



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



# THÈSE

Présenté pour obtenir le  
**DIPLÔME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE**  
En  
Spécialité : **Génie des Procédés**  
Option : **Technologie, Structure et Propriétés des Solides**  
Présentée par

**M<sup>me</sup> BENOSMANE Sarra**

**Design et synthèse de matériaux polymériques fonctionnels à propriétés électroniques contrôlées pour l'élimination de déchets pharmaceutiques**

**Soutenue le : 09/02/2022**

**Devant la Commission d'Examen:**

<b>Mr. BENDERDOUCHE Nouredine</b>	Professeur	U. Mostaganem	Président
<b>Mr. BESTANI Benaouda</b>	Professeur	U. Mostaganem	Examinateur
<b>Mr. BOUCHERDOUD Ahmed</b>	M.C.A	U. Relizane	Examinateur
<b>Mr. ELANDALOUSSI El Hadj</b>	Professeur	U. Relizane	Directeur de thèse

## AVANT PROPOS

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, dirigé par le Professeur BENTOUAMI Abdelhadi.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur ELANDALOUSSI El Hadj, pour son encadrement, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, et ses remarques fructueuses.

A notre Président de Thèse, Monsieur le Professeur BENDERDOUCHE Nouredine le vice recteur de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Qu'il nous soit ici permis de vous remercier très sincèrement pour avoir jugé ce travail malgré vos nombreuses obligations. Nous sommes particulièrement honorés de vous avoir vu assurer la présidence de ce jury de thèse.

A notre Jury de Thèse, Monsieur le Professeur BESTANI Benaouda de la faculté de Science et de Technologie Mostaganem. Nous vous remercions vivement d'avoir accepté de juger ce travail. Nous sommes très honorés de pouvoir bénéficier de vos conseils et tenons à vous assurer de notre considération la plus respectueuse.

Je remercie également Monsieur BOUCHERDOUD Ahmed Maître de conférences à l'Université Ahmed Zabana de Relizane pour avoir accepté de juger ce travail. Nous sommes très honorés d'avoir pu bénéficier de vos remarques éclairées.

Je ne saurais oublier l'aide précieuse de Madame BENDJELLOUL Meriem Maître de conférences à l'Université Ahmed Zabana de Relizane. Je la remercie profondément pour sa présence, son soutien et surtout ses conseils.

Enfin je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin dans l'accomplissement de ce travail. Je remercie tous les professeurs que j'ai eu l'honneur de côtoyer durant mon cursus universitaire.

## DEDICACES

*A mes deux adorables et agréables parents, mon  
guide dans ma vie, le symbole de tendresse  
ma chère mère et le généreux père*

*A mes sœurs et frères*

*A mon autre moitié et mon soutien, mon mari*

*A ma belle famille, mère, frères et sœurs*

*A toute l'équipe de laboratoire LTPS*

*A tous mes amis et mes collègues que j'ai cotoyé tout au long de mes études*

## RESUME

Ce travail est consacré à la synthèse de matériaux polymériques fonctionnels dérivés de cellulose pour l'étude de l'adsorption de polluants émergents fréquemment détectés dans l'eau, en l'occurrence deux molécules de produits pharmaceutiques, le paracetamol et l'acide niflumique.

Les matériaux adsorbants de la première série sont préparés par traitement alcalin de la cellulose par NaOH et KOH à 22 et 60 °C. Les études comparatives de sorption conduite à pH 6.2 pour le paracetamol et à pH 1.2 pour l'acide niflumique avec la cellulose brute et les quatre matériaux adsorbants ainsi préparés et porteurs de charges négatives à travers les fonctions alcoolate (-ONa et -OK) ont démontré que les matériaux alcalins permettent d'aboutir à un accroissement substantiel de la quantité adsorbable de produits pharmaceutiques. La quantité adsorbée de paracetamol est plus importante sur les matériaux sodés **CNa22** et **CNa60** que sur leurs homologues potassiques **CK22** et **CK60**. D'autre part, l'analyse du processus de diffusion intra-particulaire montre que la vitesse de diffusion est nettement plus lente pour les adsorbants issus du traitement alcalin à chaud **CK60** et **CNa60** alors que ceux préparés à température ambiante **CNa22** et **CK22**, se caractérisent par une adsorption rapide grâce à leurs propriétés texturales développées permettant un accès plus rapide à la porosité. Le modèle de Langmuir-Freundlich et celui de Sips décrivent tous deux très convenablement l'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT** et **CNa22** tandis que l'adsorption de paracetamol sur les adsorbants **CNa22**, **CK22**, **CNa60** et **CK60** est mieux décrite par le modèle de Redlich-Peterson. Enfin, les résultats de cette étude ont mis en évidence le rôle des interactions dispersives impliquant de faibles interactions de type liaison hydrogène entre les molécules des produits pharmaceutiques et les matériaux adsorbants.

Au cours de la seconde partie, la synthèse d'un adsorbant hyper-réticulé a été développée par estérification de la cellulose avec le chlorure de sebacoylène en milieu basique. La structure mésoporeuse du matériau adsorbant engendrée par le greffage de ponts sebacoylène sur la cellulose lors de la réticulation s'est avérée être un facteur déterminant dans le comportement d'adsorption des produits pharmaceutiques. L'allure des isothermes d'adsorption de paracetamol et de l'acide niflumique sur le matériau réticulé sont de type *S* et s'ajustent parfaitement avec les modèles de Gu-Zhu, Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer. Les résultats indiquent un mécanisme d'adsorption coopérative conduisant à la formation d'agrégats contenant *n* monomères de produits pharmaceutiques. Plus la valeur de *n* est faible, meilleure est l'adsorption du produit pharmaceutique. L'analyse des données expérimentales par les modèles de Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer mettent en évidence des interactions latérales attractives pour les deux produits pharmaceutiques. Par ailleurs, l'étude de l'influence de la température montre que le processus d'adsorption est exothermique et qu'il s'agit d'une adsorption physique. D'autre part, les paramètres obtenus à travers les modèles cinétiques de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire sont étroitement liés aux arrangements des agrégats de molécules de produits pharmaceutiques. Enfin, les essais de désorption montrent que le paracétamol et l'acide niflumique subissent un processus d'adsorption physique réversible et que le mécanisme d'adsorption dominant est probablement une liaison hydrogène entre les molécules de produits pharmaceutiques et les sites oxygénés de surface du matériau adsorbant hyper-réticulé.

**Mots clés :** Traitement alcalin ; réticulation ; adsorption ; paracetamol ; acide niflumique.

## ABSTRACT

This work is devoted to the synthesis of cellulose-based functional materials for the sorption of emerging pollutants often found in water, *vis.* two molecules of pharmaceuticals, paracetamol and niflumic acid.

The adsorbent materials of the first series are prepared by alkaline treatment of cellulose with NaOH and KOH at 22 and 60 °C. Comparative sorption studies performed at pH 6.2 for paracetamol and at pH 1.2 for niflumic acid with pristine cellulose and the synthesized alkali materials carrying negative charges through the alcoholate groups (–ONa and –OK) have demonstrated that alkali materials lead to a substantial increase in the adsorbed amount of drugs. The adsorbed quantity of paracetamol is greater onto sodiated materials **CNa22** and **CNa60** than onto their potassium analogs **CK22** and **CK60**. On the other hand, the analysis of the intraparticle diffusion process shows that the diffusion rate is markedly slower for hot-treated alkali materials **CK60** and **CNa60** whereas those prepared at room temperature **CNa22** and **CK22**, are characterized by rapid adsorption thanks to their developed textural properties allowing faster access to porosity. Both Langmuir-Freundlich and Sips models describe very well the adsorption of niflumic acid onto **CNT** and **CNa22** while the adsorption of paracetamol onto **CNa22**, **CK22**, **CNa60** and **CK60** is better described by Redlich-Peterson model. Finally, the results of this study demonstrated the role of dispersive interactions involving weak interactions like hydrogen bonding between drugs molecules and the adsorbent materials.

The second part covers the synthesis of a hyper-crosslinked adsorbent developed by esterification of cellulose with sebacoyl chloride in basic conditions. The mesoporous structure of the adsorbent material created upon grafting of sebacoyl linkers onto cellulose was found to be a determinant in the adsorption behavior of drugs. Adsorption isotherms of paracetamol and niflumic acid are *S*-shaped for the crosslinked material and fit perfectly Gu-Zhu, Frumkin-Fowler-Guggenheim and Hill-de Boer isotherm models. The results indicate a cooperative adsorption mechanism leading to the formation of aggregates containing *n* monomers of drugs. The lower the value of *n*, the better is the adsorption of the drug. Furthermore, FFG and HdB models reveal that the lateral interactions are attractive in nature for both drugs. Moreover, the study of the influence of temperature shows that the adsorption process is exothermic and that it is a physical adsorption. On the other hand, the kinetic parameters obtained through pseudo-second order and intraparticle diffusion models are closely linked to the aggregates arrangement of the drugs molecules. Finally, desorption essays show that both paracetamol and niflumic acid undergo reversible physical adsorption process and the dominant adsorption mechanism is probably a hydrogen bonding between oxygenated sites on the surface of the adsorbent material and the drugs molecules.

**Keywords:** Alkaline treatment; crosslinking; adsorption; paracetamol; niflumic acid.

## المخلص

تم تخصيص هذا العمل لتوليف المواد الوظيفية القائمة على السليلوز لامتناسص الملوثات الناشئة التي غالبًا ما توجد في الماء ، مقابل. جزيئين من الأدوية ، الباراسيتامول وحمض النفلوميك.

هذا العمل مكرس لتخليق المواد الوظيفية القائمة على السليلوز لامتناسص الملوثات الناشئة التي توجد غالبًا في الماء ، أي جزيئين من المستحضرات الصيدلانية ، الباراسيتامول وحمض النفلوميك.

يتم تحضير المواد الممتازة من السلسلة الأولى بالمعالجة القلوية للسليلوز مع هيدروكسيد الصوديوم و KOH عند 22 و 60 درجة مئوية. أظهرت الشحنات السالبة من خلال مجموعات الكحول (ONa و -OK) أن المواد القلوية تؤدي إلى زيادة كبيرة في كمية الأدوية الممتصة. تكون الكمية الممتصة من الباراسيتامول أكبر في المواد المعالجة بالصوديوم CNa22 و CNa60 عنها في نظائرها من البوتاسيوم CK22 و CK60. من ناحية أخرى ، يوضح تحليل عملية الانتشار داخل الجسيمات أن معدل الانتشار أبطأ بشكل ملحوظ للمواد القلوية المعالجة بالحرارة CK60 و CNa60 بينما تلك المحضرة في درجة حرارة الغرفة CNa22 و CK22 تتميز بالامتصاص السريع بفضل خصائصها التركيبية المتطورة. السماح بوصول أسرع إلى المسامية. يصف كل من نماذج Langmuir-Freundlich و Sips جيدًا امتزاز حمض niflumic على CNT و CNa بينما يتم وصف امتزاز الباراسيتامول على CNa22 و CK22 و CNa60 و CK60 بشكل أفضل بواسطة نموذج Redlich-Peterson. أخيرًا ، أظهرت نتائج هذه الدراسة دور التفاعلات المشتتة التي تتطوي على تفاعلات ضعيفة مثل الترابط الهيدروجيني بين جزيئات الأدوية والمواد الممتازة.

يغطي الجزء الثاني تركيب مادة ماصة متشابكة تم تطويرها عن طريق أسترة السليلوز مع كلوريد السيباكويل في الظروف الأساسية. تم العثور على البنية المسامية للمادة الممتصة التي تم إنشاؤها عند تطعيم روابط sebacyl على السليلوز كعامل محدد في سلوك امتزاز الأدوية. متساوي الامتزاز من الباراسيتامول وحمض النفلوميك هي على شكل حرف S للمواد المتشابكة وتتناسب تمامًا مع نماذج Gu-Zhu و Frumkin-Fowler-Guggenheim و Hill-de Boer متساوي الحرارة. تشير النتائج إلى وجود آلية امتصاص تعاونية تؤدي إلى تكوين مجاميع تحتوي على ن مونومرات من الأدوية. كلما انخفضت قيمة  $n$  ، كان امتصاص الدواء أفضل. علاوة على ذلك ، تكشف نماذج FFG و HdB أن التفاعلات الجانبية جذابة بطبيعتها لكلا العقارين. علاوة على ذلك ، تظهر دراسة تأثير درجة الحرارة أن عملية الامتناسص طاردة للحرارة وأنها امتزاز فيزيائي. من ناحية أخرى ، فإن المعلمات الحركية التي تم الحصول عليها من خلال نماذج الدرجة الثانية الزائفة والانتشار داخل الجسيمات ترتبط ارتباطًا وثيقًا بترتيب الركاب لجزيئات الأدوية. أخيرًا ، تُظهر مقالات الامتزاز أن كلاً من الباراسيتامول وحمض النفلوميك يخضعان لعملية امتصاص فيزيائية عكوسة ، ومن المحتمل أن تكون آلية الامتزاز السائدة عبارة عن رابطة هيدروجينية بين المواقع المؤكسجة على سطح المادة الممتصة وجزيئات الأدوية.

**الكلمات الرئيسية:** علاج قلوي. تشابك. الامتزاز؛ الباراسيتامول. حمض النفلوميك.

# TABLE DES MATIÈRES

Avant Propos

Dédicaces

Résumé

Table des Matières

Listes Des Figures .....	I
Listes Des Tableaux .....	VI
Liste Des Abréviations .....	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES DECHETS PHARAMCEUTIQUES .....	5
I.1. Introduction .....	5
I.2. Définition des substances pharmaceutiques .....	6
I.3. La classification pharmacologique .....	6
I.3.1. Analgésiques ou antalgiques .....	7
I.3.2. Antibiotiques .....	7
I.3.3. Antiépileptiques.....	7
I.3.4. Anxiolytiques .....	8
I.3.5. Hypolipémiants.....	8
I.3.6. Autres composés pharmaceutiques .....	9
I.4. Le marché algérien des produits pharmaceutiques .....	9
I.5. La présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement .....	10
I.6. Les sources de contamination par les produits pharmaceutiques .....	11
I.7. Les principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux .....	13
I.8. Devenir dans les stations d'épuration et dans l'environnement .....	14
I.9. Effets éco-toxicologiques des produits pharmaceutiques .....	15
I.10. Les procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques	16
I.10.1 Procédés d'oxydation classiques .....	16

I.10.2 Les procédés classiques .....	16
a. Les procédés biologiques.....	17
b. L'incinération.....	17
c. Procédés physiques et physico-chimiques.....	17
<b>CHAPITRE II :</b> .....	<b>19</b>
<b>PARTIE A: ADSORPTION</b> .....	<b>19</b>
II.A.1. Introduction .....	19
II.A.2. Définition.....	19
II.A.3. Principe.....	19
II.A.4. Les différentes étapes de l'adsorption.....	20
II.A.5. Les différents types d'adsorption.....	20
II.A.5.1. Adsorption physique .....	21
II.A.5.2. Adsorption chimique.....	21
II.A.6. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	21
II.A.7. Les isothermes d'adsorption.....	22
II.A.7.1. Classification d'isothermes d'adsorption.....	22
II.A.7.2. Modélisation des isothermes .....	24
II.A.7.2.1. Isotherme de Langmuir .....	24
II.A.7.2.2. Isotherme de Freundlich.....	25
II.A.7.2.3. Isotherme de Langmuir–Freundlich .....	25
II.A.7.2.4. Modèle de Sips .....	26
II.A.7.2.5. Modèle de Redlich-Peterson .....	26
II.A.7.2.6. Isotherme de Gu et Zhu.....	27
II.A.7.2.7. Isotherme de Frumkin-Fowler-Guggenheim.....	27
II.A.7.2.8. Isotherme de Hill et de Boer .....	28
II.A.7.3. Etude des paramètres thermodynamiques.....	29
II.A.8. Modèles cinétiques d'adsorption en solution .....	29

II.A.8.1. Pseudo-premier ordre.....	30
II.A.8.2. Pseudo-second ordre.....	30
II.A.9. Le modèle de Weber–Morris.....	31
II.A.10. Modèle d'Elovich.....	31
II.A.11. Modèle de Bangham.....	32
II.A.12. Validité des modèles cinétiques et d'isothermes.....	32
<b>PARTIE B: GENERALITES ET APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CELLULOSE.....</b>	<b>34</b>
II.B.1. Introduction.....	34
II.B.2. La cellulose.....	34
II.B.3. Structure chimique et propriétés.....	35
II.B.4. Structure supramoléculaire.....	39
II.B.5. Les différentes morphologies de la cellulose.....	39
II.B.6. Modifications chimiques de la cellulose.....	40
II.B.6.1. L'oxydation.....	42
II.B.6.2. L'éthérisation.....	42
II.B.6.3. L'estérisation.....	42
II.B.6.4.1. La nature des esters de cellulose.....	43
a. Les esters de cellulose inorganiques.....	43
b. Les esters de cellulose organiques.....	44
II.B.6.4.2. Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose.....	44
a. Estérisation en phase homogène de la cellulose.....	44
b. Estérisation en phase hétérogène de la cellulose.....	46
<b>CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>47</b>
III.1. Les produits de départ.....	47
a. La Cellulose.....	47
b. Les produits chimiques.....	47
III.2. Les produits pharmaceutiques étudiés (Polluants d'origine pharmaceutique).....	47

