



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPM/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie des procédés des Matériaux**

### Thème

**ADSORPTION D'UN PRODUIT PHARMACEUTIQUE PAR  
UNE ZEOLITHE MODIFIEE**

Présenté par

SALAA Amira

Soutenu le 23/06/ 2020 devant le jury composé de :

Présidente :	Dr. MAHREZ Nouria	M.C.B	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Dr. ZIANE Samira	M.C.A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Dr. BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BESSAHA Gania	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2019/2020

## ***REMERCIEMENTS***

Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Ce travail a été réalisé au **Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.)**. Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur **BELOUATEK Aissa**, directeur de S.E.A.2M., de nous avoir accueillis au sein du laboratoire.

Nous remercions vivement M<sup>elle</sup> **BESSAHA Fatiha**, Maître de Conférences A à l'Université de Mostaganem, pour avoir largement contribué, de par la qualité de ses conseils, de par ses encouragements, à l'aboutissement de ce travail.

Nous adressons également nos vifs remerciements à Mme **Mahrez Nouria**, Maître de Conférences B à l'Université de Mostaganem, pour son aide au cours de la réalisation de ce mémoire, ainsi que d'avoir bien voulu présider le jury.

Nous sommes également très reconnaissants à Mme **Ziane Samira**, Maître de Conférences A à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont également à M<sup>elle</sup> **BESSAHA Gania**, Doctorante à l'Université de Mostaganem, qui a assuré un suivi constant du stage pratique. Qu'elle trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous voudrions également exprimer nos sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de recherche **SEA2M**, pour leur esprit d'équipe, aide multiforme et convivialité

Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour leur soutien et leur encouragement durant toute ma carrière

d'étude

Ma belle famille

Mes sœurs

Mes frères

Toute ma grande famille

Ma chère enseignante M<sup>lle</sup> BASSAHA

Et à tous les enseignants de génie des procédés

Ainsi qu'à tous mes amis.

## Sommaire

Introduction générale.....	01
Référence.....	03

### *Chapitre I : Généralités*

I.1 Généralités sur les zéolithes .....	04
I.1.1 Historique.....	04
I.1.2 Définition.....	04
I.1.3 Classification.....	05
I.1.4 Application.....	06
I.1.5 Types des zéolithes.....	06
I.1.6 Zéolithes X généralité et structure.....	07
I.2 Généralité sur Ibuprofène.....	08
I.2.1 Ibuprofène généralité et structure.....	08
I.2.2 Propriétés physico-chimique.....	09
I.2.3 Utilisation de l'ibuprofène.....	09
I.2.4 Toxicité .....	10
I.3 Généralité sur l'Adsorption.....	10
I.3.1 Définition .....	10
I.3.2 Types d'adsorption.....	10
I.3.3 Isotherme d'adsorption.....	11
Référence.....	14

### *Chapitre 2 : Adsorption du Ibuprofène par une zéolithe modifiée*

II.1 Introduction.....	16
II.2 Modification de la zéolithe.....	16

II.2.1 Mode opératoire.....	16
II.3 Adsorption D'ibuprofène.....	16
II.3.1 Conditions opératoire.....	16
II.3.2 Méthodes d'analyses.....	17
II.3.3 Balayage.....	18
II.3.4 Obtention de la courbe d'étalonnage.....	18
II.4 Effet de pH.....	19
II.5 Cinétique d'adsorption.....	20
II.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	21
II.5.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	23
II.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	24
Référence.....	27
Conclusion générale.....	29

## INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux, depuis de nombreuses années, ont fait l'objet de multiples études en vue d'obtenir de nouvelles compositions de charpentes minérales, de nouvelles structures avec des cavités toujours plus grandes, et afin d'améliorer leurs propriétés absorbatives pour de nouvelles applications industrielles. Certaines de ces recherches se sont orientées vers le remplacement d'éléments dans la structure du matériau, modification thermique ou chimique tandis que d'autres se sont orientées vers l'insertion des métaux lourds dans la structure (échange ionique). Ces investigations ont eu pour résultats, l'apparition de nouvelles classes de matériaux, parmi eux les zéolithes échangées [1].

Les zéolithes sont des matériaux cristallin, utilisés comme catalyseurs, adsorbants et tamis moléculaire [2], l'application sans cesse croissante des zéolithes est due à leurs propriétés physico chimiques intrinsèques : une structure poreuse , régulière , générant un grand volume libre , une surface spécifique importante , des propriétés acides intéressantes à l'origine de leur activité, une sélectivité énergétique et dimensionnelle, conduisant à un phénomène de tamisage , d'où l'appellation de tamis moléculaires qui leur est généralement attribuée . La plupart des propriétés particulières des zéolithes ont été valorisées directement comme applications tels que l'échange d'ions , l'adsorption , la séparation et la catalyse [3,4].

Dans des études plus récentes, les zéolithes X par échangées ont attiré beaucoup d'attention et qui ont trouvée de nombreuses autres applications industrielles basé sur les systèmes d'adsorption vu pour leurs propriétés adsorbantes supérieures. Elles sont largement employées comme catalyseurs dans l'industrie du pétrole, adoucisseurs d'eau dans le domaine de la détergence, tamis moléculaires dans la purification et la séparation des gaz, sans oublier leurs applications dans les traitements anti-pollution.

La présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement, sous la forme des principes actifs non modifiés, est connus depuis les premières études sur quelques composés dans des effluents des stations d'épuration [5]ou les milieux aquatiques, ces produits sont strictement réglementés au regard des risques qu'ils engendrer pour la santé. Ces nouveaux types de risques représentent aujourd'hui une menace pour la sécurité sanitaire et environnementale [6].

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'ibuprofène est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier même si l'ibuprofène peut être dégradé par voie biologique, le risque environnemental de sa présence dans l'eau reste toujours élevé à cause de la formation des produits intermédiaires générés au cours de la dégradation biologique.

Plusieurs matériaux ont été utilisés pour l'adsorption de l'ibuprofène tels que charbon actif [7], silica mesoporeuse [8] et bentonite modifiée [9].

L'étude présentée dans ce travail est consacrée l'échange cationique d'une zéolithe X par le cuivre et l'élimination de l'un des polluants médicamenteux, l'ibuprofène, l'un des anti-inflammatoires non stéroïdiens les plus consommés au niveau mondial.

Le chapitre I comporte des généralités sur les zéolithes et la zéolithe X en particulier, une partie sur l'ibuprofène, utilisation et toxicité. Dans le chapitre II c'est une partie expérimentale qui porte la modification de notre zéolithe et son application à l'adsorption de l'ibuprofène. Plusieurs paramètres ont été considérés tels que le pH de la solution, temps de contact et application des différents modèles cinétique. A la fin une conclusion qui regroupe l'essentiel des résultats trouvés.

