sur le CAP



**Figure IV-12.** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption de l'ibuprofène sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir

### **Références Bibliographiques**

1. Figueiredo J.L, Pereira M.F.R., Freitas M.M.A, Órfão J.J.M, Carbon, 37, 1379, 1999.
2. Montes-Moran M. A, Suarez D, Menendez J. A, and Fuente E, Carbon, 42, 1219, 2004.
3. Ho, Y.S, Wase, D.A.J., Forster, C.F, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, Environ. Technol. 17 (1996) 71–77.
4. Irinislmane, H, Etude de l'adsorption d'un pesticide sur des matériaux de récupération (sciure de bois et chutes de liège). Mémoire de Magister, ENP Alger (2007).

## Liste des abréviations

GC	Chromatographie en Phase Gazeuse.
MS	Spectrométrie de Masse.
LC	Chromatographie Liquide.
LERES	Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé.
STEP	Procédés d'assainissement des stations d'épuration.
AMPERES	Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles.
LD	Limite de détection
MNU	Médicaments Non Utilisés.
DCO	Demande Chimique en Oxygène.
CHU	Centre Hospitalier Universitaire.
Nm	Nanomètre.
CAP	Charbon actif en poudre.
CAG	Charbon actif en granulé.
IR	Spectroscopie infrarouge.
TF	Transformée de Fourier.
FTIR	Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy.
DTGS	Deuterated Tri-glycine Sulfate.
MCT	Mercures Cadmium Tellure.
AINS	Anti-inflammatoire non stéroïdien.
BM	Bleu de méthylène

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude qualitative et quantitative de l'effet de la concentration sur l'adsorption d'un produit pharmaceutique, l'ibuprofène présent dans l'eau, sur un charbon actif en poudre. Les résultats obtenus lors des essais en faisant varier la concentration de l'adsorbat, montrent que l'équilibre après vingt minutes. La capacité d'adsorption est d'autant plus importante que la concentration de l'adsorbât est basse. Cette capacité d'adsorption dépasse rapidement les 50 % pour l'ibuprofène à 8 mg.L<sup>-1</sup>. L'étude a montré aussi que l'isotherme de notre adsorption est de type S et suit le modèle de Langmuir est adapté pour les isothermes expérimentales, confirmant le phénomène d'adsorption par chimisorption.

**Mots-clés :** Adsorption, Ibuprofène, Charbon actif, Isotherme.

## ملخص

الهدف من هذا البحث هو الدراسة النوعية والكمية لتأثير التركيز على امتزاز منتج صيدلاني ، الايبوبروفين موجود في الماء ، على مسحوق الكربون المنشط. النتائج التي تم الحصول عليها خلال الاختبارات عن طريق تغيير تركيز المنتج الصيدلاني، تظهر الدراسة أن التوازن بعد عشرين دقيقة.

تعتبر قدرة الإدمصاص أكثر أهمية لأن تركيز الإدمصاص منخفض. هذه القدرة الامتزازية تتجاوز بسرعة 50 % للإيبوبروفين عند 8 ملغ.ل<sup>-1</sup> وأظهرت الدراسة أيضا أن متساوي الحرارة لامتصاصنا هو من النوع S ويتبع نموذج Langmuir مناسبة لتساوي درجة الحرارة التجريبية ، مما يؤكد ان الامتزاز كيميائي.

كلمات مفتاحية : الامتزاز ، الايبوبروفين ، الكربون المنشط ، متساوي الحرارة.

## **Conclusion générale**

Ce travail s'est voulu une contribution à l'élimination de résidus d'une molécule médicamenteuse présente dans les eaux : l'ibuprofène, produit largement utilisé en Algérie par adsorption sur le charbon actif en poudre. Les essais expérimentaux ont été menés en utilisant une technique d'adsorption pour comparer les performances de l'effet d'adsorption avec des concentrations variées d'un produit pharmaceutique. Les résultats obtenus montrent que : avec des basses concentrations la capacité d'adsorption est très importante. Le processus d'adsorption de notre molécule est lent. Le taux d'adsorption à l'équilibre varie de façon inverse avec les concentrations initiales étudiées. Cette étude réalisée sur une eau synthétique et pour une molécule, a donné des résultats très prometteurs quant à la possibilité d'éliminer des résidus de produits pharmaceutiques des eaux. Il serait intéressant de la poursuivre pour étudier le comportement d'autres molécules pharmaceutiques et surtout de l'appliquer à des eaux réelles (rejets d'usine de fabrication de médicaments, eau potable...) pour rechercher et éliminer les résidus de produits pharmaceutiques qui peuvent nuire à la santé humaine.