III.2.1. Le paracétamol .....	47
a. Définition .....	47
b. Structure et propriétés physico-chimiques.....	48
c. Utilisation du paracétamol .....	48
d. Présence du paracétamol dans l'environnement .....	49
e. Toxicité du paracétamol .....	49
III.2.2. L'acide niflumique.....	49
a. Définition .....	49
b. Structure et propriétés physico-chimiques.....	50
c. Utilisation de l'acide niflumique.....	51
d. Présence de l'acide niflumique dans l'environnement.....	51
e. Toxicité de l'acide niflumique .....	51
III.3. Méthodes de caractérisation .....	52
III.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	52
III.3.2. Spectroscopie RMN <sup>13</sup> C.....	52
III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage .....	53
III.3.4. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) .....	53
III.3.5. Analyse élémentaire.....	54
III.3.6. Analyse par BET.....	54
III.3.7. Spectroscopie UV-visible.....	54
III.3.8. Détermination du pH de charge zéro : pH <sub>pzc</sub> .....	55
III.4. Matériels et méthodes.....	55
III.4.1. Etude d'élimination de paracétamol .....	55
a. Préparation de la solution du PCT.....	55
b. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	55
c. L'étude cinétique.....	56
d. Isothermes d'adsorption .....	56

f.	Effet du pH.....	56
g.	L'étude de l'effet de la température .....	57
III.4.2.	Etude d'élimination de l'acide niflumique.....	57
a.	Préparation de la solution du ANF .....	57
b.	Préparation de la solution tampon .....	57
c.	Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	57
d.	L'étude cinétique .....	58
e.	Isothermes d'adsorption.....	58
f.	Effet du pH.....	58
g.	L'étude de l'effet de la température.....	59
CHAPITRE IV : ELIMINATION DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES PAR LA CELLULOSE ET SES DERIVES .....		60
IV.1.	Introduction .....	60
IV.2.	Traitement alcalin .....	61
IV.2.1.	Cellulose.....	61
IV.2.2.	Traitement de CNT par NaOH .....	61
IV.2.3.	Traitement de CNT par KOH.....	62
IV.3.	Caractérisation des matériaux préparés.....	62
IV.3.1.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	62
IV.3.2.	Effet du traitement alcalin sur la morphologie de la cellulose .....	63
IV.4.	Etude de l'adsorption du paracétamol sur la cellulose et ses dérivés alcalins.....	65
IV.4.1.	Cinétique d'adsorption du paracétamol .....	65
IV.4.1.1.	Modèle de pseudo-premier ordre.....	66
IV.4.1.2.	Modèle de pseudo-second ordre.....	67
IV.4.1.3.	Processus de diffusion intra-particulaire.....	69
IV.4.1.4.	Processus de diffusion externe .....	71
IV.4.1.5.	Modèle de Boyd.....	72

IV.5. Isothermes d'adsorption du paracétamol.....	73
IV.5.1.Modèles de Langmuir et Freundlich.....	76
IV.5.2.Modèles de Sips et de Redlich-Peterson.....	78
IV.6. Rôle du traitement alcalin sur l'évolution de la quantité maximale d'adsorption. ....	80
IV.7. Mécanisme d'adsorption de PCT sur les matériaux cellulosiques .....	81
IV.8. Etude de l'adsorption de l'acide niflumique sur la cellulose et ses dérivés sodiques...83	
IV.8.1.Isothermes d'adsorption.....	83
IV.8.2.Modèle de Langmuir-Freundlich.....	86
IV.8.3.Modèles de Sips et Redlich-Peterson.....	87
IV.9. Conclusion.....	91
CHAPITRE V: SYNTHÈSE DE NOUVEAU MATERIAU CELLULOSIQUE CHIMIQUEMENT MODIFIÉE POUR L'ÉLIMINATION DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES.....	93
V.1. Introduction .....	93
V.2. Synthèse de la cellulose réticulée CRS .....	94
V.3. Caractérisation du matériau cellulosique réticulé.....	94
V.3.1. Caractérisation par IRTF et CP/MAS RMN <sup>13</sup> C du solide.....	94
V.3.2. Analyse élémentaire.....	95
V.3.3. Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) .....	96
V.3.4. Morphologie par microscopie électronique.....	97
V.3.5. Analyse de la porosité par adsorption d'azote.....	98
V.4. Etude de l'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur CRS .....	99
V.4.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption de PCT et ANF.....	99
V.4.2. Identification du mécanisme d'adsorption.....	102
V.4.3. Isothermes d'adsorption de PCT et ANF sur CRS .....	103
V.4.3.1. Modèle d'isotherme de Gu-Zhu .....	104
V.4.3.2. Modèles de Frumkin-Fowler-Guggenheim et de Hill-de Boer .....	106
V.4.4. Evaluation des paramètres thermodynamiques .....	109

V.5. Cinétiques de l'adsorption de PCT et de ANF sur CRS .....	111
V.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	113
V.5.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	113
V.5.3. Modèle d'Elovich.....	115
V.6. Analyse du mécanisme de diffusion dans les pores.....	116
V.6.1. Modèle de Weber-Morris.....	116
V.6.2. Modèle de Boyd.....	118
V.6.3. Modèle de Bangham .....	119
V.6.4. Modèle de diffusion dans le film liquide .....	120
V.6. Conclusion.....	122
CONCLUSION GENERALE.....	124
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	127

## LISTES DES FIGURES

<b>Figure I.1</b>	Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques.....5
<b>Figure I.2</b>	Evolution de la consommation par habitant en Algérie entre (1990-2013) en dollar USD.....10
<b>Figure I.3</b>	Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques...12
<b>Figure II.A.1</b>	Différentes étapes de l'adsorption.....20
<b>Figure II.A.2</b>	Classification des isothermes (Classification de Giles).....23
<b>Figure II.B.1</b>	Structure moléculaire de la cellulose.....36
<b>Figure II.B.2</b>	Motif de répétition : le glucose (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 6).....36
<b>Figure II.B.3</b>	Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaire entre deux macromolécules adjacentes de cellulose.....37
<b>Figure II.B.4</b>	schéma de la paroi des cellules de cellulose et de l'organisation des microfibrilles.....38
<b>Figure II.B.5</b>	Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose.....38
<b>Figure II.B.6</b>	Représentation schématique de la hiérarchie structurale de la molécule de cellulose à la microfibrille.....39
<b>Figure II.B.7</b>	Conditions de conversion des différentes morphologies de cellulose.....40
<b>Figure II.B.8</b>	Les modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère.....41
<b>Figure II.B.9</b>	Schéma de synthèse des esters de cellulose à partir de dérivés de cellulose. .....43
<b>Figure II.B.10</b>	Synthèse en phase homogène d'esters de cellulose à longues chaînes.....45

<b>Figure IV.1</b>	(a) Spectres IRTF de la cellulose avant et après traitement par NaOH et KOH à 22 et 60 °C ; (b) Etalement des spectres dans les régions 4000–2700 cm <sup>-1</sup> et 1750–2700 cm <sup>-1</sup> .....62
<b>Figure IV.2</b>	Clichés MEB de CNT (a, b), CNa22 (c), CK22 (d), CNa60 (e) et CK60 (f).....64
<b>Figure IV.3</b>	Cinétiques d’adsorption du PCT sur les différents matériaux. Conditions expérimentales : T= 22 °C ; pH naturel ; [PCT] <sub>0</sub> = 30 mg L <sup>-1</sup> ; volume de solution = 50 mL; masse d’adsorbant = 50 mg ; vitesse d’agitation = 100 tours/min.....66
<b>Figure IV.4</b>	(a) Simulation de la cinétique d’adsorption de PCT sur les différents matériaux par le modèle de pseudo-premier ordre et (b) Tracés linéaires du modèle de PPO.....67
<b>Figure IV.5</b>	(a) Simulation de la cinétique d’adsorption de <b>PCT</b> sur les différents matériaux par le modèle de pseudo-second ordre et (b) Tracés linéaires du modèle de pseudo-second ordre.....68
<b>Figure IV.6</b>	Taux d’élimination du paracétamol par les matériaux cellulosiques adsorbants utilisés, calculés à partir du modèle de pseudo-second ordre selon l’équation : Taux d’élimination (%) = $[(C_0 - C_{e,cal})/C_0] \times 100$ . Conditions expérimentales : T= 22 °C ; pH naturel ; [PCT] <sub>0</sub> = 30 mg/L ; volume de solution = 50 mL; masse d’adsorbant = 50 mg ; vitesse d’agitation = 100 tours/min..... 69
<b>Figure IV.7</b>	Application du modèle de diffusion intra-particulaire pour l’adsorption du paracétamol sur les matériaux cellulosiques adsorbants utilisés.....70
<b>Figure IV.8</b>	Application du modèle de diffusion externe pour l’adsorption de PCT sur les matériaux cellulosiques.....72
<b>Figure IV.9</b>	Tracé de Boyd pour l’adsorption de PCT sur les matériaux cellulosiques...73
<b>Figure IV.10</b>	Isothermes et leurs simulations par les modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) pour l’adsorption du <b>PCT</b> sur <b>CNT</b> et ses dérivés alcalins. Tracés linéaires des modèles de Langmuir (c) et Freundlich (d). Conditions

	expérimentales : (T = 22 °C ; C <sub>0</sub> = 10–100 mg L <sup>-1</sup> ; masse d'adsorbant = 50 mg ; V = 50 mL ; pH naturel (pH ≈ 6.2) ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.).....	75
<b>Figure IV.11</b>	Isothermes d'adsorption du <b>PCT</b> sur les matériaux cellulosiques et leurs simulations par le modèle de Sips (—) et celui de Redlich-Peterson (----)..	78
<b>Figure IV.12</b>	Evolution de la quantité maximale d'adsorption (q <sub>m</sub> ) de PCT en fonction du traitement alcalin de la cellulose par NaOH ou KOH.....	81
<b>Figure IV.13</b>	Evolution du type d'interaction entre le paracétamol et les matériaux cellulosiques à pH 6.2 lors du processus d'adsorption.....	82
<b>Figure IV.14</b>	Mécanisme d'interaction possible par liaison hydrogène des molécules de paracétamol avec les sites fonctionnels hydroxyle de la cellulose à pH 6...	82
<b>Figure IV.15</b>	(a) Isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur <b>CNT</b> , <b>CNa22</b> et <b>CNa60</b> à pH 1.2 ; Tracés linéaires du modèle de Langmuir (b) et celui de Freundlich (c). Conditions expérimentales : (T = 22 °C ; C <sub>0</sub> = 10–120 mg L <sup>-1</sup> ; masse d'adsorbant = 50 mg ; V = 50 mL ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.).....	84
<b>Figure IV.16</b>	Mécanisme d'interaction possible par liaison hydrogène des molécules d'acide niflumique avec les fonctions hydroxyle de la cellulose à pH 1.2...	84
<b>Figure IV.17</b>	Isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur <b>CNT</b> , <b>CNa22</b> et <b>CNa60</b> à pH 1.2, simulées par le modèle de Langmuir-Freundlich.....	86
<b>Figure IV.18</b>	Isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur <b>CNT</b> , <b>CNa22</b> et <b>CNa60</b> à pH 1.2, simulées par le modèle de Sips (----) et celui de Redlich-Peterson (—).....	88
<b>Figure IV.19</b>	Comparaison des quantités maximales adsorbées de paracétamol et d'acide niflumique par la cellulose brute et ses dérivés sodiques.....	91
<b>Figure V.1</b>	Spectres IRTF (a) et spectres RMN <sup>13</sup> C du solide (b) de <b>CNT</b> et <b>CRS</b> .....	94
<b>Figure V.2</b>	(a) Thermogrammes de <b>CNT</b> et <b>CRS</b> , (—) : perte de masse (%) ; (----) : dérivée de la perte de masse (%/°C), (b) ATD de <b>CNT</b> et <b>CRS</b> .....	96

<b>Figure V.3</b>	Clichés MEB (a, b) et MET (c) du matériau réticulé <b>CRS</b> .....98
<b>Figure V.4</b>	(a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de <b>CRS</b> , (b) distribution de taille des pores (DTP) de <b>CRS</b> par la méthode BJH.....99
<b>Figure V.5</b>	Evolution de la charge de surface de <b>CRS</b> en fonction du pH selon son $pH_{PZC}$ et de l'ionisation des molécules de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> en fonction du pH selon leurs $pK_a$ .....100
<b>Figure V.6</b>	(a) Effet du pH sur le taux d'adsorption de <b>PCT</b> . Conditions : concentration initiale en <b>PCT</b> de $30 \text{ mg L}^{-1}$ ; volume de solution = 50 mL ; masse d'adsorbant = 50 mg ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min. (b) Détermination du $pH_{PZC}$ de <b>CRS</b> par la méthode de dérive du pH.....101
<b>Figure V.7</b>	Evolution des taux d'adsorption de <b>PCT</b> et de <b>ANF</b> dans des solutions tampons à pH 1.2 et 6.8.....102
<b>Figure V.8</b>	Mécanisme d'interaction possible par liaisons hydrogène avec les fonctions ester à la surface de l'adsorbant <b>CRS</b> lors de l'adsorption de <b>PCT</b> et de <b>ANF</b> .....102
<b>Figure V.9</b>	Isothermes d'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur <b>CRS</b> et leurs simulations selon le modèle de Gu-Zhu en trait plein. Conditions expérimentales : $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $C_0 = 10\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ ; masse d'adsorbant = 50 mg ; volume de solution = 50 mL ; pH 6.8 ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.).....103
<b>Figure V.10</b>	Tracés linéaires du modèle de Gu-Zhu pour l'élimination de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> par <b>CRS</b> .....105
<b>Figure V.11</b>	Tracés linéaires du modèle de Frumkin-Fowler-Guggenheim (a) et celui de Hill-de Boer (b) pour l'élimination de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> par <b>CRS</b> .....106
<b>Figure V.12</b>	Tracés de van 't Hoff pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....110
<b>Figure V.13</b>	Cinétiques d'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur <b>CRS</b> . Conditions expérimentales : $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH 6.8 ; $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; masse

	d'adsorbant = 50 mg ; volume de solution = 50 mL ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.....	111
<b>Figure V.14</b>	(a) Simulations des cinétiques d'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> par les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich ; Tracés linéaires des modèles de PPO (b), PSO (c) et Elovich (d).....	112
<b>Figure V.15</b>	Application du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> . Conditions expérimentales : T = 22 °C ; pH 6.8 ; C <sub>0</sub> = 30 mg L <sup>-1</sup> ; masse d'adsorbant = 50 mg ; volume de solution = 50 mL ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.....	116
<b>Figure V.16</b>	Application du modèle de Boyd pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	118
<b>Figure V.17</b>	Application du modèle de Bangham pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	120
<b>Figure V.18</b>	Application du modèle de diffusion dans le film liquide pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	121

## LISTES DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b>	Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.....	13
<b>Tableau III.1</b>	Les caractéristiques physicochimiques du paracétamol.....	48
<b>Tableau III.2</b>	Les caractéristiques physicochimiques de l'acide niflumique.....	50
<b>Tableau IV.1</b>	Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-premier ordre.....	67
<b>Tableau IV.2</b>	Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.....	68
<b>Tableau IV.3</b>	Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	71
<b>Tableau IV.4</b>	Paramètres estimés par régression non-linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich des isothermes d'adsorption du paracétamol sur les différents matériaux cellulosiques.....	76
<b>Tableau IV.5</b>	Paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich.....	77
<b>Tableau IV.6</b>	Paramètres estimés par régression non-linéaire des modèles de Sips et de Redlich-Peterson des isothermes d'adsorption du paracétamol sur les différents matériaux cellulosiques.....	80
<b>Tableau IV.7</b>	Paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich des isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur <b>CNT</b> et ses dérivés sodiques.....	85
<b>Tableau IV.8</b>	Paramètres estimés par régression non-linéaire du modèle de Langmuir-Freundlich des isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur <b>CNT</b> et ses dérivés sodiques.....	86
<b>Tableau IV.9</b>	Paramètres estimés par régression non-linéaire des modèles de Sips et de Redlich-Peterson des isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur <b>CNT</b> et ses dérivés sodiques.....	88
<b>Tableau V.1</b>	Composition chimique (% massique) déterminée par analyse élémentaire de la cellulose brute ( <b>CNT</b> ) et réticulée ( <b>CRS</b> ).....	96

<b>Tableau V.2</b>	Paramètres estimés par régression non-linéaire et linéaire du modèle de Gu-Zhu des isothermes d'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur <b>CRS</b> . * ( $q_m$ expérimental déterminé à partir des plateaux des isothermes d'adsorption).....	105
<b>Tableau V.3</b>	Paramètres de linéarisation des modèles de Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer.....	107
<b>Tableau V.4</b>	Capacité d'adsorption du paracétamol par différents adsorbants.....	109
<b>Tableau V.5</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	110
<b>Tableau V.6</b>	Estimations linéaires et non linéaires des paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et d'Elovich pour l'adsorption de <b>PCT</b> et de <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	113
<b>Tableau V.7</b>	Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	117
<b>Tableau V.8</b>	Paramètres du modèle de Boyd pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	119
<b>Tableau V.9</b>	Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	120
<b>Tableau V.10</b>	Paramètres du modèle de diffusion dans le film liquide pour l'adsorption de <b>PCT</b> et <b>ANF</b> sur <b>CRS</b> .....	121

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>PE</b>	polluants émergents
<b>OMS</b>	Organisation Mondiale De La Sante
<b>AINS</b>	Anti -inflammatoires non stéroïdiens
<b>CNT</b>	Cellulose brute
<b>DS</b>	Degré de substitution
<b>PCT</b>	Paracétamol
<b>ANF</b>	Acide niflumique
<b>ONEMA</b>	Office national de l'eau et des milieux aquatiques
<b>CNa 22</b>	Cellulose traitée avec NaOH à 22°C
<b>CNa 60</b>	Cellulose traitée avec NaOH à 60°C
<b>CK 22</b>	Cellulose traitée avec KOH à 22°C
<b>CK 60</b>	Cellulose traitée avec KOH à 60°C
<b>CRS</b>	cellulose réticulé avec le chlorure de sebacoyl



*INTRODUCTION*

*GENERALE*



## INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, l'utilisation sans cesse croissante de produits chimiques synthétiques a entraîné la contamination des systèmes d'approvisionnement en eau et pose un risque sérieux pour la santé publique et les organismes aquatiques. Certains de ces contaminants, souvent appelés polluants émergents (**PE**), soulèvent des problèmes toxicologiques même à l'état de traces [1-3]. Parmi eux, une variété de produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les analgésiques, les tranquillisants et les antidépresseurs seraient omniprésents dans les eaux de surface et les sédiments et voire même chez certains animaux et dans des produits frais [4-6]. Des études suggèrent que les stations d'épuration des eaux usées domestiques et industrielles sont des sources majeures de rejet de ces micropolluants dans les systèmes d'eau, puisque les processus de traitement des eaux usées conventionnels ne peuvent pas les traiter efficacement [7,8].