## REFERENCES

- [1] Djilali MEKHATRIA, Synthèse de Nouveaux Matériaux à Porosité Contrôlée. Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, Université'Oran (2012).
- [2] M.R.klotz,US Patent,Sythese et Caractérisation de Matériaux zéolithique et zéosiles de Type MFI-Utilisation dans l'oxydation de Molécules Organiques, 813(1981)42.
- [3] D.W.Breck, Zeolite Molecular Sieves . Wiley Interscience , New York (1988).
- [4] J.B. Nagy, P.Bodart,I. Hannus, I. Kiriksi, Synthesis, characterisation and use of zeolitic microporous materials,DecaGen Ltd..., Szeged,1998.
- [5] Silvia Loaiza Ambuludi Etude des propriétés physiques et du comportement mécanique des bassltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation Dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique . Autre . Université Paris-Est, 2012,Français ,<https://tel.archives-ouvertes.fr> ,3 Apr 2013.
- [6] Aleca., Droit pharmaceutique , les etudes hospitalières 7 ème édition , Les études hospitalières .P.356 .2013.
- [7] S. Álvarez-Torrellas, A. Rodríguez, G. Ovejero, J. García. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. Chemical Engineering Journal 283, (2016) 936–947.
- [8] C. E. Choong, I. Shaliza, W. J. Basirun. Mesoporous silica from batik sludge impregnated with aluminum hydroxide for the removal of bisphenol A and ibuprofen. Journal of Colloid and Interface Science 541, (2019) 12–17.
- [9] R. Ghemit, A. Makhloufi, N. Djebri, A. Flilissa, L. Zerroual,M. Boutahala. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. Groundwater for Sustainable Development 8, (2019) 520–529.

## CHAPITRE I : GENERALITES

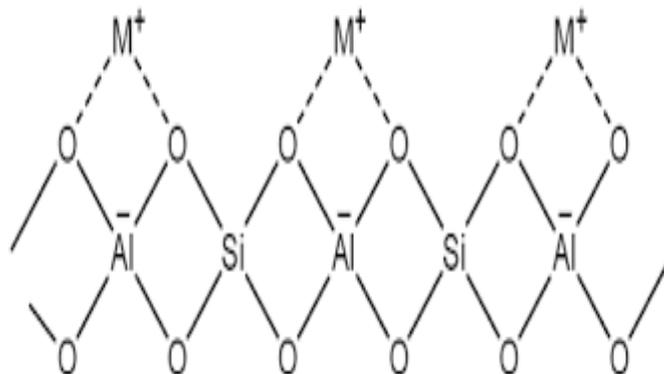
### I.1.GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

#### I.1.1. Historique

Les zéolithes sont connues dans la nature depuis plus de 250 années .Il y a 45 minéraux appartient au groupe des zéolithes. Le terme zéolithes comprend les zéolithes silicates naturelles et synthétiques ainsi que les matériaux phosphates ayant une structure zéolithique. Actuellement, il ya plus de 120 structures et plus sont découvertes chaque années[1].Les zéolithes naturelles résultent du mélange de roches et de cendres volcaniques avec les eaux souterraines .Ces solides trouvés même sur Mars. Bien que la première synthèse des zéolithes ait été signalée en 1862 par J.Henry Dunant.

#### I.1.2.Définition

Les zéolithes sont des matériaux cristallins microporeux, caractérisés par une structure comportant, une charpente tridimensionnelle, résultant de l'enchaînement des tétraèdre  $TO_4$  ( $T=Al,Si$ ) liés entre eux par les atomes d'oxygène (**figure I.1**) . Ces liaison doivent respecter la règle de Loewenstein à savoir qu'un même oxygène ne peut être lié à deux atomes d'aluminium .Dans le cas du tétraèdre  $AlO_4$ , L'atome d'aluminium de valence(III) est chargé positivement (+3) et est entouré par quatre atomes d'oxygène apportant chacun une charge négative (-1) l'électro neutralité de la structure cristalline[2] est assuré par des cations mono ( $M^+$ )[3]oudivalents( $M^{2+}$ ) en général des cations alcalins.



**Figure I.1:**Structure générale d'une zéolithe[1].

L'enchaînement de ces tétraèdres ( $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$ ), qui se coordonnent par les atomes d'oxygène forme des sous-unités. Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques, c'est la maille élémentaire. Cette charpente renferme un réseau de canaux régulier et de cavités dont l'enchaînement, suivant les trois dimensions de l'espace, détermine un type structural donnant les propriétés poreuses au cristal.

### **I.1.3. Classification**

Les zéolithes sont classés selon leur morphologie, structure cristalline, composition chimique, diamètres des pores.

#### **a. Classification des zéolithes selon leurs morphologies**

Smith, Ficheret Breckont classés les zéolithes selon leurs différents SBU, ces SBU sont des aluminosilicates qui forment la composition de base des charpentes zéolithiques.

Les zéolithes sont formées par des unités de construction primaire et secondaire (primary and secondary building units **SBU**), ces unités primaires sont tout simplement les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$ . Les atomes Si ou Al se trouvent au centre du tétraèdre avec 4 atomes d'oxygènes liés en covalence. À partir de ces unités primaires, plusieurs unités secondaires de construction peuvent être formées par la construction covalente d'atomes d'oxygène, ce qui s'appelle un pont d'oxygène. Les SBU sont caractérisés par une forme géométrique simple. La structure des zéolithes est finalement constituée par des SBU.

#### **b. Classification des zéolithes à la base du diamètre effectif des pores**

Les zéolithes sont aussi classés selon le diamètre des pores qui dépend du nombre de tétraèdre présent dans les ouvertures des anneaux qui entourent les pores. Les chercheurs ont classés les zéolithes en 5 groupes, d'autres ont modifié la classification en 3 groupes. En 1988, Davies et al, ont découvert le tamis moléculaire aluminophosphate à très large pore la VPI-5, qui contiennent 18 anneaux.

#### **c. Classification des zéolithes à la base du diamètre effectif des pores**

Flanigena classés les zéolithes selon leur composition chimique.

**Tableau (I.2) :** Classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques.

Zéolithes faiblement siliciques	Si /Al =1 - 1 ,5	A ,X, Sodalite , etc
Zéolithes moyennement siliciques	Si /Al =2 – 5,0	Erionite , chabazite , mordernite , X,Y,L, $\Omega$ ,ect
Zéolithes fortement siliciques	Si /Al =5 - 500	MFI , FER ,BEA,ECT
Zéolithes purement siliciques	Si /Al = $\infty$	Si-MFI (silicalite-1) ,Si- MEL(silicalite-2), Si-ZSM- 48 ,Si-UTD-1 , etc.

#### I.1.4.Application des zéolithes

La structure poreuse particulière des zéolithes avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaires, est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique ...). De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique intéressante compatible avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont utilisées dans de nombreuses applications classées essentiellement en trois groupes:

**1-Echange de cations :** la capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe, plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs application telle que : la détergence en tant qu'un adoucisseurs , le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium ( $Cs^+$ ) ou du strontium ( $Sr^{2+}$ ) et l'élimination des ions  $NH_4^+$  dans les eaux usées [4].