Dans le cadre de ce travail, les molécules de paracétamol (**PCT**) et de l'acide niflumique (**ANF**) ont été sélectionnées comme adsorbats modèles d'anti-inflammatoires non stéroïdiens (**AINS**) en raison de leur large utilisation [9]. Parmi d'autres produits pharmaceutiques, le paracétamol de par sa solubilité relativement élevée et son caractère hydrophile, est une préoccupation récente en raison de sa persistance dans l'environnement, ce qui indique son élimination incomplète par les processus conventionnels appliqués dans les stations d'épuration [10-12]. D'autre part, bien que l'acide niflumique, un **AINS** largement utilisé, soit également inscrit dans la liste des polluants émergents potentiellement préoccupants [13-15], il n'a cependant pas été étudié de manière approfondie jusqu'ici. De plus, à notre connaissance, il n'existe aucune étude rapportant l'élimination de l'acide niflumique par adsorption dans la littérature.

Plusieurs stratégies de traitement sont disponibles pour l'élimination des **PE** dans l'eau. Celles-ci incluent l'oxydation avancée [16,17], la dégradation photocatalytique [18,19], la filtration sur membrane [20-22] et l'adsorption [23, 25]. Bien que l'oxydation avancée et la dégradation photocatalytique soient des méthodes bien connues pour l'élimination efficace et rapide des **PE** de l'eau, elles utilisent cependant des espèces hautement réactives telles que les radicaux hydroxyles et/ou nécessitent souvent l'aide d'une irradiation de lumière UV pour promouvoir la dégradation chimique des produits pharmaceutiques afin de les minéraliser. En

conséquence, ces procédés nécessitent souvent des demandes énergétiques élevées et des équipements complexes avec des coûts d'exploitation élevés. De plus, des sous-produits indésirables peuvent également se former lors de la dégradation chimique, engendrant ainsi une pollution secondaire [26,27]. Par ailleurs, l'élimination des **PE** par séparation membranaire nécessite des membranes de nanofiltration ou d'osmose inverse puisque la plupart des PE s'infiltreront à travers des membranes à pores plus grands.

Dans ce contexte, l'adsorption est considérée comme une alternative prometteuse pour sa facilité et sa simplicité dans la conception du procédé. En raison de leur microporosité et de leur chimie de surface bien développée, les charbons actifs sont très efficaces pour éliminer les PE de l'eau [28-35]. Bien que ces adsorbants puissent éliminer les contaminants émergents de l'eau, ils présentent souvent une faible sélectivité, en particulier pour les composés hydrophiles, nécessitant ainsi un remplacement et/ou une régénération fréquents [36,37]. En outre, le processus d'élimination au moyen de charbon actif demeure coûteux. De ce point de vue, l'utilisation de biopolymères [38,39], de déchets lignocellulosiques [40] et de polymères organiques de synthèse [41-43] comme matériaux adsorbants a suscité un grand intérêt car ils permettent l'élimination d'une grande variété de PE et génèrent moins de produits toxiques que de nombreuses autres méthodes de traitement.

Durant ces dernières années, les biopolymères tels que la cellulose ont fait l'objet d'études approfondies dans l'élimination des polluants de l'eau en raison de leur grande disponibilité, de leur biodégradabilité, de leur faible coût, de leur faible toxicité, de leur régénéralité et de leur faible génération de boues par rapport à de nombreux autres processus [44,45]. De plus, la modification chimique de la cellulose est une approche attractive permettant le design et la synthèse de matériaux avec les fonctionnalités désirées pour une amélioration significative de la capacité d'adsorption [46-50].

C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse dont l'objectif est d'évaluer les capacités d'adsorption de la cellulose brute et ses dérivés chimiquement modifiés vis à vis de polluants émergents en l'occurrence, le paracétamol et l'acide niflumique. Les fonctionnalisations chimiques ont été conduites par des traitements alcalins par la soude et la potasse à différentes températures et également par réticulation des groupements hydroxyle de surface avec un chlorure de diacide de façon à introduire de nombreux sites d'adsorption sur les matériaux résultants.

Ce manuscrit de thèse est présenté en cinq chapitres.

Le premier chapitre expose un aperçu bibliographique sur les polluants émergents dans l'environnement, plus particulièrement la présence de résidus de médicaments dans l'eau. Les sources de contamination par les produits pharmaceutiques et leur devenir dans les stations d'épuration et dans l'environnement sont également présentées. A la fin de ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique relative aux méthodes de traitement des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques, en particulier la technique d'adsorption en phase aqueuse sera développée.

Le second chapitre aborde le phénomène d'adsorption et les différents types d'adsorption. Les interactions entre adsorbat et adsorbant et les facteurs influençant le phénomène d'adsorption sont également détaillées. Les équations des modèles cinétiques et d'isothermes d'adsorption sont présentées ainsi que les paramètres et conditions des méthodes de calcul et de modélisation sont donnés. En fin de chapitre, une partie est consacrée à aperçu bibliographique sur la cellulose donnant ainsi des généralités sur sa structure supramoléculaire et ses propriétés physico-chimiques et ses différentes morphologies. Ce chapitre aborde également les différentes modifications chimiques de la cellulose


Le troisième chapitre est dédié aux matériels et méthodologie développées lors de ce travail. Les propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques seront présentées en détail. Les conditions et les techniques de caractérisation physico-chimiques des adsorbants sont également détaillées. Les méthodes analytiques pour la mesure des concentrations en micropolluants et le tracé des cinétiques et isothermes d'adsorption sont présentées.

Le quatrième chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques de la cellulose non traitée (**CNT**) et de ses dérivés alcalins (**CNa** et **CK**) issus des traitements par NaOH ou KOH à 22 ou 60 °C et la mise en œuvre de ces matériaux adsorbants pour l'élimination de paracétamol (**PCT**) et de l'acide niflumique (**ANF**) en solutions aqueuses. Ainsi, une étude complète est réalisée sur l'adsorption de **PCT** et **ANF**, axée principalement sur l'étude des cinétiques d'adsorption et des isothermes d'adsorption. Les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion dans les particules pour les cinétiques et les modèles d'isothermes de Langmuir-Freundlich, Sips et Redlich-Peterson sont utilisés pour simuler les données expérimentales et pour pouvoir comparer les cinq matériaux adsorbants (**CNT**, **CNa22**,

**CNa60**, **CK22** et **CK60**). Les corrélations entre les capacités d'adsorption de produits pharmaceutiques, les fonctionnalités chimiques de surface ainsi que la texture des adsorbants ont permis de déterminer les interactions à l'interface adsorbant-polluant.

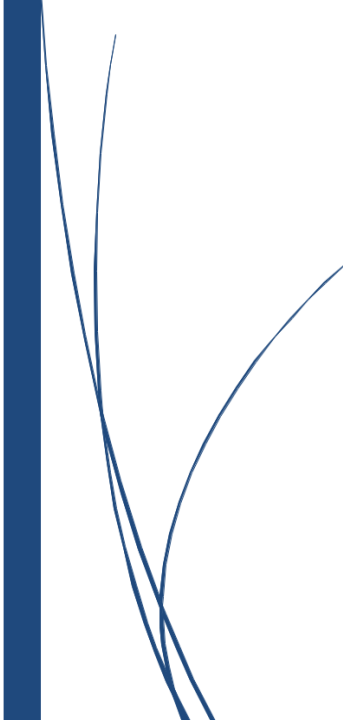
Dans le cinquième chapitre de ce manuscrit, les propriétés d'adsorption du matériau cellulosique hyper-réticulé (**CRS**), préparé par estérification de la cellulose avec le chlorure de sebacoyl, vis-à-vis des deux produits pharmaceutiques sont exposées. Ici nous présentons les résultats des cinétiques et des isothermes d'adsorption, réalisées dans différentes conditions (pH, température), ainsi que la simulation des données expérimentales par différents modèles. En effet, les isothermes d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le matériau réticulé sont ajustées par les modèles de Gu-Zhu, Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer. Une étude thermodynamique de l'adsorption a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption de **PCT** et **ANF** sur le matériau **CRS** par la méthode de Van't Hoff. Les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant **CRS** (groupements fonctionnels de surface, morphologie et porosité du matériau) sont utilisées comme paramètres pour analyser et identifier le mécanisme de sorption lors de l'élimination des produits pharmaceutiques.

Enfin, une conclusion générale met en exergue les principaux résultats obtenus lors de ce travail, en particulier l'effet des différents paramètres influençant le processus d'adsorption des produits pharmaceutiques sur les matériaux cellulosiques utilisés.

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A medium blue arrow points to the right, overlapping the bar.

*CHAPITRE I*

*GENERALITES SUR LES DECHETS  
PHARAMCEUTIQUES*

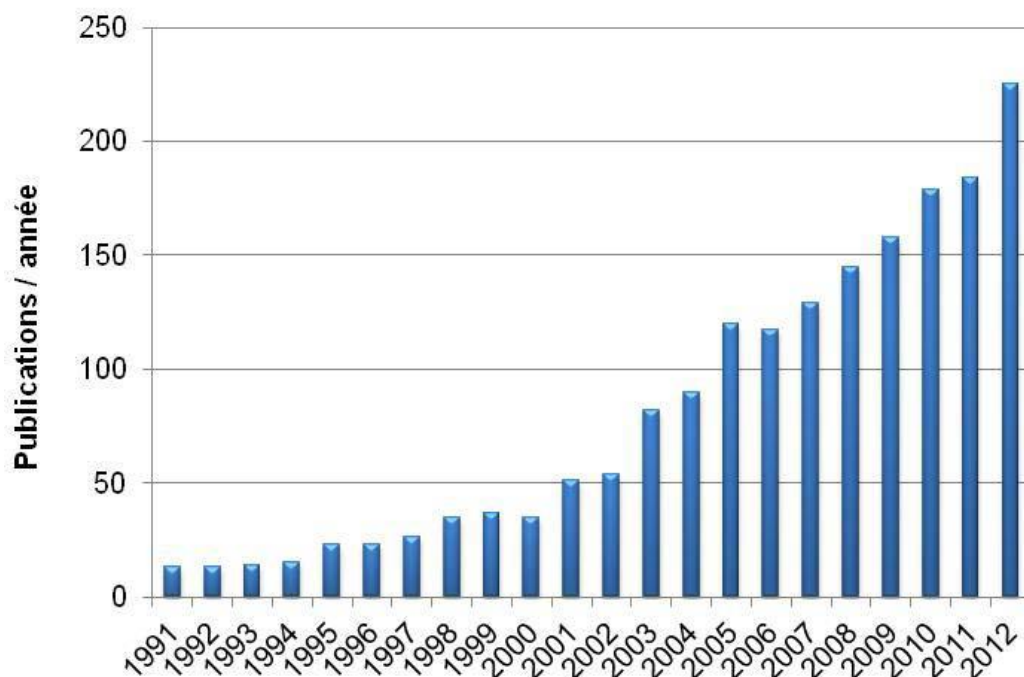
A decorative graphic consisting of several thin, dark blue, curved lines that originate from the vertical bar and sweep upwards and to the right, resembling stylized grass or reeds.

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES DECHETS PHARMACEUTIQUES

### I.1. Introduction

La présence de résidus de médicaments dans l'environnement est un sujet de préoccupation récent [51]. La première détection d'antibiotiques dans les eaux usées a été signalée dans les années 70 aux États-Unis [52]. Près de dix ans plus tard, des résidus de médicaments ont été détectés en Grande-Bretagne. Néanmoins, c'est seulement à partir des années 90 que les connaissances sur cette contamination environnementale se sont développées [51].

Cependant, cette problématique n'a réellement pris de l'ampleur qu'au cours de la dernière décennie si on en juge par le nombre croissant d'articles scientifiques publiés sur ce sujet (Fig. I.1).



**Figure I.1 :** Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques [55].

Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents (**PE**) compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car ils sont souvent détectés en très petites quantités [53]. Malgré cette présence en faibles quantités, leurs effets potentiels sur l'environnement ne doivent pas être négligés, car d'une part ce sont des molécules conçues pour agir sur les organismes vivants et d'autre part, leur présence reste constante, étant donné leur rejet relativement continu [54].

## **I.2. Définition des substances pharmaceutiques**

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic [56]. Elles sont classées selon :

- L'effet pour lequel elles sont conçues (Antibiotiques, Analgésiques...);
- Leur structure chimique;
- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants);
- Leurs propriétés physicochimiques;
- Leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques.

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains [57]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi un grand potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [58]. En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique.

## **I.3. La classification pharmacologique**

Cette partie décrit, très brièvement et de manière non exhaustive, les principales classes pharmacologiques les plus consommées et/ou étudiées dans le domaine environnemental [59].

### ***1.3.1. Analgésiques ou antalgiques***

Les antalgiques sont des principes actifs capables de soulager la douleur. Certains médicaments, contenant ces molécules, sont très consommés et peuvent être délivrés sans ordonnance. L'OMS a défini une classification des antalgiques selon trois paliers de douleur. Ces paliers sont échelonnés de la manière suivante [60]:

- Les antalgiques périphériques non opioïdes (palier I), utilisés dans le traitement de douleurs faibles à modérées. Assez courants, ces composés comprennent le paracétamol, l'aspirine mais aussi les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme le diclofénac ; le kétoprofène et l'acide niflumique.
- Les antalgiques centraux faibles (palier II) pour les douleurs moyennes à intenses. Ils sont administrés seuls ou avec un antalgique classe dans le palier I. La codéine appartient à cette catégorie.
- Les antalgiques centraux puissants (palier III) pour les douleurs intenses à très intenses. Ces principes actifs sont utilisés en dernier recours puisqu'ils entraînent de nombreux effets indésirables (*e.g.* la morphine).

### ***1.3.2. Antibiotiques***

Les antibiotiques sont utilisés pour le traitement des infections bactériennes. Chaque famille chimique d'antibiotiques contient plusieurs molécules qui ont un spectre d'action semblable mais pas identique. Ils peuvent avoir un rôle bactéricide en tuant le micro-organisme ou bactériostatique en limitant sa prolifération. Les principales familles d'antibiotiques comprennent [61]:

- les beta-lactamides (*e.g.* amoxicilline);
- les sulfonamides (*e.g.* sulfaméthoxazole) ;
- les macrolides (*e.g.* érythromycine) ;
- les quinolones (*e.g.* acide oxolinique) ; etc.

### ***1.3.3. Antiépileptiques***

Les épilepsies touchent près de 1% de la population générale [62]. Différentes familles de médicaments existent pour le traitement de l'épilepsie mais les mécanismes d'action de ces molécules s'articulent principalement autour de ces deux axes :

- le blocage des canaux ioniques du cerveau ;
- la potentialisation de l'action de l'acide gamma-aminobutyrique (GABA en anglais), un neurotransmetteur.

Les premiers anticonvulsivants prescrits pour le traitement de cette pathologie inclus, entre autres, des barbituriques comme le phénobarbital (GardenalR) ou le primidole (MisolyneR), le valproate de sodium (DepakineR), la carbamazépine (TegretoilR) – également prescrit pour la régulation de l'humeur - mais aussi des benzodiazépines (anxiolytiques).

Aujourd'hui, de nouvelles molécules sont commercialisées afin de répondre à un problème de pharmacorésistance développée chez certaines personnes.

#### ***1.3.4. Anxiolytiques***

Les anxiolytiques, partie intégrante des traitements associés au système nerveux central, peuvent être prescrits dans le cadre de troubles paniques, phobiques mais aussi d'anxiété généralisée. Il existe plusieurs types d'anxiolytiques mais les plus répandus sont les benzodiazépines [63]. Ces molécules permettent d'améliorer l'affinité du GABA avec ses récepteurs ce qui a pour conséquence d'inhiber l'activité cellulaire. Le diazépam (ValiumR) et le bromazépam (LexomilR) font partie des spécialités qui composent cette famille de molécules. Les antidépresseurs sont également des anxiolytiques. L'une des spécialités les plus connues est la fluoxétine (ProzacR).

#### ***1.3.5. Hypolipémiants***

Les hypolipémiants sont utilisés pour la réduction du cholestérol sanguin [64]. L'impact de cet ajustement permet de diminuer la fréquence des complications cardiovasculaires pour les patients ayant un niveau de cholestérol sanguin trop élevé.

Les principales molécules hypolipémiantes sont :

- les résines échangeuses d'ions (cholestyramine) ;
- les fibrates et inhibiteurs de l'HMG CoA réductase (bezafibrate, gemfibrozil, etc.) ;
- les statines (pravastatine, atorvastatine, etc.) ;
- et l'acide nicotinique (non disponible en France).

### ***I.3.6. Autres composés pharmaceutiques***

D'autres classes de médicaments sont à prendre en considération soit pour leur consommation élevée, pour leur présence avérée dans l'environnement ou leur forte toxicité. Les beta-bloquants (*e.g.* nadolol et atenolol) sont très utilisés dans les différents domaines de la pathologie cardiovasculaire (hypertension, insuffisances cardiaques et coronaires, etc.). Le mode d'action de ces antagonistes consiste à se fixer sur certains récepteurs et les bloquer. Ces composés disposent de propriétés pharmacologiques supplémentaires comme des effets métaboliques, endocriniens et hypertenseurs.

De par leur caractère anti-prolifératif, les anticancéreux détruisent aussi bien les cellules cancéreuses que les cellules normales en division. Leur toxicité élevée peut engendrer certains effets comme le retard de croissance chez l'enfant, la stérilité ou la tératogénicité. Les anticancéreux se composent de plusieurs familles de molécules comme les dérivés de plantes ou les agents alkylants (*e.g.* ifosfamide et cyclophosphamide). Les produits de contraste iodés, utilisés en imagerie médicale, permettent d'améliorer le contraste de certaines zones du corps que l'on cherche à étudier grâce à l'iode qu'ils contiennent.

Ces molécules, très utilisées en radiologie, comprennent des composés tels que l'iopromide (UltravistR) ou l'iobitridol (XenetixR).

## **I.4. Le marché algérien des produits pharmaceutiques**

En Algérie, à l'instar des autres pays, la part de la consommation de médicaments dans les dépenses de santé est de plus en plus importante. Pour cela, la consommation de médicaments ainsi que les dépenses consacrées à leur achat connaissent une croissance rapide. Jusqu'à ce jour, la demande nationale de produits pharmaceutiques, surtout de médicaments, n'a pas pu être satisfaite que par le recours, parfois quasi exclusif aux importations.

De 1990 à 2013, la consommation a connu une tendance haussière, elle représente 375 millions de Dollars en 1990, ce montant a été multiplié par 7,73 en 23 ans, pour atteindre 2900 millions de Dollars en 2013. Cette augmentation est expliquée, entre autre par l'extension de l'offre publique et privée de soins ; la généralisation de la couverture sociale, et de l'automédication. Ainsi la consommation par habitants de produits pharmaceutiques (Fig. I.2) a progressé de 393,33% pour la même période, en passant de 15 à 74 dollar USD. Cette

hausse est due principalement à la médicalisation croissante des problèmes de santé ainsi qu'à la transition sanitaire.

Les classes thérapeutiques sur lesquelles a porté la demande algérienne de médicaments en 2013 sont l'Infectiologie 19% puis Métabolisme - Nutrition - Diabète (18%), suivis Cardiologie et Angéologie (14%) et de l'endocrinologie et hormones (9%). Les tendances de la consommation algérienne rejoignent celles des pays industrialisés du fait notamment du vieillissement de la population et de l'accroissement des maladies de « civilisation » [65].



**Figure I.2 :** Evolution de la consommation par habitant en Algérie entre (1990-2013) en dollar USD [65].

### I.5. La présence des composés pharmaceutiques dans l'environnement

Les micropolluants dans l'environnement aquatique sont un problème majeur tant pour la population humaine, utilisatrice des ressources en eau, que pour les écosystèmes aquatiques.

Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques ont attiré l'attention depuis plusieurs années. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau. De plus, de nombreuses recherches montrent que différentes classes pharmaceutiques, telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des agents de contraste ou des antiépileptiques, sont contenues dans les eaux (eaux usées, eaux traitées, eaux de surface, etc...).

Les produits pharmaceutiques sont principalement retrouvés dans les eaux usées suite à leur excrétion métabolique par l'homme et les animaux, notamment via les effluents hospitaliers ou les effluents agricoles (médicaments vétérinaires) [66]. De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines ou les fèces, peuvent aussi être considérés comme micropolluants [67]. Les stations d'épuration, bien qu'elles se soient significativement améliorées sur le plan technique ces dernières années, n'ont pas été conçues pour éliminer la totalité des molécules pharmaceutiques. Par exemple, même si le paracétamol y est dégradé à plus de 90 %, on en retrouve des traces dans les eaux usées remises en circulation, puis dans les eaux de surface [51]. Certains composés, comme le diclofénac (un anti-inflammatoire) ou la carbamazépine (un antiépileptique), ne se dégradent quasiment pas [2,69]. Ces résidus de produits pharmaceutiques, rejetés dans les eaux de surface, peuvent donc présenter un risque environnemental non négligeable.

#### **I.6. Les sources de contamination par les produits pharmaceutiques**

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable [70]. Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration, au sein desquelles qu'une élimination partielle des résidus des produits pharmaceutiques et des phénomènes de déconjugaisons des métabolites médicamenteux inactifs en molécules initiales actives ont été observés.

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'**Académie Nationale Française de Pharmacie**, distinguées en deux types: les sources diffusées issues principalement des excrétions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [56].

Parmi les différentes sources on trouve :

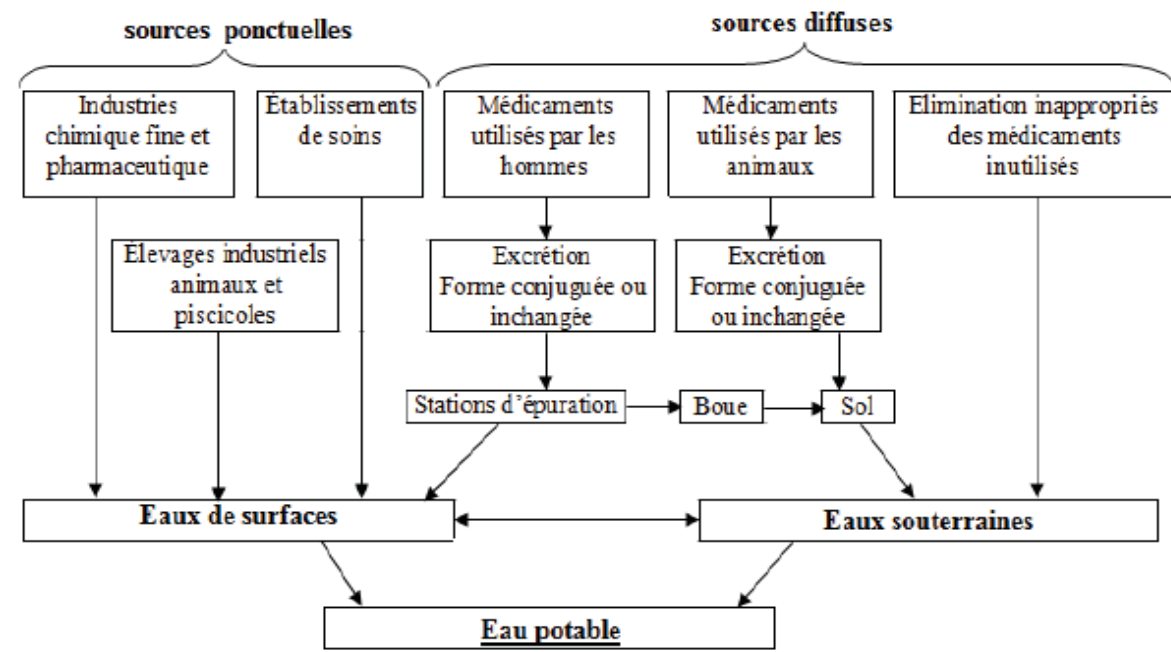
##### *Les sources diffusées*

- Le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés [71],
- L'excrétion métabolique par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux [71,72].

#### ✚ *Les sources ponctuelles*

- Le rejet direct des médicaments (des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines [71],
- L'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc...),
- La dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture [70],
- La dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture [72].

La Figure I.3 résume, les principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques.



**Figure I.3 :** Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques [73].

Parmi ces sources de micropollution, l'excrétion métabolique constitue la cause principale de pollution des eaux. En effet, même si l'élimination de médicaments sous forme inchangée ou sous forme de métabolites actifs est minoritaire, celle sous forme de métabolites conjugués ou très peu modifiés peut être ultérieurement hydrolysée dans l'environnement pour redonner la molécule initiale, qui entre en compte dans la pollution. Ils constituent par conséquent, une source indirecte de libération de médicaments dans l'environnement [74]. Pour un certain nombre de produits pharmaceutiques, le rejet dans l'environnement s'effectue via les stations d'épuration.

### I.7. Les principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux

La recherche des substances médicamenteuses actives dans l'environnement aquatique est devenue un sujet «émergent» en chimie environnementale. Plus de 80 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés dans diverses matrices environnementales [69], incluant une grande variété de composés tels les antibiotiques, les anti-inflammatoires, les analgésiques, les régulateurs de lipides, les  $\beta$ -bloquants, antihistaminiques et d'autres diurétiques, antiépileptiques, etc. Tableau I.1 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Les concentrations en produits pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement varient d'un site à l'autre mais également d'un composé à l'autre. D'une manière générale, les concentrations rapportées dans les effluents de stations d'épuration vont de quelques nanogrammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre.

Les différences régionales d'utilisation des médicaments ainsi que la biodégradabilité des produits pharmaceutiques et de leurs métabolites pourraient expliquer ces différences de concentrations retrouvées dans l'environnement [72].

**Tableau I.1 :** Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [75-77] .

Groupe	Produits pharmaceutiques
<b>Antibiotiques</b>	Triméthoprim, Sulfaméthoxazole, Erythromycine, Roxithromycine, Tylosine, Ofloxacine, Chlortétracycline, Fluméquine, Oxytétracycline, Azithromycine,

	Clarithromycine, Sulfamethazine.
<b>Anti-inflammatoires/ Analgésiques</b>	Diclofénac, Ibuprofène, Naproxène, kétoprofène, Acide méfénamique, Paracétamol, Acide acétylsalicylique (Aspirine), Indométacine.
<b>Agents régulateurs de lipides</b>	Bézafibrate, Fénofibrate, Gemfibrozil, acide Clofibrigue.
<b><math>\beta</math> - Bloquants</b>	Propranolol, Bétaxolol, Bisoprolol, Aténolol, Métoprolol, Nadolol, Sotalol,
<b>Antiépileptiques</b>	Carbamazépine
<b>Hormones stéroïdes</b>	17- $\alpha$ -éthinyloestradiol, Diéthylstilbestrol, Acétate de diéthylstilbestrol.
<b>Antihistaminiques</b>	Cimétidine, Famotidine, Ranitidine.
<b>Anxiolytiques</b>	Diazépam, Lorazépam.
<b>Antidiabétiques</b>	Glibenclamide
<b>Diurétiques</b>	Furosémide, Fydrochlorothiazide.

### I.8. Devenir dans les stations d'épuration et dans l'environnement

La persistance d'une substance dans l'environnement dépend de nombreux facteurs tels que notamment ses propriétés physico-chimiques et ses caractères écosystémiques (nature, concentration des populations microbiennes, des matières dissoutes et en suspension,

température, degré d'ensoleillement,...). Les principaux mécanismes d'élimination physique généralement attendus dans les écosystèmes aquatiques sont :

- La volatilisation et l'adsorption sur les solides en suspension et les sédiments,
- La dégradation ou la transformation chimique et photochimique,
- L'absorption et la transformation par les micro-organismes.

Au sein des stations d'épuration, en plus de l'adsorption possible sur les boues et les sédiments, la principale étape d'élimination des polluants organiques pharmaceutiques est la biodégradation [78-80] . Les concentrations des composés pharmaceutiques dans l'eau de sortie de stations d'épuration dépendent donc des concentrations en entrée et des technologies utilisées dans ces stations. Toutefois, des études récentes ont montré que l'élimination de ces composés et/ou de leurs métabolites de moyenne et haute polarité par les stations d'épuration est souvent incomplète, de l'ordre de 60 à 90 % [81,82]. D'autre part, d'autres études ont également montré que ces composés ne subiraient pas ou peu de biodégradation dans l'environnement.

### **I.9. Effets éco-toxicologiques des produits pharmaceutiques**

Les produits pharmaceutiques sont destinés à cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, mais ils ont souvent des effets secondaires importants. La toxicité constitue la mesure des effets nocifs d'une substance chez un organisme exposé pendant une période de temps à cette dernière. Dans l'environnement, le caractère toxique d'un médicament est généralement de trois types; il peut causer la mort (toxicité létale), altérer le comportement et la productivité biologique (toxicité sublétales) ou troubler les fonctions génétiques d'un organisme (toxicité chronique ou insidieuse) [83].

Ces dernières années, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers une évaluation plus complète du risque que ces produits peuvent causer sur l'environnement. Cette méthodologie prend en compte le volume des ventes, la concentration, le métabolisme, la toxicité et la biodégradabilité des médicaments [84]. D'après des études réalisées au Danemark et en Angleterre, l'acide acétylsalicylique, le paracétamol, l'ibuprofène et l'oxytétracycline sont parmi les molécules les plus préoccupantes pour l'environnement [85]. Une étude sur l'impact environnemental des médicaments et produits cosmétiques et d'hygiène, effectuée par l'agence suédoise des produits médicaux [86], classait neuf substances comme dangereuses

pour l'environnement aquatique: diclofénac, éthinyloestradiol, ibuprofène, ivermektin, métoprolol, noréthistérone, oxitetracycline, paracétamol et tylosine. Ces substances ne sont pas considérées comme posant un risque aigu pour le milieu aquatique, mais leurs effets sont inquiétants sur le long terme. En effet, les concentrations mesurées dans l'environnement sont capables d'engendrer une toxicité chronique. Une étude coréenne qui utilise la même méthodologie confirme les risques écologiques potentiels du sulfamide (antibiotique le plus administré) après des tests effectués sur *Vibrio fischeri* et *Daphnia magna* [87].

### **I.10. Les procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques**

La plupart des stations d'épuration ne sont pas conçues pour le traitement des eaux usées contenant des composés pharmaceutiques. Cependant, des solutions pratiques et économiques doivent être réalisées afin de réduire la quantité journalière de ces composés organiques versés dans la nature.

Pour cela, il existe des procédés multiples de traitements des eaux polluées, c'est d'abord une chaîne de traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. Le traitement doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de polluants ou atteindre des concentrations très réduites. Le choix de telle technique de traitement dépend de la concentration des polluants et du coût du procédé.

#### ***I.10.1 Procédés d'oxydation classiques***

Les procédés d'oxydation classiques utilisent des réactifs chimiques fortement oxydants pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation des composés organiques toxiques. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, le permanganate... etc. L'inconvénient de ces procédés réside dans l'incorporation d'une quantité importante d'oxydants et la formation des dérivés chlorés [88].

#### ***I.10.2 Les procédés classiques***

Il s'agit des procédés qui regroupent les procédés de coagulation [89] et de floculation [90], les technologies membranaires [91,92], l'osmose inverse [93] et les techniques d'adsorption [94,95], et en particulier l'adsorption sur charbon actif [96]. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur. Ces

procédés peuvent être classés selon la nature des phénomènes mis en jeu, c'est-à-dire soit des procédés biologiques ou physico-chimiques.

#### *a. Les procédés biologiques*

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [97]. Dans les procédés biologiques, la technologie des boues activées est largement utilisée, spécialement dans le traitement des effluents industriels. Les composés organiques sont dégradés par des boues activées, en mode aérobie ou anaérobie [98,99]. La biodégradation peut être soit complète (le polluant est détruit), soit incomplète (le polluant est dégradé partiellement ou transformé en sous-produits de dégradation), en fonction de l'effluent à traiter (nature et concentration du polluant) et du type de micro-organismes utilisés.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité des polluants. De plus, les procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques qui doivent être traitées [100].

#### *b. L'incinération*

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération.

Bisson et al [101] ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de soin à 850 °C. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1.19%.

#### *c. Procédés physiques et physico-chimiques*

##### *• Coagulation/Floculation/Séparation*

La coagulation/floculation/séparation est un procédé couramment employé dans l'épuration des eaux usées [102]; il permet de se débarrasser des matières en suspension et des particules colloïdales qui ne peuvent décanter elles-mêmes, elle implique le plus souvent

l'ajout d'un produit chimique (souvent un sel métallique trivalent comme Al (III) ou Fe (III), qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de microflocs.

- ***L'électrocoagulation***

L'électrocoagulation est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que ceux rencontrés dans des rejets contenant des métaux lourds, des composés organiques, des huiles, des suspensions et des produits pharmaceutiques [103].


- ***Techniques membranaires***

La séparation membranaire est largement utilisée pour le traitement des effluents industriels contenant les mélanges de sels, d'acides et de solvants. Une membrane permet de contrôler le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur l'affinité des espèces chimiques pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. Les procédés membranaires sont au nombre de quatre : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi ces quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à l'élimination des composés pharmaceutiques de faible poids moléculaire tels que les antibiotiques.

L'inconvénient de ce procédé est que les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination des particules en suspension qui bloquent la surface de la membrane.

- ***L'adsorption***

L'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes, elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A lighter blue arrow points to the right, overlapping the bar.

*CHAPITRE II*

*PARTIE A : ADSORPTION*

A decorative graphic consisting of several thin, dark blue, wavy lines that originate from the bottom of the vertical bar and curve upwards and to the right.

## CHAPITRE II :

### PARTIE A: ADSORPTION

#### II.A.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [104].

#### II.A.2. Définition

L'adsorption est un phénomène à l'interphase, c'est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [105]. L'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté.

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [106]:

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

#### II.A.3. Principe

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour récupérer les molécules indésirables de fluide (liquide ou gazeux) dispersées dans un solvant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs.

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption.

#### II.A.4. Les différentes étapes de l'adsorption

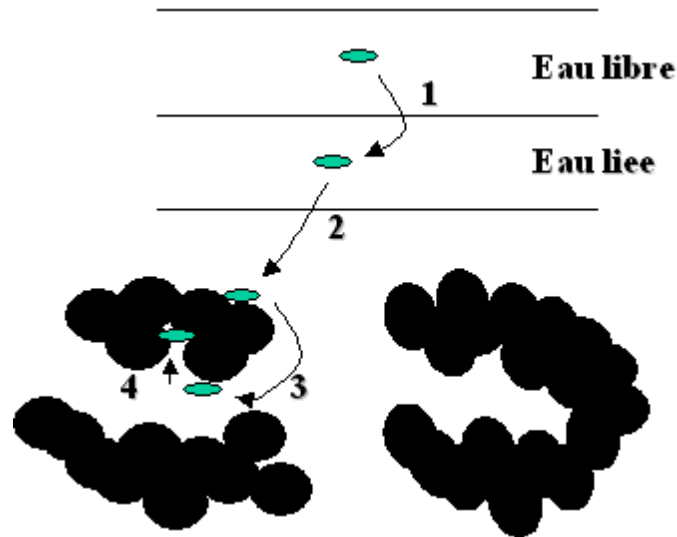


Figure II.A.1 : Différentes étapes de l'adsorption.

Le transfert d'un soluté d'une phase liquide sur une phase solide (Fig. II.A.1) suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres ou simultanées [107].

- **La première (Très rapide)**: représente la migration du soluté à partir de la phase liquide vers la surface du solide.
- **La deuxième (Rapide)**: représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe).
- **La troisième (Lente)**: concerne la diffusion intraparticulaire (diffusion interne),
- **La quatrième (Très rapide)**: concerne la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs de l'adsorbat.

Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

#### II.A.5. Les différents types d'adsorption

D'après le principe de l'adsorption on distingue deux types d'adsorption:

### ***II.A.5.1. Adsorption physique***

Au cours de l'adsorption physique, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires caractérisée par une faible énergie de liaison comprise entre 5 et 40 KJ mol<sup>-1</sup>, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit à basses températures et correspond à un processus réversible et peu spécifique. Elle s'établit très rapidement et est généralement limitée par les phénomènes de diffusion. Dans ce type d'adsorption les molécules peuvent s'adsorber sur plusieurs couches (adsorption en multicouches) [108].