**2-Adsorption sélective et la séparation de molécules :** grâce aux similitudes d'affinité chimique, de taille et /ou de forme, entre les molécules et les pores des différentes zéolithes, l'utilisation de ces dernières dans l'adsorption et la séparation sélective reste la plus importante. La première utilisation des zéolithes comme adsorbants dans le séchage et la purification des gaz naturels remonte à 1955 [5].

**3-Catalyse hétérogène :** cette application utilise deux propriétés des zéolithes, les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium, et la présence de canaux et cavités, qui sont à l'origine d'une certaine sélectivité de forme de la zéolithe [6].

### I.1.5. Types des zéolithes

Plus de 150 zéolithes synthétiques et 40 zéolithes d'origine naturelle sont connues [7].

#### a. Zéolithes naturelles

Il y'a plus de 40 zéolithes recensées dans le monde. Les zéolithes naturelles ont été utilisées assez largement dans de nombreux domaines de la construction de pierre, ciment, pouzzolane, charge pour papier ... etc. Elles sont également intensivement étudiées pour leur applicabilité dans la suppression des polluants, tels que les métaux lourds, les anions inorganiques, les phénols, les pesticides et les colorants dans les milieux aqueux. Elles ont une capacité d'échange d'ions relativement élevée et un coût faible [8]. Parmi les zéolithes naturelles découvertes on trouve : la mordénite, la clinoptilolite, l'analcime, la heulandite, la natrolite, la thomsonite, la stilbite et la laumontite. Les zéolithes naturelles sont plus applicables lorsqu'il n'y a pas de besoins énormes et moins d'exigences de qualité mais elles ne peuvent pas répondre aux besoins énormes de l'industrie et donc il devient nécessaire d'utiliser des zéolithes synthétisées [9].

#### b. Zéolite artificielle

L'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément à la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans différents domaines [10].

### I.1.6. Zéolithes X généralité et structure

Parmi les nombreuses structures zéolithiques existantes, une des plus connues est sans contestation la zéolithe de type structural FAU (faujasite X et Y) du fait de sa forte utilisation en procédés industriels.

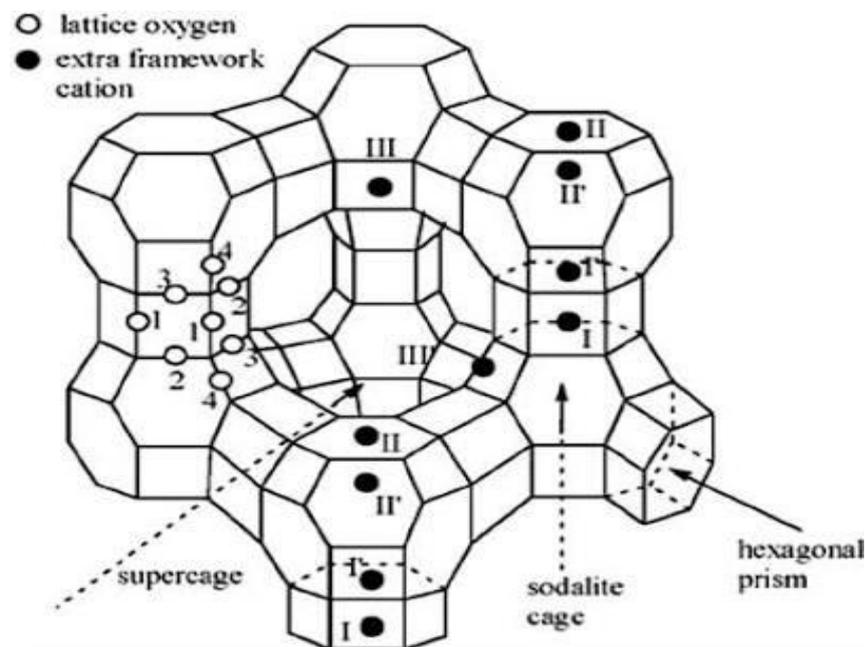
La formule générale de la zéolithe X est [11]:



La structure de la zéolithe de type X est basée sur : la cage sodalite (cuboctaèdre) constituée de polyèdre à faces hexagonales et carrées (Figure I.2). Chaque point du cristal représente un atome Si ou Al et chaque liaison représente la présence d'un atome d'oxygène, dont la valeur de rapport Si /Al est de 1 à 1,5.

La zéolithe de type X synthétique cristallise dans le système cubique à face centrées avec un paramètre de maille variant de 2,486 à 2,509 nm suivant la valeur du rapport Si /Al et un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Le réseau cristallographique des zéolithes X est constitué de mailles, chaque maille élémentaire contient 192 tétraèdres comportant : [12]

- 16 prismes : 0,25 à 0,26 nm.
- 16 cage sodalites ( cavité  $\beta$  ) : 0,5 à 0,66.
- 8 supercage ( cage  $\alpha$  ) : 1 ,3 nm .



*Figure I.2* : Représentation schématique de la charpente de la faujasite [13] .

## I.2. GENERALITES SUR IBUPROFENE

### I.2.1. Ibuprofène généralité et structure [14].

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, Mtorin ... etc.

Il est la dénomination commune internationale de l'acide alpha-méthyl-[14-(2-méthylpropyl)phényl] propanoïque (**Fig. 3**), appartient au groupe des propioniques, dérivé de l'acide aryl carboxylique, comme le kétoprofène et le naproxène.

Il s'agit de la substance active d'un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien, utilisé pour soulager les symptômes de l'arthrite, de la dysménorrhée primaire, de la pyrexie ; et comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation.

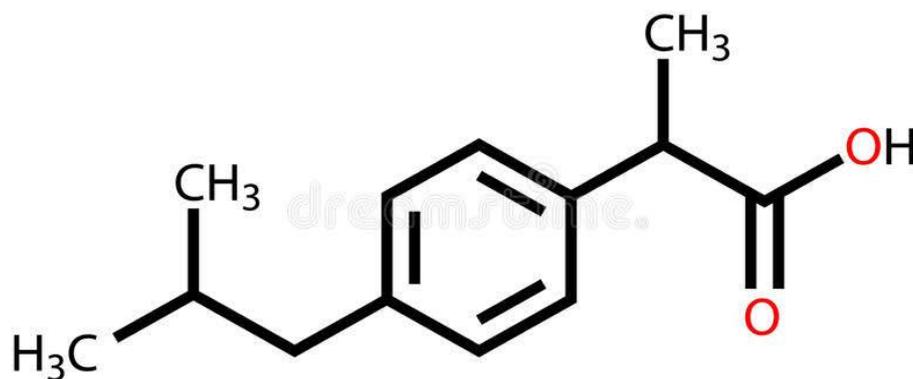


Figure I.3: Structure et propriétés chimiques de l'ibuprofène.