### ***II.A.5.2. Adsorption chimique***

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Elle est caractérisée principalement par des potentiels d'interaction élevés, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption supérieure à 80 kJ mol<sup>-1</sup> [108]. La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons. Contrairement à l'adsorption physique l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire (adsorption en monocouche) car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires [109]. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

### **II.A.6. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [106]:

- Les caractéristiques de d'adsorbant : La structure et la nature de l' adsorbant, la polarité, le volume poreux, la surface spécifique et les fonctions superficielles... ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : La structure et la saturation moléculaire, la polarité et la solubilité... ;
- Les paramètres physiques : la température, le pH, le temps de contact et la vitesse d'agitation.

### II.A.7. Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée ( $q$ ) en fonction de la concentration en soluté ( $C$ ) à l'équilibre dans un solvant donné à une température constante. Cette représentation permet essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

La quantité du produit adsorbée, ou la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Avec :

$q_e$  : quantité adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_i$  : Concentration initiale du soluté en ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

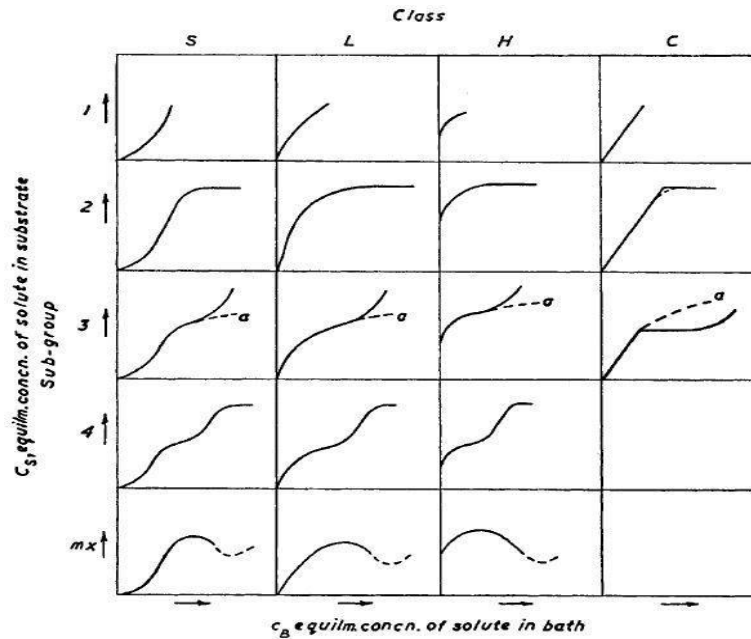
$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$V$  : Volume de la solution (l).

$m$  : masse du solide (g).

#### ***II.A.7.1. Classification d'isothermes d'adsorption***

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Plusieurs types d'isothermes sont rencontrés lors de l'étude de l'adsorption, ils ont été classés par Giles et coll [110] comme indiqué dans la figure II.A.2. Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation



**Figure II.A.2** : Classification des isothermes (Classification de Giles) [110].

- ***Isotherme de type L***

Appelée aussi de type Langmuir, c'est la plus commune des quatre. Elle est typique d'une adsorption forte, non compétitive, adsorption qui décroît lorsque diminue le nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface de l'adsorbant.

- ***Isotherme de type H***

Egalement appelée de haute affinité, elle peut être considérée comme un cas spécial de l'isotherme de type L ; ce type d'isotherme indique que l'adsorbat a tellement d'affinité pour l'adsorbant qu'en solution il est quasi complètement adsorbé, c'est pourquoi la partie initiale de la courbe est verticale.

- ***Isotherme de type C***

Elle a une forme linéaire, ce qui indique une répartition constante de l'adsorbat entre la solution et l'adsorbant ; dans ce cas la linéarité prouve que : au même temps que le soluté est adsorbé, de nouveaux sites d'adsorption sont créés.

- ***Isotherme de type S***

Typique d'une adsorption compétitive, où la quantité adsorbée augmente lorsque la

concentration de l'adsorbat dans la phase liquide augmente, ce qui est dû principalement à des forces de liaisons intermoléculaires.

### ***II.A.7.2. Modélisation des isothermes***

La modélisation des isothermes d'adsorption consiste à décrire dans une plage étendue de concentration et de température, des résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et les principaux modèles sont:

#### ***II.A.7.2.1. Isotherme de Langmuir***

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène, chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat, et le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

L'isotherme de Langmuir est présentée par l'équation suivante [111]:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_m$ : Capacité maximale d'adsorption du solide ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ou capacité maximale de sorption du solide.

$K_L$ : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant ( $\text{l g}^{-1}$  ou  $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ).

$C_e$ : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ )

L'ajustement de points expérimentaux avec une relation type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

Le tracé de la courbe  $C_e/(q_e)=f(C_e)$  permet de déterminer les valeurs de  $q_m$  et  $K_L$ .

### II.A.7.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été représenté au cours des études d'adsorption. La relation empirique de l'isotherme de Freundlich s'écrit sous de la forme suivante [112] :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (4)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$ : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$K_F$  et  $n$  Constantes de Freundlich dépendant de la température,  $K_F$  représente la quantité adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ ) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$1/n$ : est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme; La valeur de  $n$  permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour  $1/n < 1$  on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivant:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (5)$$

Le tracé de la courbe  $\text{Log } (q_e)=f(\text{Log } C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_F$  et  $n$  de Freundlich.

### II.A.7.2.3. Isotherme de Langmuir–Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich, qui est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, est utilisé pour les surfaces hétérogènes [113,114]. Le modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^\beta}{1 + a_{LF} C_e^\beta} \quad (6)$$

Avec :

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

$K_{LF}$  : Constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich

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

$a_{LF}$  et  $\beta$  : paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich

#### II.A.7.2.4. *Modèle de Sips*

Le modèle isotherme de Sips tient compte des hétérogénéités de surface ( $n_s$ ) et du paramètre d'équilibre de sorption ( $K_s$ ) [115]. Le modèle isotherme de Sips rend également compte du comportement des isothermes de Langmuir ou de Freundlich, en fonction de l'amplitude des paramètres ajustables ( $q_m$ ,  $n_s$  et  $K_s$ ).

$$q_e = q_m \frac{(K_s C_e)^{n_s}}{1 + (K_s C_e)^{n_s}} \quad (7)$$

Où  $K_s$  et  $n_s$  sont des constantes

#### II.A.7.2.5. *Modèle de Redlich-Peterson*

Le modèle de Redlich-Peterson est appliqué en tenant compte des limites des deux modèles de Langmuir et Freundlich. Il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique [116]. Cette équation peut être appliquée dans des systèmes homogènes et hétérogènes dû à sa polyvalence. Elle s'exprime par :

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (8)$$

Avec :

$K_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) et  $a_{RP}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) : constantes d'isotherme de Redlich-Peterson.

$\beta$  : constante (sans dimension) variant entre 0 et 1. Elle confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand  $\beta = 1$  et la forme du modèle de Freundlich pour  $\beta = 0$ .

### II.A.7.2.6. Isotherme de Gu et Zhu

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, il a les valeurs limites correctes à des concentrations élevées, et se réduit formellement à l'équation de Freundlich à de faibles concentrations [117,118].

L'isotherme de GU et Zhu est présentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_\infty K_{GZ} \frac{C_e^{n_g}}{1 + K_{GZ} C_e^{n_g}} \quad (9)$$

Avec :

$q_e$  : la quantité adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_\infty$  : l'adsorption limite à des concentrations élevées ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_{GZ}$  : constante de Gu et Zhu

$C_e$  : concentration à l'équilibre ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$n_g$  : ordre d'adsorption

La linéarisation de l'équation du modèle de Gu et Zhu peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln \left[ \frac{q_e}{q_\infty - q_e} \right] = n_g \ln C_e + \ln K_{GZ} \quad (10)$$

Le tracé de la courbe  $\ln [q_e / q_\infty - q_e] = f(\ln C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_{GZ}$  et  $n_g$ .

### II.A.7.2.7. Isotherme de Frumkin-Fowler-Guggenheim

Par souci de concision, nous appelons l'isotherme de Frumkin-Fowler-Guggenheim simplement l'isotherme de Frumkin. L'isotherme de Frumkin, qui prend en compte les interactions entre les espèces adsorbées, est devenue un développement bien connu et important de l'isotherme de Langmuir. Pour créer un modèle d'adsorption réaliste, Frumkin a supposé qu'il existe une certaine interaction entre les particules d'adsorbat [119].

L'équation de Frumkin est présentée par l'équation suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = K_F C_e \quad (11)$$

Avec :

$\theta$  : taux de recouvrement ( $q_e/q_m$ )

$C_e$  : concentration à l'équilibre ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$K_F$  : constante de Frumkin

$a$  : paramètre d'interaction

La linéarisation de l'équation du modèle de Frumkin peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln \left[ \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \right] = \ln K_F + 2a\theta \quad (12)$$

Le tracé de la courbe  $\ln [(\theta / 1 - \theta) (1/ C_e)] = f(\theta)$  permet de déterminer la valeur de  $a$ .

#### II.A.7.2.8. Isotherme de Hill et de Boer

Ce modèle tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée délocalisée, il a la forme d'une équation d'état de type Van Der Waals.

L'équation proposée par Hill (1946) [120] et de Boer (1953) [121] adaptée en phase liquide est:

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left[ \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2}{RT} \theta \right] \quad (13)$$

Avec :

$K_1$  : constante d'équilibre représentant les interactions adsorbat-adsorbant ( $\text{l mmol}^{-1}$ )

$K_2$  : constante énergétique d'interaction entre molécules d'adsorbats ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )

$C_e$  : concentration à l'équilibre ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$\theta$  : taux de recouvrement ( $q_e/q_m$ )

$R$  : constante des gaz parfaits ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K)

La linéarisation de l'équation du modèle de Hill et de Boer peut être donnée selon l'équation suivant:

$$\ln \left[ \frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right] - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2}{RT} \theta \quad (14)$$

Le tracé de la courbe  $\ln [C_e (1-\theta) / \theta] - \theta (1-\theta) = f(\theta)$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_1$  et  $K_2$ .

### II.A.7.3. Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations entre eux et le Coefficient de distribution  $K_d$  [122,123].

La relation thermodynamique:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (15)$$

Associée a la relation obtenue par intégration de l'équation de Van' Hoff :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (16)$$

Nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation:

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (17)$$

$R$  est la constant des gaz parfaits,  $T$  la température absolue en Kelvin (K) et  $K_d$  le coefficient de distribution.

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  à partir de l'ordonnée et de la pente.

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique si le phénomène est exothermique ou endothermique.

### II.A.8. Modèles cinétiques d'adsorption en solution

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide [124].

La littérature fournit plusieurs modèles pour décrire la cinétique d'adsorption et spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre.

### ***II.A.8.1. Pseudo-premier ordre***

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [125] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant  $t$ .

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (18)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ( $t=0, q_t=0$ ) et ( $t=t, q=q_t$ ), l'équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (19)$$

Avec :

$q_t$  : quantité adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ ) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps  $t$

$q_e$  : quantité adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ ) du soluté à la saturation en monocouche.

$t$ : temps de contact (min).

$k_1$ : Constante de la vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Le tracé  $\text{Log}(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite linéaire de pente  $(-k_1/2.303)$  et l'ordonnée à l'origine  $\log q_e$ , nous permet de déduire  $q_e$ .

### ***II.A.8.2. Pseudo-second ordre***

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible [126].

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est exprimé selon l'équation suivante:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (20)$$

Après intégration suivie d'une linéarisation, l'équation (20) devient sous la forme suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (21)$$

Avec :

$q_e$  et  $q_t$ : représentent les quantités adsorbées ( $\text{mg g}^{-1}$ ) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps  $t$ .

$t$ : temps de contact (min)

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente  $1/q_e$  et une ordonnée à l'origine  $1/k_2 q_e^2$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation  $q_e$ .

### II.A.9. Le modèle de Weber–Morris [127]

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

1. La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe.
2. Transport de l'adsorbant de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne.
3. Adsorption des sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Le taux d'adsorption est contrôlé par l'étape la plus lente, c'est-à-dire celle qui est limitante. La possibilité de diffusion intra-particulaire comme étant l'étape limitante peut être déterminée par le modèle de Weber et Morris exprimé par l'équation ci-dessous :

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (22)$$

Où  $q_t$  est la quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ). L'ordonnée à l'origine ( $C$ ) indique l'épaisseur de la couche limite. Plus la valeur de  $C$  est grande, plus la contribution à l'adhérence de surface est grande dans l'étape limite de la vitesse.

### II.A.10. Modèle d'Elovich [128,129]

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Elle diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie

exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches.

Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (23)$$

La linéarisation de l'équation d'Elovich peut s'écrire sous la forme suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (24)$$

Où  $\alpha$  est le taux d'adsorption initial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) et  $\beta$  est une constante ( $\text{g mg}^{-1}$ ) liée à la surface externe et l'énergie d'activation de l'adsorption (chimisorption).

#### II.A.11. Modèle de Bangham [130,131]

Le modèle cinétique de Bangham explore l'étape de la diffusion lente dans les pores du processus d'adsorption et est défini par:

$$\log\log\left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m}\right) = \log\left(\frac{K_B m}{2.303 V}\right) + \alpha \log(t) \quad (25)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale d'adsorbant ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  est le volume de la solution (mL),  $m$  est la quantité d'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ ),  $q_t$  est la quantité d'adsorbant adsorbé au temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\alpha$  ( $<1$ ) et  $K_B$  sont des constantes. Une courbe linéaire de  $\log\log[C_0/(C_0 - q_t m)]$  vs  $\log(t)$  indique que l'adsorption est contrôlée par la diffusion dans les pores [132].


#### II.A.12. Validité des modèles cinétiques et d'isothermes

Les coefficients de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2$ ) et d'erreur-type (RMSE, pour Root Mean Square Error) ont été utilisés comme critère de « meilleur ajustement », où une valeur inférieure de RMSE (cf. Eq. 26) et une valeur de  $R_{aj}^2$  proche l'unité (Eq. 27) impliquent une meilleure qualité d'ajustement. Ces fonctions sont souvent utilisées comme critères pour la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et prédites [132,133] et sont données sous les formes :

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2}{n}} \quad (26)$$

$$R_{aj}^2 = 1 - (1 - R^2) \left( \frac{n-1}{n-p} \right) \quad (27)$$

Où  $q_{i,\text{calc}}$  est la valeur de  $q$  prédite ajustée par le modèle,  $q_{i,\text{exp}}$  est la valeur de  $q$  expérimentale,  $n$  est le nombre de points de données,  $p$  est le nombre de paramètres du modèle et  $R^2$  est le coefficient de corrélation.

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A lighter blue arrow-shaped bar points to the right, overlapping the vertical bar.

*CHAPITRE II*

*PARTIE B : GÉNÉRALE ET  
APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE  
SUR LA CELLULOSE*

Three thin, dark blue wavy lines originate from the bottom of the vertical bar and curve upwards and to the right, ending in the lower half of the page.

## **PARTIE B: GENERALITES ET APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CELLULOSE**

### **II.B.1. Introduction**

L'utilisation de la cellulose comme matière première renouvelable est un enjeu majeur pour le remplacement de produits issus du pétrole, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou de l'industrie à travers la production d'intermédiaire chimique.

En effet, la cellulose est le composant majeur de la biomasse lignocellulosique, qui représente la seule source renouvelable de carbone disponible en large quantité dans la nature. La valorisation de la cellulose, polymère partiellement cristallin de glucose, en molécules plateformes présente donc de grands enjeux.

Il s'agit là d'un défi car la cellulose, du fait de sa structure, est connue pour être très résistante à toute réaction chimique et être insoluble dans de nombreux solvants conventionnels. Elle présente néanmoins l'avantage d'être largement disponible (déchets agricoles, résidus forestiers) et de ne pas être en concurrence avec le marché alimentaire, contrairement à l'amidon (principalement issu du blé, du maïs, du riz ou de la pomme de terre).

### **II.B.2. La cellulose**

Bien que la cellulose ait été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées. La découverte de la cellulose en tant que substance chimique revient à Payen (1838) qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse qui subsiste à des traitements à l'acide ou à l'ammoniaque. Le terme «cellulose» a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen [134].

La cellulose est considérée comme le polymère renouvelable le plus abondant sur terre. Elle représente environ 50% de la biomasse et les végétaux en produisent 50 à 100 milliards de tonnes par an. Elle est la principale constituante de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois).

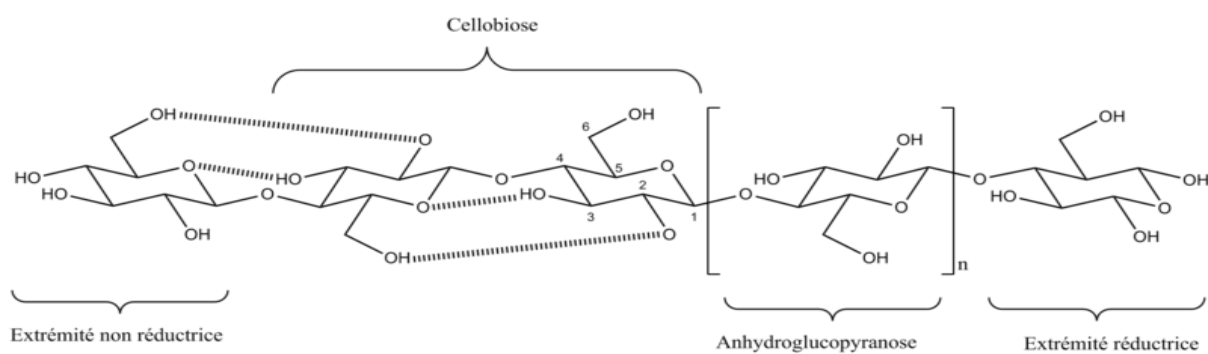
### II.B.3. Structure chimique et propriétés

La formule brute exacte de la cellulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) a été déterminée par Willtatter et Zechmeister (1913) [135]. La composition élémentaire massique des macromolécules de cellulose trouvée par Payen est 43,6 à 45 % de carbone, 6,0 à 6,5 % d'hydrogène et le reste était de l'oxygène (C théorique 44,4 % et H 6,2 %) [136]. La masse molaire de la chaîne de cellulose varie beaucoup (entre  $1,5 \cdot 10^4$  et  $2,5 \cdot 10^6$  g mol<sup>-1</sup>) en fonction de l'origine du végétal et du traitement d'extraction utilisé. Elle est caractérisée par le degré de polymérisation, noté DP. Celui-ci exprime le nombre de monomère présent dans la chaîne de cellulose [137]. La masse molaire du motif élémentaire de la cellulose (anhydroglucose) est de 162,1 g mol<sup>-1</sup>. La cellulose issue de sources végétales est constituée d'un mélange de macromolécules avec différentes longueurs de chaîne (polymoléculaire). Cette distribution en masse du polymère est en général unimodale ou bimodale pour la cellulose [138]. Ce polymère présente un grand intérêt du point de vue industriel puisqu'un grand nombre de textiles (coton, chanvre, jute, lin...) sont composés de ces fibres.