### I.2.1. Propriétés physico-chimiques

Tableau I.1. Propriétés physique et chimiques de l'ibuprofène

Propriétés physico-chimique	
Formule chimique	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g /mole)	206,281
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
Solubilité (mg /L)(25°C)	21
Kd (L /Kg)	453,79
Log K <sub>ow</sub>	3,44
pKa (eau ,20°C)	4,52 <sup>c</sup>
pKa (acetonitrile –eau ,25°C)	4,31 (±0,04)
pKa (méthanol-eau, 25°C)	4,45 (±0,04)
Tension de vapeur (Pa)	2,47*10 <sup>-2</sup>
Constante de la loi de Henry (atm/m <sup>3</sup> /mole)	1,5 ×10 <sup>-7</sup>

### I.2.1. Utilisation de l'ibuprofène

Il s'agit de la substance active d'un médicament (anti-inflammatoire non stéroïdien) utilisé pour soulager les symptômes de l'arthrite, de la dysménorrhée primaire, de la pyrexie ; et

comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation. Il agit en réduisant le niveau d'hormones qui provoquent l'inflammation et la douleur dans le corps. L'ibuprofène est utilisé pour réduire la fièvre ou traiter l'inflammation causée par plusieurs conditions telles que les maux de tête, maux de dos, arthrite, crampes menstruelles ou blessure mineure .... , cette substance active est produite à l'échelle de 15 000 tonnes /an[14].

### **I.3.1.Toxicité**

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent incomplètes [15]. Une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de certains produits pharmaceutiques dont l'ibuprofène, diclofénac et les fibrates (clofibrique , gemfibrozil), ont une influence dans le trois tests biologique [15]. Aucun mesure de toxicité chez des organismes terrestres n'a été trouvé dans la littérature consultée.

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

D'autre part, les produit potentiellement toxique peuvent être générés par la dégradation incomplète des polluants organiques lors de leurs traitements par des procédés d'oxydation chimiques, photochimiques ou électrochimiques.

## **I.3. GENERALITES SUR L'ADSORPTION**

### **I.3.1.Définition**

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant[16].

Le terme adsorption à été propose pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico chimique de l'adsorbat. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique.

### **I.3.2.Types d'adsorption**

### Adsorption chimique ( ou chimisorption )

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide[17]. La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal /mol.

### Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal /mol. Les interactions entre les molécules de soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible.

#### 1.3.3. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide (porosité, surface spécifique). La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température  $T$ , de la pression  $p$  de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide est représenté par :

$$n_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Si la température d'analyse est inférieure à la température critique de l'adsorbable alors on exprime la pression d'équilibre du soluté par sa pression relative d'équilibre ; la pression relative d'équilibre étant définie comme le rapport de la pression partielle de l'adsorbable  $P$  sur la pression de vapeur saturante de l'adsorbable  $P_s$  à la température employée.

$$P_{\text{relative}} = P/P_s$$

Quel que soit le solide étudié, les quantités de molécules adsorbées augmentent lorsque la pression relative du soluté croît. De façon générale, le potentiel attractif est très élevé pour des très faibles pressions, reflétant l'hétérogénéité énergétique de la surface. On considère, pour des pressions relatives inférieures à 0,03 que les quantités de molécules adsorbées obéissent à la loi de Henry qui sous-entend la linéarité entre la pression relative et la quantité de gaz adsorbée.

$$n_a = k' \times P/P_s$$

La quantité de molécules adsorbées est souvent exprimée en mole par gramme de solide conformément aux recommandations de l'IUPAC. Toutefois, les appareils 28 commercialisés ont tendance le plus souvent à exprimer cette quantité en termes de volumes ou de masses de gaz rapportés aux conditions normales de température et de pression. L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la pression relative diffère selon la nature structurale des solides. Si bien qu'en 1940, Brunauer, Deming et Teller ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en cinq types (**Figure.5**). Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

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

♦ **Les isothermes de type II** : au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

♦ **Les isothermes de type III** : reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

♦ **Les isothermes de type IV** : peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

♦ **Les isothermes de type V** : reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

♦ **Les isothermes de type VI** : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

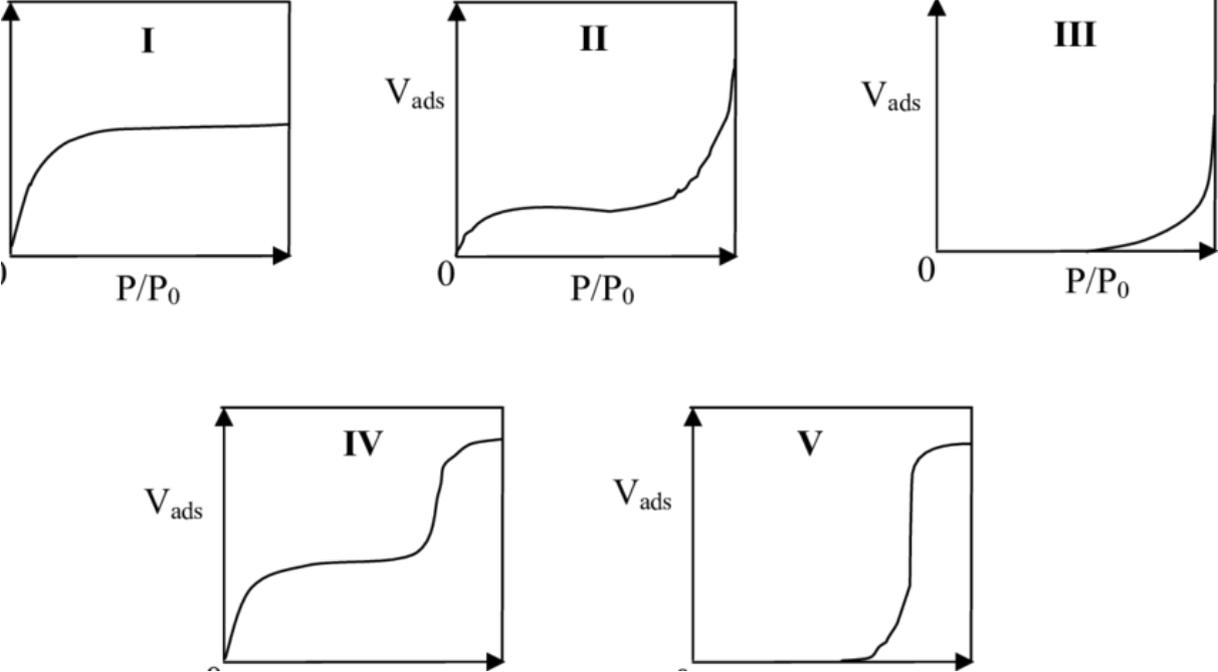


Figure I.4 : Classification d'isotherme d'adsorption

## Références

- [1] Synthèse et Caractérisation de Matériaux zéolithique et zéosiles de Type MFI-Utilisation dans l'oxydation de Molécules Organiques 2011 , <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [2] J.L.Guth, P.Caullet, Etude de la Synthèse Des Nanocristaux de Zéolithe de Type Faujasite et leur Modification , Journal de Chimie Physique, 1986, 83, 155.
- [3] R.Glaser, G.S.Choy, J.Org Chem , Etude de la Synthèse Des Nanocristaux de Zéolithe de Type Faujasite et leur Modification , 1992, 57, 4967, .
- [4] A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, Chichester, 149, 1988.
- [5] J.B.Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. kiricsi, Sunthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials, Z. Konza, V . Tubac (Eds.), DecaGen Ltd , Zseged , 998, 192.
- [6] C.Marcilly, J. Catal, Etude de la Synthèse Des Nanocristaux de Zéolithe de Type Faujasite et leur Modification , 216, 2003, 47.
- [7] J.R.Ugal, K.H.Hassan, I.H Ali, Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and Properties Measurements , Journal of the Association of Arab Universities for Basic Applied Science , Universty of Baharain , Production and hosting by Elsevier B.V , 9, 2010, 1-8.
- [8] M.Khatamian, Journal of the Iranian Chemical Society 6 187-19, Irani M 2009.
- [9] C.Covarrubias, R.García, R.Arriagada, J.Yáñez, M. T., Garland Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 88 220–231
- [10] W.Wong-Ng, J. A.Kaduk, Q.Huang, L.Espinal, L.Li, J. W.Burress, Microporous and Mesoporous Materials, 172, 2013, 95–104.
- [11] T.Frasing, P. Leflaive, Extraframeworkcation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review , Microporous and Mesoporous materials 114, 2008, 27-63.
- [12] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of zeolite framework types, Elsevier, 2007.
- [13] C. Beauvais, A. Boutin, A.H. Fuchs, Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite: A molecular simulation study, Comptes Rendus Chimie, 8, 2005, 485-490.

[14] SCF, Société Chimique de France Ibuprofène, 2017.

**15] B. Aib ,D. E. Sekhara, Analyse qualitative et quantitative de L'Ibuprofène dans différentes formulation pharmaceutiques comprimées et suspoension buvable, Universté Frères Mentouri Constantine 1 Faculté des Science de la Nature et de la Vie Département de Biologie Appliquée, 2018.**

[16] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals Science of the total Environment.366, 2006, 409-426.

[18] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon,31,1980, 385-427.

## CHAPITRE II

# ADSORPTION D'IBUPROFENE PAR UNE ZEOLITHE MODIFIEE

### II.1. INTRODUCTION

Nous avons examiné l'adsorption d'ibuprofène sur une zéolithe de référence ainsi que deux matrices modifiées.

Le travail entrepris consiste à modifier la zéolithe par le cuivre à différentes concentrations et une partie de l'application qui comporte étude cinétique, effet de pH.

### II.2. MODIFICATION DE LA ZEOLITHE

#### II.2.1. Mode opératoire

Les zéolithes échangées, avec le  $\text{Cu}^{2+}$ , ont été préparées par voie aqueuse au contact de solutions salines. Les opérations d'échange ionique ont été réalisées dans des flacons contenant un volume de solution de chlorure de cuivre à introduire et une masse de zéolithe NaX. L'échange dure un certain temps, sous agitation magnétique et à température ambiante. Une fois l'équilibre atteint, les solutions surnageâtes sont filtrées et les échantillons solides lavés à l'eau déminéralisée et séchés à l'étuve pendant une nuit. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau II.1

### II.3. ADSORPTION D'IBUPROFENE

#### II.3.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution d'ibuprofène à différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de températures dans le bain est  $\pm 0,5$  K. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité d'ibuprofène adsorbée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH et du temps de contact. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.1})$$

Où  $C_i$ : Concentration initiale de ibuprofène ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$ : Concentration de ibuprofène à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$  : Volume de la solution (L)

$M$  : Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique,  $Q_e$  et  $C_e$  ont été remplacés par  $Q_t$  et  $C_t$ , respectivement, avec :

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_t$  : Concentration à l'instant  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )

**Tableau II.1** : conditions opératoires considérées

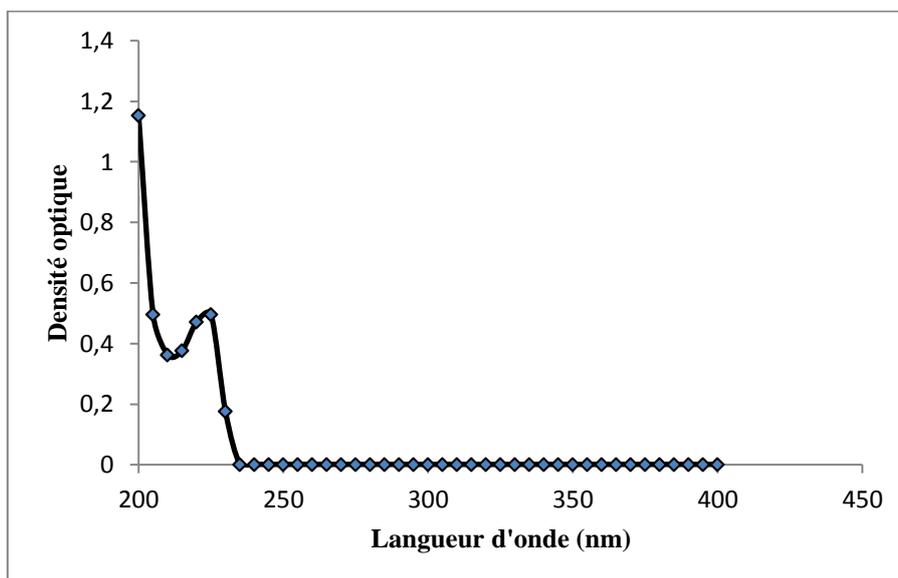
<b>1 / pH</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
240	150	1	4-4,1 6-6,2 8-8,1 10-10,2	25
<b>2 / Cinétique</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH de la solution	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
3 5 10 20 40 60 120 240 360	150	1	4	25
<b>Les adsorbants sont :</b> Zéolithe non modifiée NaX. Zéolithe modifiée CuX1. Zéolithe modifiée CuX2. Zéolithe modifiée CuX3.				

### II-3-2. Méthodes d'analyses

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration restante dans différentes matrices.

### II.3.3. Balayage

Un balayage de longueur d'onde est effectué entre 200 et 450 nm, au préalable, afin de déterminer les bandes caractéristiques relatives au ibuprofène. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.1.