La cellulose est un homopolymère linéaire, elle appartient à la famille des  $\beta$ -D-glucanes, son motif répétitif est le cellobiose. Il est constitué de deux  $\beta$ -D-Glucopyranoses liés par la liaison glucosidique  $\beta$ -1,4.

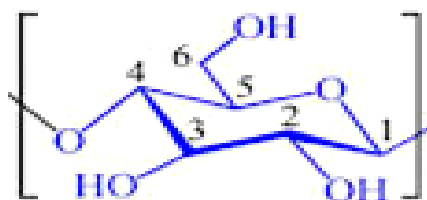
Les macromolécules de cellulose sont constituées de trois parties fondamentales (Fig. II.B.1) décrites ci-dessous:

- Une fonction chimique réductrice en fin de chaîne (fonction aldéhyde). Ce groupement est facilement oxydable (en acide carboxylique), ce qui justifie le pouvoir réducteur de la cellulose sur la liqueur de Fehling. Ce caractère est d'autant plus marqué que les chaînes de cellulose sont courtes, car il y a par conséquent un plus grand nombre de bouts de chaîne.
- Une unité non réductrice est située en fin de chaîne, avec des fonctions hydroxyles.
- La chaîne centrale est linéaire, elle est constituée d'unités d'anhydroglucose (motif élémentaire du polymère) qui sont dans la conformation chaise [138], la plus stable énergétiquement, avec les groupements hydroxyles en position équatoriale.



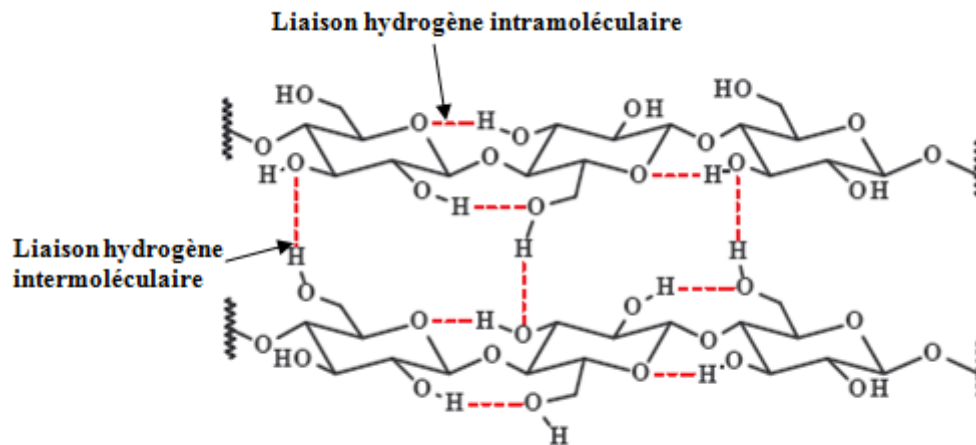
**Figure II.B.1** : Structure moléculaire de la cellulose [138].

Chaque unité anhydroglucose porte trois groupements hydroxyles libres: deux fonctions alcool secondaire sur les carbones 2 et 3 et un alcool primaire sur le carbone 6 (Fig. II.B.2). Les substituant sur le cycle ainsi que les liaisons glycosidiques sont dans les positions équatoriales et les atomes d'hydrogènes en positions axiales.



**Figure II.B.2** : Motif de répétition : le glucose (les atomes de carbone du cycle pyranose sont numérotés de 1 à 6).

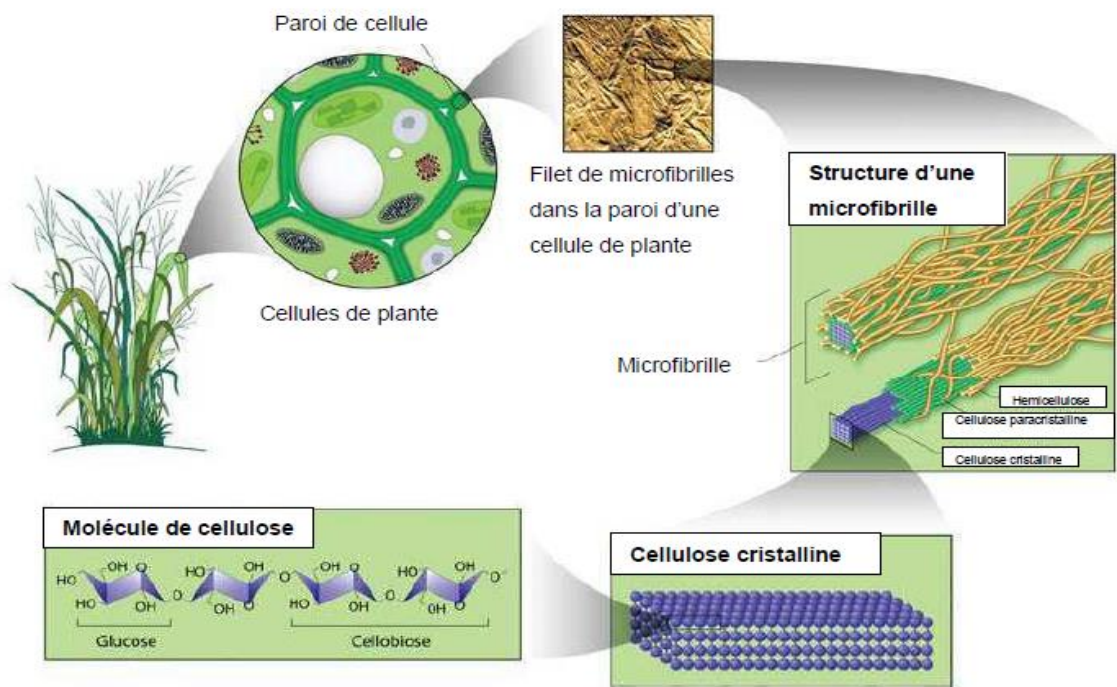
Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. De plus, un réseau de liaisons Van Der Waals est établi entre les feuillets de chaînes. Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C<sub>3</sub> d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C<sub>6</sub> et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine [139] (Fig. II.B.3).



**Figure II.B.3 :** Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaire entre deux macromolécules adjacentes de cellulose [139].

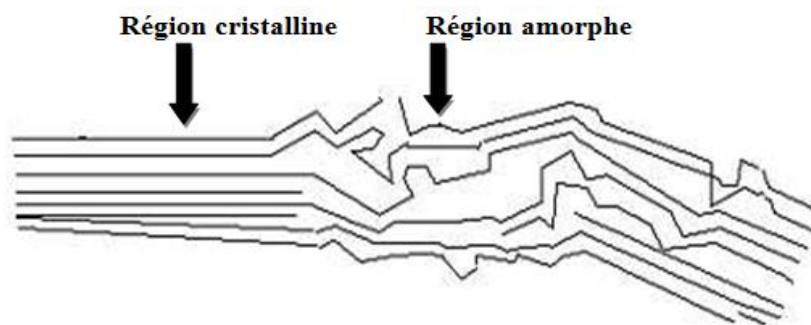
Ces liaisons hydrogènes ont plusieurs conséquences, elles confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. Puis, la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions.

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline. La microfibrille de cellulose est l'élément de base de la fibre de cellulose, formée durant la biosynthèse. Les chaînes de poly-  $\beta$ -(1-4)-D-glucosyl s'agrègent pour former une fibrille, qui correspond à un assemblage de molécules stabilisées latéralement par des liaisons hydrogènes intermoléculaires comme cela est montré sur la figure II.B.4 [140-142].



**Figure II.B.4 :** schéma de la paroi des cellules de cellulose et de l'organisation des microfibrilles [143].

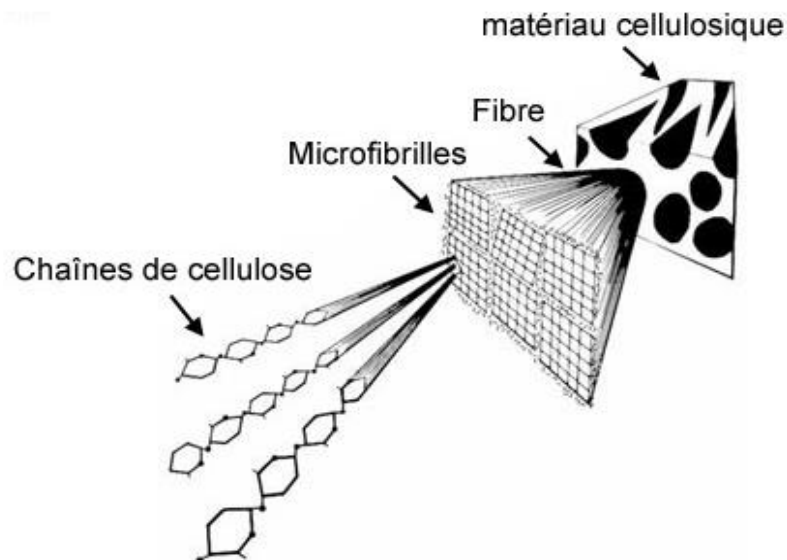
Chaque fibre cellulosique est un composite dans lequel les microfibrilles sont fixées dans une matrice composée de lignine et d'hémicellulose [144]. Ces microfibrilles de cellulose ont un diamètre allant de 2 à 20 nm [145,146]. Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées [147,138] (Fig. II.B.5).



**Figure II.B.5 :** Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose [148].

#### II.B.4. Structure supramoléculaire

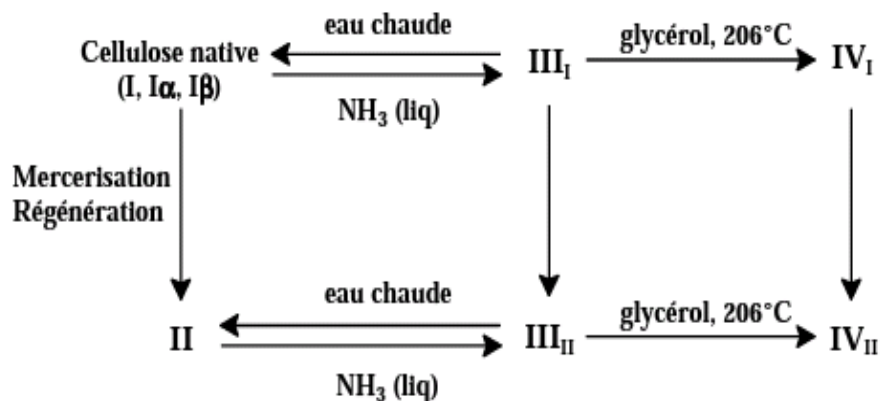
L'existence de nombreuses liaisons hydrogènes intra/intermoléculaires est responsable de la formation de structures dites supramoléculaires. Cette structure naturelle de la cellulose consiste en des microfibrilles (composées de 30 à 40 chaînes de cellulose), dont les agrégations forment des fibrilles puis des fibres rigides et résistantes qui apportent notamment la résistance aux végétaux [149] (Fig. II.B.6).



**Figure II.B.6:** Représentation schématique de la hiérarchie structurelle de la molécule de cellulose à la microfibrille [139,149].

#### II.B.5. Les différentes morphologies de la cellulose

La cellulose présente un polymorphisme important. En effet, on dénombre sept morphologies pour la cellulose ( $I\alpha$ ,  $I\beta$ , II,  $III_I$ ,  $III_{II}$ ,  $IV_I$ ,  $IV_{II}$ ), dont les existences ont été démontrées par des études RMN, infra rouge et de diffraction X [150]. Les différentes voies de conversions entre ces morphologies sont représentées sur la figure II.B.7.



**Figure II.B.7 :** Conditions de conversion des différentes morphologies de cellulose[151].

Les deux morphologies les plus couramment rencontrées sont la cellulose I et la cellulose II. La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est à dire sous la forme du mélange des celluloses I $\alpha$  et I $\beta$ . La cellulose II est obtenue de manière irréversible à partir de la cellulose native par deux procédés distincts [151] :

- La mercerisation (Mercer, 1844) [152] est un procédé qui a lieu lors de l'immersion de la cellulose native dans une solution aqueuse concentrée de soude à 18%.
- La régénération consiste en la destruction de la viscose (cellulose greffée par du sulfure de carbone).

La cellulose I $\alpha$  est majoritaire dans la cellulose produite par les bactéries et les algues alors que la cellulose I $\beta$  est plus commune dans la cellulose produite par les végétaux. Les formes III<sub>I</sub> et III<sub>II</sub>, quant à elles, sont obtenues réversiblement à partir de la cellulose I et II respectivement, par traitement à l'ammoniac et évaporation ultérieure de l'excès d'ammoniac. Ces deux nouvelles morphologies conduisent à la formation des celluloses IV<sub>I</sub> et IV<sub>II</sub> par chauffage à 206°C dans le glycérol [150,153].

### II.B.6. Modifications chimiques de la cellulose

La cellulose est un polymère renouvelable et présente de ce fait un grand intérêt du point de vue industriel. Cependant, son utilisation est limitée vue sa faible solubilité dans différents solvants organiques, du fait des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles des unités glucoses. Ce polymère peut être modifié afin d'obtenir des dérivés de cellulose qui jouent un rôle capital dans bon nombre de domaines industriels (textiles, peintures, vernis ...) ainsi que dans la recherche, notamment en chimie organique (phases stationnaires chirales pour chromatographie, bases de Schiff ...).

Les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'éthérisation, l'oxydation et l'estérisation des groupements hydroxyles de la chaîne moléculaire. On peut aussi évoquer le greffage par voie radicalaire.

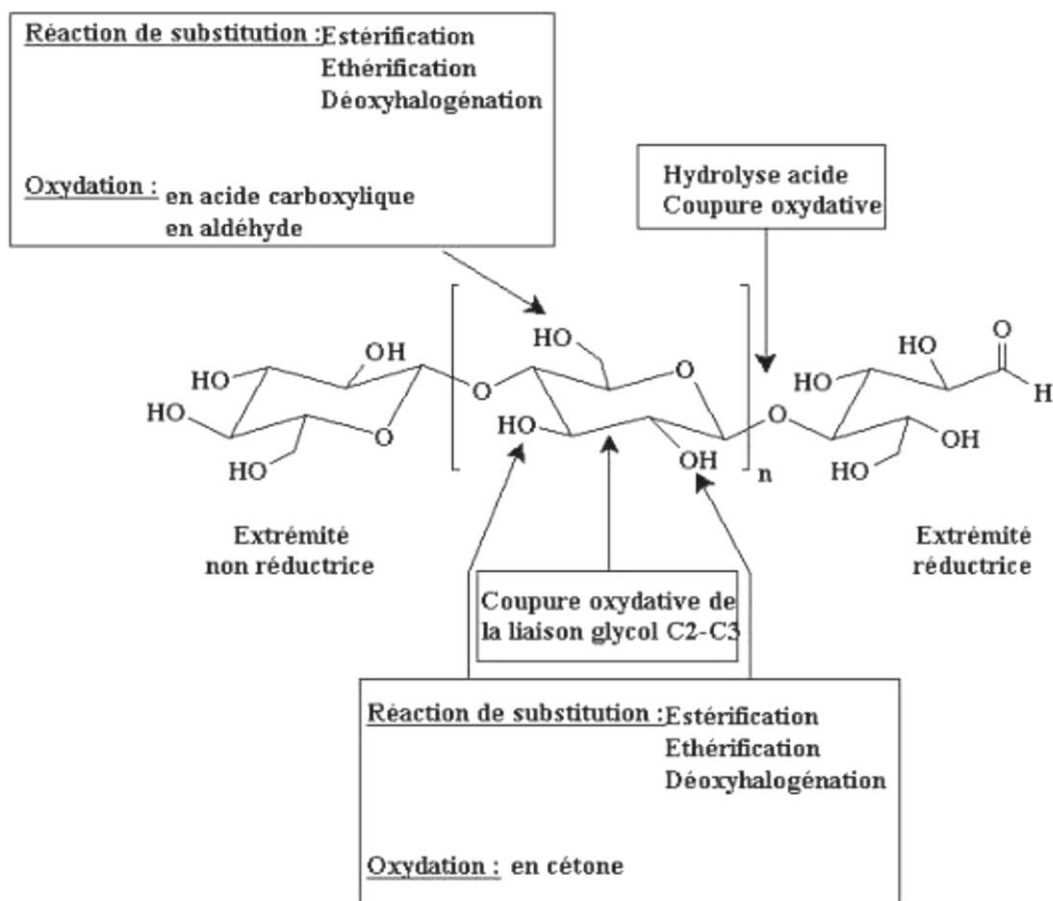
Selon les modifications apportées au polymère, les réactions peuvent être classées en deux catégories :

- modifications des groupements hydroxyles.

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène.

- modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire).

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure II.B.8.



**Figure II.B.8 :** Les modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère [154].

### ***II.B.6.1. L'oxydation***

L'oxydation des hydroxyles primaires (C-6) donne des aldéhydes qui se transforment en acide carboxylique. L'oxydation sélective de l'hydroxyle primaire a été achevée depuis un siècle en utilisant le dioxyde d'azote, l'inconvénient de cette technique est la dégradation importante du polymère et l'oxydation non sélective qui nécessite une étape de réduction par le borohydrure de sodium. Saito et coll [155] ont réussi à oxyder l'hydroxyle primaire de la cellulose en utilisant le TEMPO (radical 2, 2, 6, 6-tetraméthylpiperidine-1-oxy) a été réalisé dans un système aqueux.