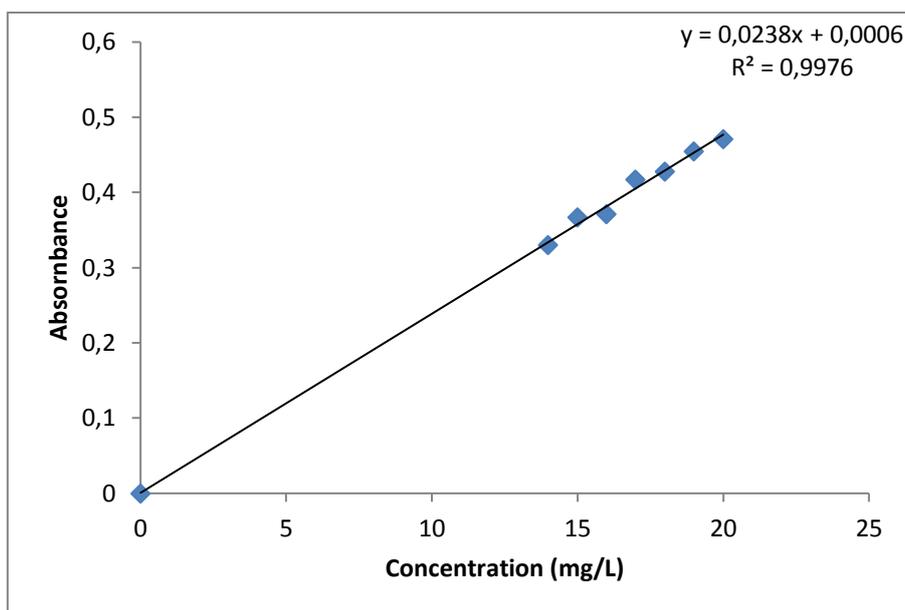


**Figure II.1:** Spectre d'absorption d'ibuprofène

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a révélé l'existence d'une bande d'absorption à 221 nm, caractéristiques d'ibuprofène.

### II.3.4. Obtention de la courbe d'étalonnage

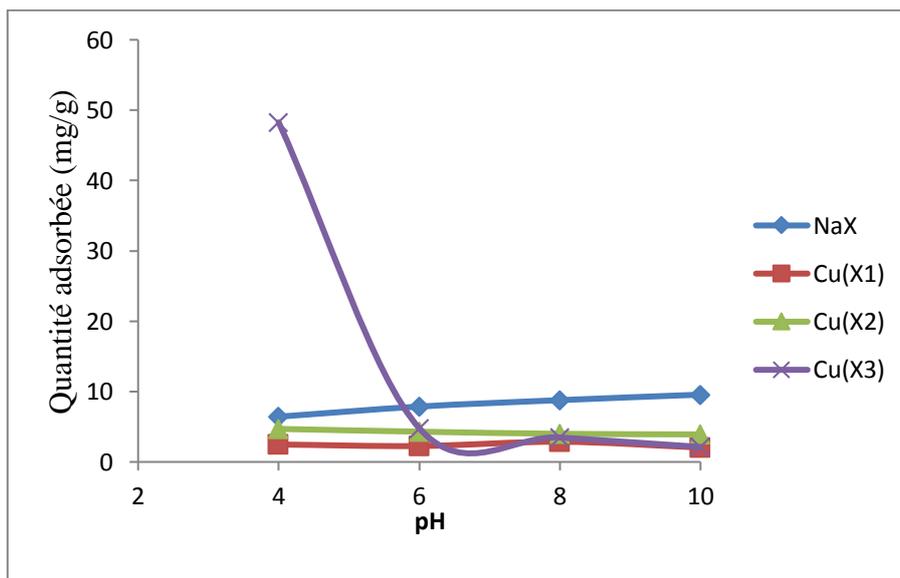
La détermination des courbes d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. L'ibuprofène a été dosé à 221 nm. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 20 ppm, avec un coefficient de détermination de  $R^2 = 0,997$ , et une droite de forme  $DO = 0,023C$ . Le tracé de courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.2.



**Figure II.2:** Courbes d'étalonnage d'ibuprofène établi à 221nm

#### II.4. EFFET DU pH

La figure II.3 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution.



**Figure II.3:** Effet du pH sur la fixation d'ibuprofène par les zéolithes échangées.

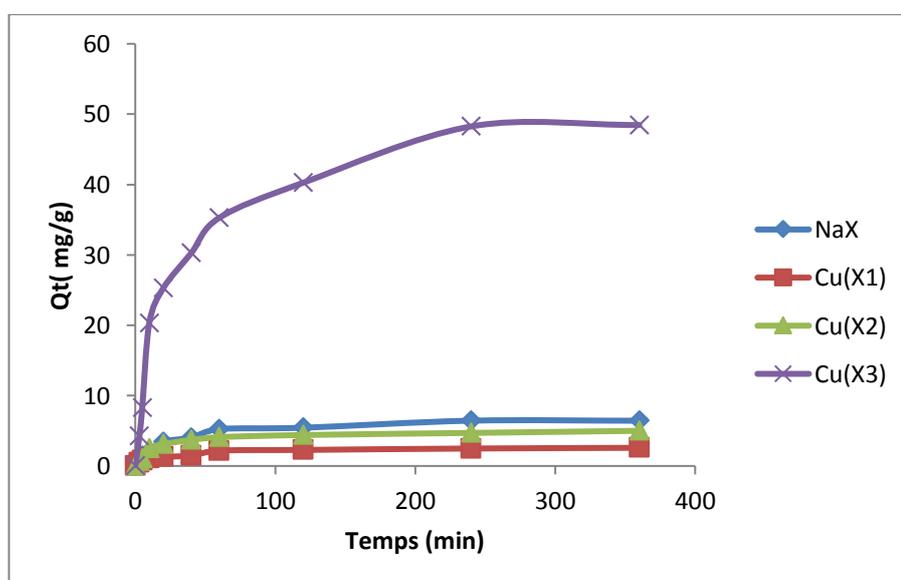
La figure II.3 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention dépend du pH. Elle est maximale pour un pH de 4, pour l'ensemble des matériaux. A titre d'illustration, elle diminue

de 48,26 à 4,78 mg g<sup>-1</sup>, entre 4 et 6, pour Cu(X3). Au delà d'un pH de 6 la quantité d'adsorption reste presque constante pour l'ensemble des matériaux et elle est presque négligeable. Choong et al, ont obtenu la même évolution dans le cas de l'adsorption de ibuprofène par hydroxyde d'aluminium [1]. La charge négative du ibuprofène augmente avec du pH, elle est 12,38 ; 93,39 ; 99.98 et 10 0.00%, pour des pH 4, 6, 8 et 10, respectivement, [2]. Ibuprofène est un acide faible avec une constante de dissociation pKa de 4,44 [3,4]. Elle existe principalement sous des formes neutres à pH < pKa, et peut être anionique lorsque la solution a un pH > pKa. La capacité d'adsorption est maximale à pH 4 est due à l'interaction du charge négative du polluant et la charge positive du Cuivre intégré à l'intérieur de la charpente zéolithe. Avec l'augmentation de pH la quantité adsorbée diminue pour Cu(X3) car le degré de la dissociation augmente atteint 100% pour un pH 10.