L'oxydation des hydroxyles secondaires (C-2 et C-3) génère quant à elle des cétones, et lorsqu'il y a ouverture de cycle, on forme des aldéhydes qui peuvent conduire à la formation d'acides carboxyliques [156]. El-Menchawy et coll [157] ont réussi à oxyder les groupes  $\alpha$ -glycol de la cellulose en utilisant le periodate de potassium pour obtenir un dialdéhyde-cellulose.

### ***II.B.6.2. L'éthérisation***

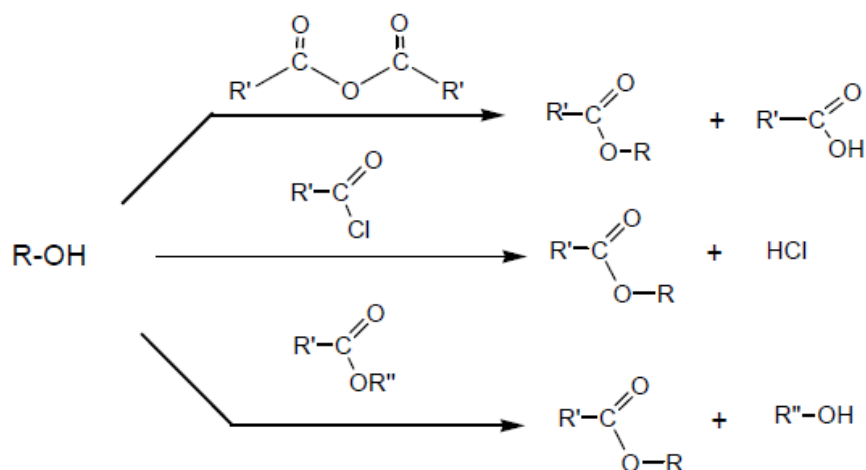
La cellulose éthérisée est obtenue par action des halogénures. Une des applications les plus connues est la carboxyméthylation de la cellulose réalisée par action d'acide monochloroacétique sur la cellulose en présence d'une base. Par exemple, la sciure de bois a été modifiée chimiquement par les groupes d'amidoxime, en la faisant réagir avec l'acrylonitrile par une réaction d'éthérisation afin d'ajouter les groupes cyanures à la structure de cellulose [158]

L'éthérisation est une méthode importante pour la production industrielle de dérivés de la cellulose. Depuis la première production de méthylcellulose au début du siècle dernier, les éthers de cellulose tels que la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose sont devenus l'un des dérivés de cellulose commerciaux les plus importants.

### ***II.B.6.3. L'estérisation***

L'estérisation est l'une des réactions les plus appliquées sur la cellulose. Les esters de cellulose sont obtenus le plus souvent par réaction avec des dérivés d'acides, des anhydrides d'acide et des chlorures d'acides (Fig. II.B.9). Plusieurs esters de cellulose ont été produits industriellement comme le formiate, le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose.

Une des caractéristiques les plus importantes des esters de cellulose est leur degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre de chaînes greffées sur une unité anhydroglucose. Il est donc compris entre 0 et 3. Il correspond à une valeur moyenne sur l'ensemble des unités anhydroglucoses du substrat.



**Figure II.B.9 :** Schéma de synthèse des esters de cellulose à partir de dérivés de cellulose.

### II.B.6.3.1. La nature des esters de cellulose

La cellulose peut être estérifiée par des agents organiques ou inorganiques. Les esters respectivement formés possèdent des propriétés différentes.

#### a. Les esters de cellulose inorganiques

Les esters de cellulose inorganiques sont obtenus par action d'un acide inorganique sur la cellulose. La réaction a alors lieu entre l'ion oxonium et les groupements hydroxyles de la cellulose. Cependant, les acides ont tendance aussi à détériorer la cellulose. Industriellement, le nitrate de cellulose a été largement exploité. Il est le résultat de la réaction de l'acide nitrique sur la cellulose en présence d'acide sulfurique et d'eau

Les esters de cellulose inorganiques sont importants historiquement. En effet, le nitrate de cellulose a donné naissance au premier plastique sous le nom de celluloïd. Il est aussi connu en tant qu'explosif sous le nom de nitrocellulose (remplaçant de la poudre noire), entre dans la composition des vernis, et est utilisé par les illusionnistes pour distraire des effets pyrotechniques (papier flash) [159].

### *b. Les esters de cellulose organiques*

Les esters de cellulose organiques sont largement plus exploités industriellement que les esters inorganiques. En revanche, la production se limite aux esters à courte chaîne (de C2 à C4). L'acétate de cellulose est l'ester le plus largement produit dans le monde. Il est présent dans les filtres à cigarette, les textiles, les plastiques... [160,161]. Sa facilité d'obtention est en grande partie responsable de sa forte industrialisation. Des conditions de réaction douces permettent d'obtenir l'acétate de cellulose à partir de l'anhydride acétique sous catalyse acide. L'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique diminue le rendement de la réaction.

#### *II.B.6.3.2. Réaction en phase homogène et hétérogène sur la cellulose*

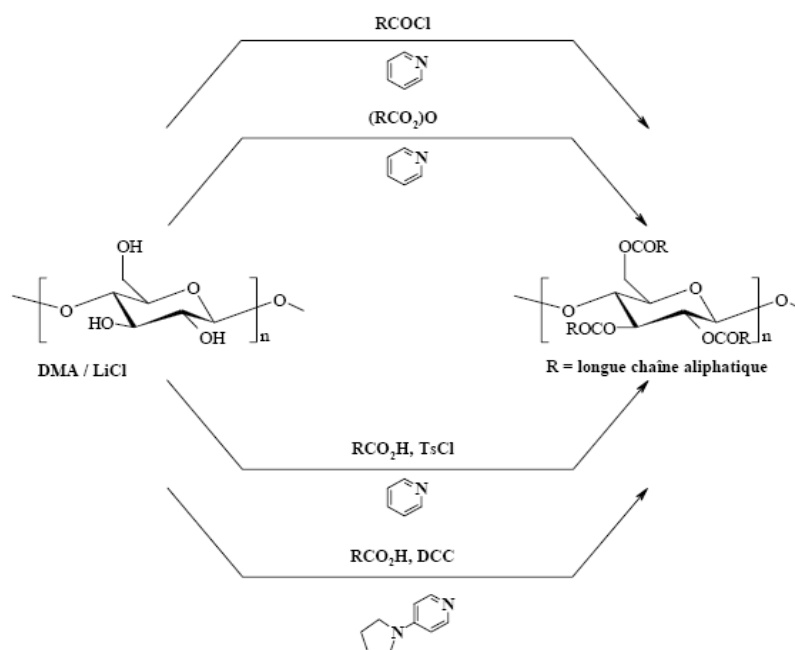
L'estérification de la cellulose avec des composés à longues chaînes est plus difficile que la synthèse de l'acétate de cellulose car pour des raisons de polarité et d'encombrements stériques, ces éléments ne sont pas très réactifs vis à vis de la cellulose. Alors que les esters de cellulose ayant des chaînes de moins de 4 carbones peuvent être produits par réaction hétérogène en utilisant des anhydrides d'acide et de l'acide sulfurique comme catalyseur, la synthèse d'esters de plus longues chaînes a nécessité d'autres méthodes qui peuvent être classifiées suivant deux grandes catégories : les réactions hétérogènes et les réactions en solution (homogène).

#### *a. Estérification en phase homogène de la cellulose*

Les procédés et méthodes de modifications des polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion est difficilement observable car elle se décompose avant de fondre. Un des seuls moyens d'observer sa fusion est de la soumettre au faisceau d'un laser CO<sub>2</sub> [162,163]. Pour la modifier, il est donc souvent nécessaire de la dissoudre de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires si l'on souhaite augmenter la réactivité de la cellulose et permettre ainsi une modification de type homogène.

Le système de solvant le plus utilisé pour la dissolution de la cellulose composé de N,N-diméthylacétamide (DMAc) et de chlorure de lithium (LiCl) [164] a largement contribué à l'avancée des travaux dans la synthèse d'esters de cellulose à longues chaînes. L'utilisation de ce système avec des chlorures d'acides ou des anhydrides a permis de pratiquer des réactions d'estérifications en phase homogène avec un excellent contrôle du DS (sans avoir

recours à des étapes de post-hydrolyse) et une distribution uniforme des groupes fonctionnels le long des chaînes de cellulose. Cependant, la différence entre des éléments très polaires comme la cellulose, le LiCl, le DMAc et les réactifs qui présentent une longue chaîne non-polaire (anhydride, acide gras) a nécessité le développement de différentes stratégies afin de combiner de façon efficace des composés de polarité si différente (Fig. II.B.10).



**Figure II.B.10:** Synthèse en phase homogène d'esters de cellulose à longues chaînes [165].

La plus simple des méthodes pour pallier à ce problème a été développée par Edgar et Bogan [166] qui ont utilisé des chlorures d'acides dans ce système de solvant avec de la pyridine comme agent de piégeage de l'acide. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite dans un premier temps de synthétiser le chlorure d'acide. Cette méthode a également pu être utilisée avec des anhydrides [167].

Le système LiCl/DMAc a permis la synthèse d'une grande gamme d'esters très variés et ainsi des études sur les propriétés de ces esters ont pu être menées. Cependant, la difficulté de recyclage du sel de lithium est un frein majeur à tout développement industriel de cette méthode de synthèse.

Des études menées sur l'estérification en phase homogène ont montré que le groupement hydroxyle primaire (en position 6) est estérifié préférentiellement, les hydroxyles en position 2 puis 3 sont ensuite substitués [168].


### *b. Estérification en phase hétérogène de la cellulose*

Parallèlement au développement de l'estérification en phase homogène, les synthèses en phase hétérogène ont été le sujet de nombreuses études au cours des dernières années. Elles sont en effet, pour l'instant les seules qui puissent être exploitées de façon industrielle. Récemment, Edgar et Bogan [166] ont décrit un procédé hétérogène pour la synthèse d'esters de cellulose dans lequel la cellulose réagit avec des anhydrides dans un ou plusieurs diluants de la classe des amides ou des urées en utilisant un catalyseur à base de titane. Cette méthode permet d'obtenir des esters partiellement substitués, présentant des propriétés thermoplastiques et donc susceptibles d'être mise en œuvre.

Vaca-Garcia et Borredon [169] ont également développé une méthode hétérogène qui consiste à faire réagir la cellulose avec des acides carboxyliques en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur. Il évite des ruptures de chaînes trop importantes de la cellulose en ajoutant de l'anhydride acétique comme co-réactif avec un DS maximum.

L'estérification de la cellulose par des chlorures d'acide peut également être réalisée sur de la cellulose en suspension dans de la pyridine ou du DMF en utilisant des chlorures d'acides sulfoniques comme agent d'activation [170]. La méthode classique qui consiste à préparer des esters de cellulose avec le polymère en suspension dans la pyridine et des chlorures d'acides reste largement utilisée encore aujourd'hui [171]. Elle se révèle très intéressante pour synthétiser des matériaux celluloses avec des groupements fonctionnels spécifiques comme par exemple, des produits contenant des fonctions photosensibles [172].

Plus récemment, des esters de cellulose à longues chaînes ont été obtenus par réaction d'acides gras sans utilisation de solvant de la cellulose mais avec utilisation de sels d'acide gras comme catalyseurs. L'avantage de l'utilisation des sels est qu'ils permettent de préparer une émulsion avant la réaction ce qui favorise l'imprégnation des fibres de cellulose et évite les prétraitements par échange de solvant [173].



*CHAPITRE III*

*MATERIELS ET METHODES*



## CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES

### III.1. Les produits de départ

#### a. *La Cellulose*

La cellulose utilisée au cours de ce travail a été fournie par la SORASUCRE, entreprise local de raffinage du sucre. Ce matériau est utilisé comme adjuvant de filtration dans le processus de raffinage du sucre roux.

#### b. *Les produits chimiques*

Tous les autres produits chimiques étaient de qualité réactive analytique et ont été utilisés sans autre purification.

### III.2. Les produits pharmaceutiques étudiés (Polluants d'origine pharmaceutique)

Parmi ces polluants médicamenteux il y a deux composés pharmaceutiques ont été choisis pour cette étude en raison de leur large utilisation [9]. Ces composés reportés dans les tableaux III.1 et III.2, englobent un antalgique (le paracétamol (**PCT**)) et un anti-inflammatoires non stéroïdiens (l'acide niflumique (**ANF**)). Ils ont été aimablement fournis par le groupe pharmaceutique Saïdal (Oran, Algérie).

#### III.2.1. *Le paracétamol*

##### a. *Définition*

Le paracétamol aussi appelé acétaminophène découvert il y a plus d'un siècle, il est entièrement synthétique [174], sa formule brute est  $C_8H_9NO_2$ . Dans les conditions ordinaires, le paracétamol est une poudre blanche avec un léger goût.

C'est un analgésique le plus couramment utilisé au monde [175,176] pour le soulagement de la fièvre, des maux de tête et de certaines douleurs mineures [44,177] sans doute du fait de sa parfaite tolérance aux doses thérapeutiques. La totalité de son mécanisme d'action n'est pas complètement élucidé, mais il s'agirait d'une action principalement centrale [179].

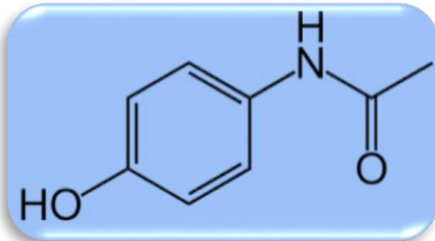
Il semble inhiber la cyclo-oxygénase (Cox) au niveau du système nerveux central sans action périphérique, raison pour laquelle il est dénué d'effets anti-inflammatoires [180].

Le paracétamol dispose d'une activité antipyrétique, tout comme les salicylés sans avoir d'activité anti-inflammatoire, ni de toxicité sur la muqueuse gastroduodénale. Malgré l'ancienneté de cette molécule, il demeure encore certaines incertitudes concernant son mode d'action.

### *b. Structure et propriétés physico-chimiques*

Les principales caractéristiques physico-chimiques du paracétamol sont regroupées dans le tableau III.1

**Tableau III.1** : Les caractéristiques physicochimiques du paracétamol.

Composé pharmaceutique étudié	Structure chimique
<p><b>Nom UICPA</b> : <i>N</i>-(4-hydroxyphényl) acétamide            Classe thérapeutique / Famille : Antalgique / Antipyrétique  <b>Formule brute</b> : C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>  <b>Masse molaire</b> : 151,1626 ± 0,078 g mol<sup>-1</sup>  <b>pKa</b> : 9,5  <b>Apparence</b> : Poudre blanche  <b>Température de fusion</b> : 169 à 170 °C  <b>Solubilité</b> : 14 g L<sup>-1</sup> dans l'eau à 20 °C  <b>λ<sub>max</sub> (nm)</b> : 243  <b>Taille moléculaire (nm) (longueur x hauteur x largeur)</b> : 1,16 x 0,7 x 0,41</p>	 <p>La structure chimique du paracétamol est représentée dans un cadre bleu arrondi. Elle montre un noyau benzénique avec un groupe hydroxyle (-OH) en position para. À l'opposé du noyau, un groupe amide est attaché, consistant en un atome d'azote lié à un atome d'hydrogène et à un groupe acétyle (-C(=O)CH<sub>3</sub>).</p>

### *c. Utilisation du paracétamol*

Le paracétamol est le principe actif de nombreuses spécialités médicamenteuses de la classe des antalgiques. Il est indiqué dans le traitement symptomatique de la fièvre et des douleurs d'intensité faible à modérée, seul ou en association à d'autres analgésiques. Le paracétamol est le médicament le plus prescrit au monde. En 1998, sa consommation a été estimée à 2294 tonnes par an [181].

Aux doses thérapeutiques, 90 à 100 % du paracétamol sont retrouvés dans les urines sous forme conjuguée avec l'acide glucuronique (60%), sulfurique (35%) ou la cystéine (3%). Toutefois, des surdosages de paracétamol peuvent être mortels. En effet, à de fortes doses, le foie oxyde le paracétamol en N-acetyl-p-benzoquinone imine (NAPQI), un métabolite toxique qui entraîne une nécrose hépatique. Le NAPQI est instable et a tendance à s'hydrolyser en milieu aqueux pour former un composé aussi toxique le 1,4-benzoquinone [182].

#### *d. Présence du paracétamol dans l'environnement*

Dans une étude conduite par Ternes et al [82] en Allemagne, le paracétamol a été détecté à des concentrations allant jusqu'à  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  dans les effluents des stations d'épuration. Kolpin et al [1] ont détecté le paracétamol dans 24 % des échantillons d'analyses pour 139 cours d'eau différents aux Etats Unis. Les concentrations retrouvées étaient de l'ordre de  $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$  avec des concentrations maximales de  $9,97 \mu\text{g L}^{-1}$ . Les domaines de concentration généralement retrouvés dans les effluents hospitaliers, les eaux usées traitées et les eaux de surface pour le paracétamol sont respectivement de l'ordre de  $0,5$  à  $29 \mu\text{g L}^{-1}$  [183],  $0,032$  à  $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$  [184] et  $4$  à  $73 \text{ng L}^{-1}$  [185].

#### *e. Toxicité du paracétamol*

De nombreuses études toxicologiques du paracétamol sur différents taxons (algues, poissons, bactéries...) ont été effectuées à ce jour [51,176]. Par exemple Henschel et al [186] ont déterminé une EC50 (Concentration Efficace à 50 %) de  $650 \text{mg L}^{-1}$  sur *Vibrio fischeri* après 30 minutes de contact avec les bactéries. Selon Santos et al [51], l'espèce la plus sensible serait *Daphnia magna* pour laquelle des valeurs d'EC50 de l'ordre de  $30$  à  $50 \text{mg L}^{-1}$  ont été rapportées. Pour ce composé une valeur de PNEC (predicted no-effect concentration) de  $9,2 \mu\text{g L}^{-1}$  a été estimée [51].