## II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

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

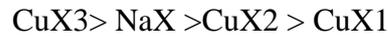
L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure II.4.



**Figure II.4:** Evolution de la quantité adsorbée d'ibuprofène par les zéolites échangées en fonction du temps.

L'adsorption de l'ibuprofène très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de quatre heures de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. Rehman et al, [5] ont montré que la quantité adsorbée est rapide aux premières minutes le cas de l'adsorption du ibuprofène par silica mésoporeux.

Nous remarquons que la zéolithe s'adsorbe selon l'ordre :



### II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [6] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.2})$$

où  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation II.4 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.3})$$

$Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_t$ : quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $- k_1/2,303$ . La figure II.5, montre la non validité du modèle; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2.

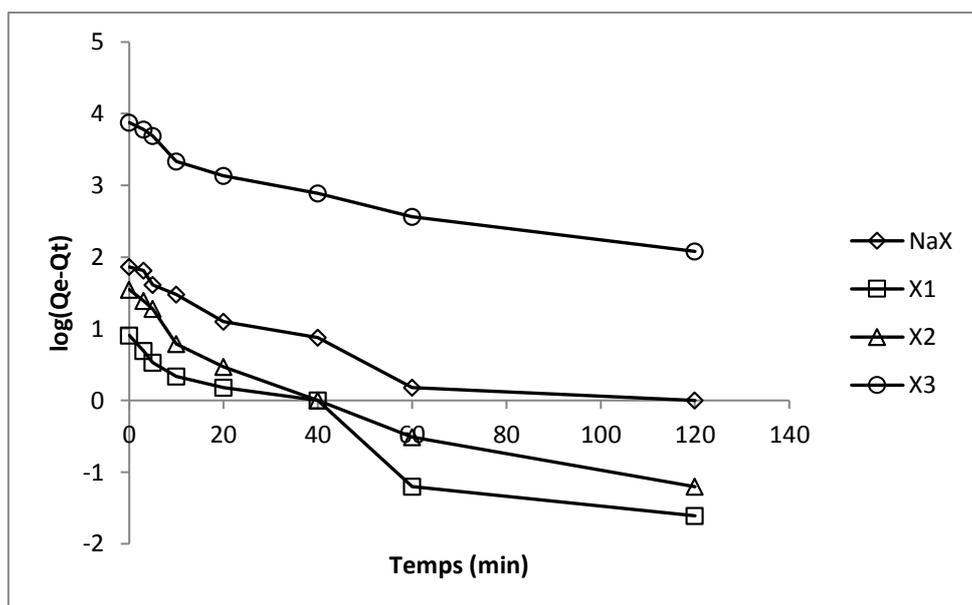


Figure II.5 : Evolution de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps pour les différents matériaux.

Tableau II.2: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Echantillon	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
NaX	25	150	6,434	5,144	0,016	0,863
CuX1			2,478	1,928	0,021	0,905
CuX2			4,695	3,326	0,022	0,904
CuX3			48,260	38,091	0,014	0,899

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (Figure II.5), car au lieu de droites nous obtenons des courbes. La différence entre les valeurs de la quantité adsorbée calculée et expérimentale confirme également la non validité de ce modèle. Phasuphan et al, ont eu la même évolution le cas l'adsorption de l'ibuprofène par chitosan modifiée [7].

### II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [8] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

En intégrant l'équation II.6 et en notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.7})$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

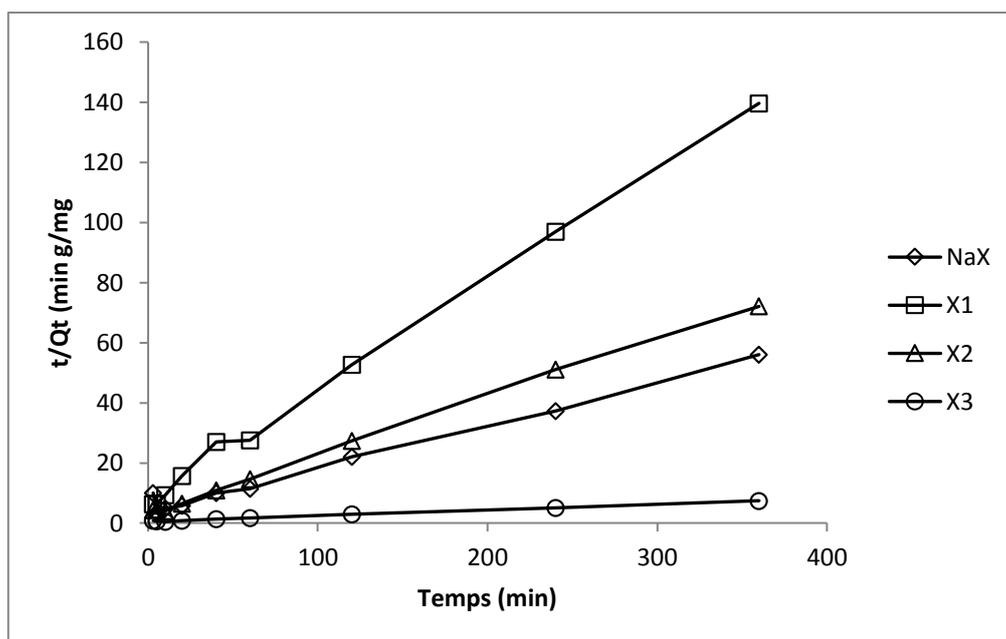
La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.8})$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  (figure II.6). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.3.

**Tableau II.3:** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> in <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
NaX	25	150	6,434	7,092	0,226	0,0045	0,985
CuX1			2,478	2,695	0,144	0,0198	0,997
CuX2			4,695	5,154	0,314	0,0118	0,998
CuX3			48,260	52,631	1,972	0,00071	0,997



**Figure II.6 :** Evolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps

Les résultats montrent que l'adsorption du Ibuprofène suit le modèle de pseudo-second ordre, Les coefficients de détermination,  $R^2$ , sont  $\geq 99$ , Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Plusieurs auteurs ont montré l'application réussie du modèle de pseudo-second ordre pour la représentation des données cinétique de l'adsorption des produits pharmaceutiques sur différents adsorbants [9-12].

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le solide CuX3 adsorbe rapidement comparativement aux autres matériaux, avec une vitesse de  $1,97 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$ .

### II.5.3.Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- transport dans la solution;
- diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants

poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [13] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.9})$$

Où  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )

L'ordonnée à l'origine,  $l$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

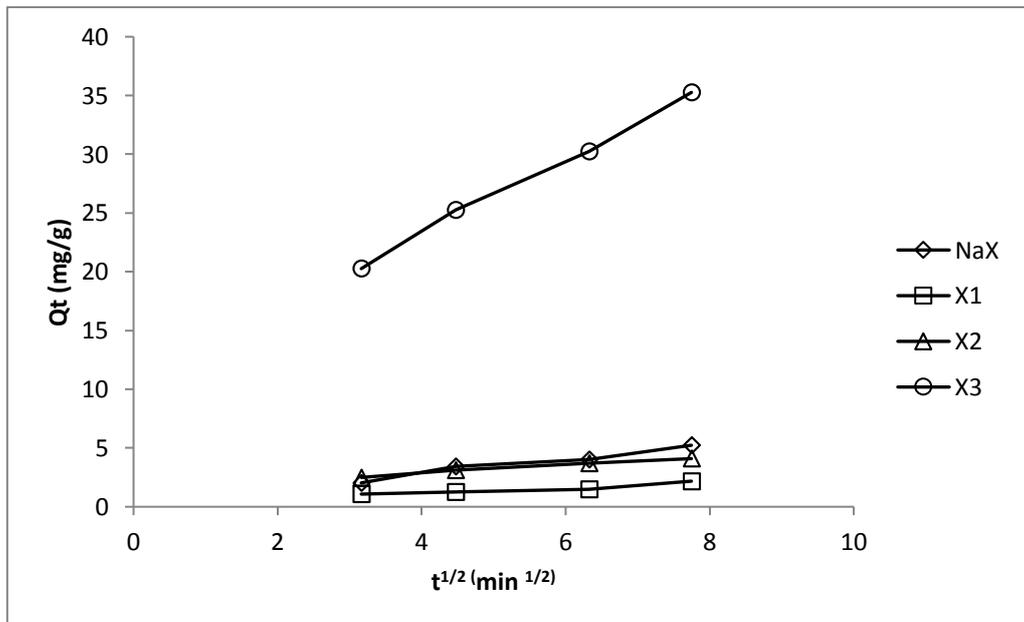
Les tracés de la courbe:  $Q_t = f(t^{1/2})$  ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite (Figure II.7).

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau II.4 sont globalement  $\geq 0,96$ , Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. **A exception de l'échantillon CuX1 ou  $R^2=0,88$ .** Chahm and Rodrigues [14] ont trouvé la même évolution le cas de l'élimination de ibuprofène par  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Tableau II.4:** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	l (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
NaX	25	150	6,435	0,645	0,185	0,957
CuX1			2,478	0,222	0,295	0,880
CuX2			4,695	0,345	1,473	0,989
CuX3			48,260	3,191	10,44	0,995

La constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , présente la plus grande valeur pour CuX3. Elle est 3,19 et 0,645 (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>), pour CuX3 et NaX, respectivement. L'épaisseur de la couche limite représente la plus grande valeur pour la zéolithe échangée par le cuivre avec la plus grande concentration qui est de 0.2 mol/L. Il est 10,44 et 0.185 mg/g, pour CuX3 et NaX, respectivement. Donc diffusion intra particulaire n'est unique facteur limité l'adsorption mais le transfert externe joue un rôle.

**Figure II.7 :** Evolution de  $Q_t$  en fonction du racine de  $t$ .

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] C. E. Choong a, S. Ibrahim b, W. J. Basirun, Mesoporous silica from batik sludge impregnated with aluminum hydroxide for the removal of bisphenol A and ibuprofen, *Journal of Colloid and Interface Science* 541 (2019) 12–17
- [2] L Lin, W. Jiang, P. Xu, Comparative study on pharmaceuticals adsorption in reclaimed water desalination concentrate using biochar: Impact of salts and organic matter, *Science of the Total Environment* 601–602 (2017) 857–864.
- [3] K. Berka, T. Hendrychová, P. Anzenbacher, M. Otyepka, Membrane position of ibuprofen agrees with suggested access path entrance to cytochrome P450 2C9 active site. *J Phys Chem A* 2011,115,112 48–55.
- [4] H. Zeng, M. Gao, T. Shen, F. Ding, Organo silica nanosheets with gemini surfactants for rapid adsorption of ibuprofen from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , (2018) 1–7.
- [5] F. Rehman, K. Ahmed, A.Rahim, N. Muhammad, S. Tariq, U. Azhar, A. J.Khan, Z.Sama, P. L.O. Volpe, C. Airoidi, Organo-bridged silsesquioxane incorporated mesoporous silica as a carrier for the controlled delivery of ibuprofen and fluorouracil *Journal of Molecular Liquids* 258 (2018) 319–326.
- [6] S. Lagergren, “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens (About the theory of so-called adsorption of soluble substances),” K. Sven. Vetenskapsakademiens, Handl. Band*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [7] W. Phasuphan, N. Praphairaksit, A. Imyim, Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber, *Journal of Molecular Liquids* 294 (2019) 111554.
- [8] G. Ho, Y.S. and McKay, “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes,” *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [9] H. Fallou, N. Cimetiere, S. Giraudet, D. Wolbert, P. Le Cloirec, Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths-Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *J. Environ. Manag.* 166, 2016, 544–555.

- [10] M. Antunes, V.I. Esteves, R. Guegan, J.S. Crespo, A.N. Fernandes, M. Giovanela, Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by isabel grape bagasse. *J. Chem. Eng.* 192, 2012, 114–121.
- [11] T.D. Oliveira, R. Guegan, T. Thiebault, C.L. Milbeau, F. Muller, V. Teixeira, M. Giovanela, M. Boussafira, Adsorption of diclofenac onto organoclays: effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *J. Hazard Mater.* 323, 2017, 558–566.
- [12] N. Boukhalfa, M. Boutahala, N. Djebri, Synthesis and characterization of ZnAllayered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.* 35 (1–2) 2017, 20–36.
- [13] J. C. Weber Jr., W.J. and Morris, “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.,” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, pp. 31–59, 1963.
- [14] T. Chahm, C.A. Rodrigues, Removal of ibuprofen from aqueous solutions using O-carboxymethyl-Nlaurylchitosan/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 7 (2017) 139–148.

## CONCLUSION GENERALE

---

### CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons traité la élimination du l'ibuprofène par des matériaux zéolithiques. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-visible, à la longueur d'onde caractéristique de 221 nm. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un pH de la solution: 4, temps de contact 240 min.

L'adsorption de l'ibuprofène est rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. L'adsorption d'ibuprofène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Par rapport à la diffusion intra-particulaire, l'augmentation de la valeur de  $l$  révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. L'épaisseur atteint 10,44 mg/g, pour CuX3. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, la diffusion à travers le film liquide entourant les particules du solide contribue également.

Comme perspectives, nous comptons compléter le travail par l'étude de l'effet du concentration de l'adsorbat, l'effet de la force ionique, les isothermes d'adsorption, les grandeurs thermodynamiques, la désorption et la régénération du meilleur matériau avec différents cycle d'adsorption/désorption. Ainsi que l'effet de température et du pH de la solution sur la régénération.