### **III.2.2. L'acide niflumique**

#### *a. Définition*

L'acide niflumique est l'acide 2-[[3-(trifluorométhyl) phényl] amino]-3-pyridine carboxylique, sa formule brute est  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . Il se présente sous la forme poudre cristalline, de couleur jaune pâle et de saveur acide. Selon la classification biopharmaceutique Schème, cette molécule peut être considérée comme un composé de classe II, c.-à-d. un composé insoluble dans l'eau, lipophile et hautement perméable. C'est un composé

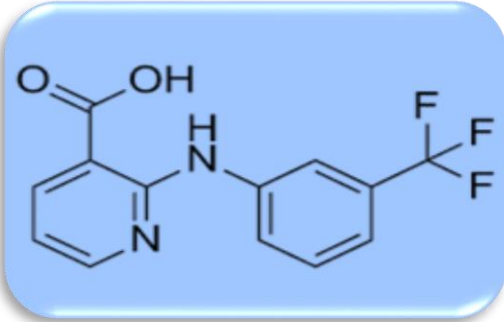
amphotère, il possède le double caractère d'acide faible et de base faible ( $pK_{a1} = 2.1$  et  $pK_{a2} = 5$ ), avec prédominance du premier. Son degré de dissociation, et par là-même ses caractères de solubilité, varient donc en fonction du pH du milieu où il se trouve. Il a un goût désagréable, et provoque une irritation gastrique [187].

L'acide niflumique est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) d'une grande importance et présente une haute efficacité thérapeutique vis-à-vis de certaines maladies. Ils sont prescrits dans des syndromes aigus, affections chroniques et rhumatismales. Ils sont connus par leurs propriétés analgésiques, anti-inflammatoires, antipyrétiques, cardioprotecteurs...etc [188].

### *b. Structure et propriétés physico-chimiques*

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'acide niflumique sont regroupées dans le tableau III.2

**Tableau III.2 :** Les caractéristiques physicochimiques de l'acide niflumique.

Composé pharmaceutique étudié	Structure chimique
<p><b>Nom UICPA :</b> 2 - {[3- (trifluorométhyl) phényl] amino} acide nicotinique</p> <p><b>Classe thérapeutique / Famille :</b> Analgésique et Anti-inflammatoire / Anti-inflammatoires non stéroïdiens</p> <p><b>Formule brute :</b> <math>C_{13}H_9F_3N_2O_2</math></p> <p><b>Masse molaire :</b> <math>282,218 \text{ g mol}^{-1}</math></p> <p><b>pKa :</b> 2,26 ; 4,44</p> <p><b>Apparence :</b> Poudre cristalline, jaune pâle</p> <p><b>Température de fusion :</b> <math>203^\circ\text{C}</math></p> <p><b>Solubilité :</b> insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol</p> <p><b><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm) :</b> 254</p> <p><b>Taille moléculaire (nm) (longueur x hauteur x</b></p>	 <p>La structure chimique de l'acide niflumique est représentée dans un cadre bleu arrondi. Elle consiste en un noyau pyridine à 2 positions substituées. À la position 2, il y a un groupe amide (-NH-) lié à un noyau benzénique. À la position 3 du noyau benzénique, il y a un groupe trifluorométhyle (-CF<sub>3</sub>). À la position 2 du noyau pyridine, il y a un groupe carboxyle (-COOH).</p>

<b>largeur)</b> : 1,32 x 0,94 x 0,5	
-------------------------------------	--

### *c. Utilisation de l'acide niflumique*

La molécule de l'acide niflumique possède des bonnes propriétés pharmacocinétiques, une absorption et distribution rapide suivi d'un métabolisme important [10].

Il a été constaté qu'une inflammation cérébrale de bas niveau conduit à la maladie d'Alzheimer, ce qui implique que la consommation d'**AINS** favorise la prévention contre cette maladie [189]. Ces médicaments peuvent être administrés par voie cutanée ou systémique dans le traitement de diverses maladies rhumatismales, y compris la polyarthrite rhumatoïde, ainsi que pour l'arthrose, les lombalgies et certaines maladies articulaires.

### *d. Présence de l'acide niflumique dans l'environnement*

En ce qui concerne les données disponibles, plusieurs études ont déjà été conduites. Les résultats de trois campagnes menées en 2012 par l'**ONEMA** dans les eaux de surface (lacs et cours d'eau) sur le territoire français ont montré la présence de 26 composés médicamenteux sur les 82 substances recherchées. Dix-sept d'entre eux ont pu être quantifiés et sont présents à des concentrations de l'ordre du ng ( $10^{-9}$  g) au µg ( $10^{-6}$  g) par litre. Certaines substances sont retrouvées très fréquemment : la carbamazépine (antiépileptique), l'acide niflumique (anti-inflammatoire et antidouleur) et l'oxazepam (anxiolytique) [190].

### *e. Toxicité de l'acide niflumique*

Un nombre incontestable de travaux de recherche ont été réalisés pour résoudre le problème des effets secondaires de L'acide niflumique tels que des troubles du système nerveux central, des troubles gastro-intestinaux, des réactions d'hypersensibilité, des troubles rénaux, des troubles hépatiques, des réactions cutanées, et la manière d'y remédier est l'amélioration de son potentiel pharmacologique en modifiant ses propriétés et en variant les méthodes et les procédés de formulation [188].

Lervolino et al. [187], ont fait une étude dans le but de réduire la toxicité gastrique de l'acide niflumique en l'associant à la cyclodextrine, cette molécule qui a fait l'objet d'une étude très large en l'associant à des anti-inflammatoires et qui a prouvé son rôle important dans l'augmentation de la tolérance gastrique [191].

### III.3. Méthodes de caractérisation

#### III.3.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes la plus simple et la plus rapide pour obtenir des informations sur la structure moléculaire à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules.

C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatiques.

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été collectés en utilisant un spectromètre IR à transformée de Fourier Nicolet Avatar 330, sur des échantillons conditionnés en pastille KBr dans l'intervalle de nombre d'onde 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### III.3.2. Spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$

La Résonance Magnétique Nucléaire du carbone s'avère être une méthode d'analyse très intéressante car elle permet d'obtenir des résultats précis sur les différents types de carbones présent dans un substrat. En effet le spectre de carbone donne des indications sur les proportions de carbone aromatiques, aliphatiques.

Ce type de spectroscopie représente l'approche expérimentale la plus puissante pour collecter directement des informations sur les structures et les conformations des squelettes carbonés des substances organiques. La RMN possède la particularité de sonder l'environnement local d'un noyau choisi à travers la caractérisation des interactions influençant la relaxation. Grâce aux mouvements browniens des molécules, les interactions dans les liquides se réduisent principalement au couplage scalaire de sorte qu'un spectre RMN liquide est généralement composé de pics extrêmement fins et, par conséquent il est possible de distinguer les différents groupes d'atomes au sein de la molécule. Cependant, la RMN des solides n'en est pas encore à ce niveau de haute résolution. En effet, la rigidité du réseau cristallin accentue fortement l'influence sur la relaxation d'interactions d'origines diverses. Ainsi le caractère anisotrope des interactions génère des élargissements de raies de résonance.

La technique la plus souvent utilisée pour éliminer, ou tout au moins réduire ces élargissements consiste à mettre l'échantillon en rotation à l'angle magique (angle de  $54,7^\circ$  par rapport au champ magnétique statique). Dans le cas du  $^{13}\text{C}$  (spin  $1/2$ ), les contributions des couplages scalaires et dipolaires sont noyées dans l'élargissement dû à l'anisotropie de

déplacement chimique. L'observation des atomes de carbone est rendue possible grâce à la technique de polarisation croisée (CPMAS) qui consiste à transférer l'aimantation d'un noyau abondant tel que  $^1\text{H}$  vers le noyau peu abondant tel que  $^{13}\text{C}$

Les analyses de RMN  $^{13}\text{C}$  ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Digital Avance 300 (Digital NMR Avance) avec une sonde solide CP/MAS dans des godets en  $\text{ZrO}_2$  de diamètre 7 mm. La rotation de l'échantillon (200 mg environ) était de 4300 Hz, avec un temps de contact de 1 ms, le nombre de scans était de 18000 sur une nuit. L'analyse a été effectuée à température ambiante.

### ***III.3.3. Microscopie Electronique à Balayage***

Par microscopie à balayage (MEB), nous avons pu observer la surface externe et évaluer la composition chimique majoritaire de notre matériau synthétisé.

La morphologie du polymère réticulé a été examinée à fort grossissement en utilisant un SEM HITACHI S 4800.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électron issu d'un filament de tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Lorsque le faisceau d'électron bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétro diffusés ; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X qui permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon.

### ***III.3.4. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)***

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, temps et température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut

souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

La stabilité thermique des échantillons a été réalisée en utilisant TGA sur un analyseur thermique simultané NETZSCHSTA 409 PC / PG à une vitesse de chauffage de 10 ° C /min sous atmosphère d'azote.

### ***III.3.5. Analyse élémentaire***

La technologie d'analyse élémentaire est largement utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'une substance inconnue. Elle peut être à la fois qualitative (détermination des éléments présents) et quantitative (détermination de la quantité de chaque élément présent). L'analyse élémentaire fait souvent référence à l'analyse CHNX : la détermination des fractions massiques de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'hétéroatomes (X) (halogènes, soufre).

### ***III.3.6. Analyse par BET***

L'adsorption de gaz sur des solides peut être utilisée pour déterminer la surface accessible du matériau solide. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77 K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. À ce stade, la surface spécifique peut être déterminée à l'aide d'un modèle développé par Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET). Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2010.

### ***III.3.7. Spectroscopie UV-visible***

L'appareil utilisé pour mesurer les densités optiques est un spectrophotomètre à un seul faisceau JASCO Université de Mostaganem. La mesure de la concentration est déduite par interpolation sur les courbes d'étalonnages tracées dans les coordonnées absorbance en fonction de la concentration.

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant est obtenue à partir d'un balayage du spectre des produits pharmaceutiques dans le domaine uv-visible.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la loi de Beer-Lambert.

### ***III.3.8. Détermination du pH de charge zéro : $pH_{pzc}$***

Le pH correspondant au point de la charge nulle est déterminé par la méthode de dérive du pH selon la procédure décrite par Bakatula et al [192].

Dans une série d'erenmeyers, chacun contenant 50 ml d'une solution de NaCl  $5 \cdot 10^{-3}$  M à des pH ajustés entre 2 et 10 avec des solutions de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium, on introduit 50 mg de matériau dans chaque erlenmeyer. Après 24 heures d'agitation on mesure le pH final. Le pH correspondant au point de la charge nulle est déterminé à partir du tracé des données expérimentales.

La surface de l'adsorbant est neutre lorsque le  $pH=pH_{pzc}$ . Elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au  $pH_{pzc}$  et devient positivement chargée dès que le pH est inférieur à celui du  $pH_{pzc}$  [193].

## **III.4. Matériels et méthodes**

### ***III.4.1. Etude d'élimination de paracétamol***

#### ***a. Préparation de la solution du PCT***

Une solution mère de **PCT** ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) a été préparée en dissolvant le médicament 100 mg de **PCT** dans 1 L de l'eau distillée sous une agitation de 24 heures, puis diluée aux concentrations requises.

#### ***b. Etablissement de la courbe d'étalonnage***

Les analyses des solutions de **PCT** sont effectuées par spectrophotomètre UV-visible au moyen d'un spectrophotomètre UV visible JASCO. La longueur d'onde utilisée pour le Paracétamol est de 243 nm, à cette valeur de  $\lambda_{(\max)}$  nous avons établi la courbe d'étalonnage dans un domaine de concentration compris entre 3 et  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

L'équation de la droite donnant la concentration de **PCT** en fonction de l'absorbance  $A$ , avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,999$  ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du **PCT**.

### *c. L'étude cinétique*

Les expériences ont été effectuées dans un domaine très restreint de conditions opératoires. Leur objectif est de vérifier le pouvoir d'élimination des produits préparés. La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint et au delà duquel le taux d'élimination n'évolue plus, et éventuellement de déterminer l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

A plusieurs aliquotes de 50 ml de solutions contenant une concentration initiale en composé pharmaceutique **PCT** de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  on ajoute une masse de 50 mg de matériau dans des bouteilles en verre bouchées de 200 ml équipées de barreaux d'agitation magnétiques. Toutes les études ont été menées à température ambiante sur une plaque d'agitation ajustée à une vitesse d'agitation de 100 tr / min pendant des durées variant de 10 à 60 minutes.

Les suspensions sont ensuite séparées par une filtration. Le filtrat contenant les concentrations résiduelles en **PCT**. Les concentrations de médicament ont été mesurées avec un spectrophotomètre UV-visible JASCO à 243 pour le **PCT**.

### *d. Isothermes d'adsorption*

Une série d'expériences d'adsorption ont été menées en préparant des solutions de composés pharmaceutiques dans de l'eau distillée à différentes concentrations initiales allant de 0 à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Une solution mère de **PCT** ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) a été préparée en dissolvant le médicament dans de l'eau distillée, puis diluée aux concentrations requises.

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de matériau dans 50 ml de solutions dont la concentration en médicament **PCT**. Pendant un temps de contact de 60 minutes puis filtrés est analyses.

### *f. Effet du pH*

L'étude de l'influence du pH a été réalisée avec une concentration de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de médicament **PCT** dans 50 ml de solution, et une quantité de 50 mg du matériau à une plage

de pH 1,2 à 10, avec un temps d'équilibre de 60 minutes. . La longueur d'onde d'absorption maximale du **PCT** a été déterminée comme étant égale à 243 nm. A cette longueur d'onde, les spectres de **PCT** se sont avérés ne pas varier dans la gamme de pH (1,2-10,0).

#### *g. L'étude de l'effet de la température*

L'effet de la température sur l'élimination de médicament a été étudié sur des suspensions de 50 mg de matériau dans 50 ml d'une solution de médicament **PCT** 30 mg L<sup>-1</sup> à trois températures constantes (25, 35 et 45 ° C). Ces suspensions sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 60 minutes, Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par filtration. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie.

### *III.4.2. Etude d'élimination de l'acide niflumique*

#### *a. Préparation de la solution du ANF*

L'acide niflumique peu soluble dans l'eau, alors une solution mère de **ANF** (100 mg L<sup>-1</sup>) a été préparée en dissolvant 100 mg de **ANF** dans une solution tampon sous agitation vigoureuse pour 4 à 6 heures pour assurer la dissolution complète du médicament, puis diluée avec cette solution aux concentrations requises.

#### *b. Préparation de la solution tampon*

Une solution tampon à pH 1,2 a été préparée en mélangeant 25 ml de chlorure de potassium 0,2 M avec 42,5 ml de 0,2 M d'acide chlorhydrique. Avant de compléter le volume à 200 ml, la valeur finale du pH a été ajustée.

#### *c. Etablissement de la courbe d'étalonnage*

Les analyses des solutions de **ANF** sont effectuées par spectrophotomètre UV-visible au moyen d'un spectrophotomètre UV visible JASCO. La longueur d'onde utilisée pour l'acide niflumique est de 254 nm, à cette valeur de  $\lambda_{(\max)}$  nous avons établi la courbe d'étalonnage dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg L<sup>-1</sup>.

L'équation de la droite donnant la concentration de **ANF** en fonction de l'absorbance A, avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,999$  ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du **ANF**.

#### *d. L'étude cinétique*

Les expériences ont été effectuées dans un domaine très restreint de conditions opératoires. Leur objectif est de vérifier le pouvoir d'élimination des produits préparés. La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint et au delà duquel le taux d'élimination n'évolue plus, et éventuellement de déterminer l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

A plusieurs aliquotes de 50 ml de solutions contenant une concentration initiale en composé pharmaceutique **ANF** de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  on ajoute une masse de 50 mg de matériau dans des bouteilles en verre bouchées de 200 ml équipées de barreaux d'agitation magnétiques. Toutes les études ont été menées à température ambiante sur une plaque d'agitation ajustée à une vitesse d'agitation de 100 tr / min pendant des durées variant de 10 à 60 minutes.

Les suspensions sont ensuite séparées par une filtration. Le filtrat contenant les concentrations résiduelles en **ANF**. Les concentrations de médicament ont été mesurées avec un spectrophotomètre UV-visible JASCO à 254 pour le **ANF**.

#### *e. Isothermes d'adsorption*

Alors pour le médicament **ANF** peu soluble dans l'eau, des solutions aqueuses de 10-100 mg/L ont été préparées en utilisant soit 0,1 M HCl (pH 1,2), solution tampon (pH 1,2) ou tampon phosphate (pH 6,8), sous agitation vigoureuse pour 4 à 6 heures pour assurer la dissolution complète du médicament. Une solution tampon à pH 1,2 a été préparée en mélangeant 25 ml de chlorure de potassium 0,2 M avec 42,5 ml de 0,2 M d'acide chlorhydrique. Avant de compléter le volume à 200 ml, la valeur finale du pH a été ajustée. Un tampon à pH 6 a été préparé en mélangeant 125 ml d'un phosphate dibasique de potassium (0,1 M) avec 14 ml d'hydroxyde de sodium (0,1 M), la valeur finale du pH a été ajustée avec HCl ou de l'hydroxyde de sodium selon les besoins.

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de matériau dans 50 ml de solutions dont la concentration en médicament **ANF**. Pendant un temps de contact de 60 minutes puis filtrés est analyses.


#### *f. Effet du pH*

L'étude de l'influence du pH a été réalisée avec une concentration de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de médicament **ANF** dans 50 ml de solution, et une quantité de 50 mg du matériau à une plage

de pH 1,2 à 10, avec un temps d'équilibre de 60 minutes. Alors que pour le ANF,  $\lambda_{\text{max}}$  est passé de 254 nm à pH 1,2 à 286 nm à pH 6,8.

**g. *L'étude de l'effet de la température***

L'effet de la température sur l'élimination de médicament a été étudié sur des suspensions de 50 mg de matériau dans 50 ml d'une solution de médicament  $30 \text{ mg L}^{-1}$  à trois températures constantes (25, 35 et 45 ° C). Ces suspensions sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 60 minutes, Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par filtration. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie.



*CHAPITRE IV*



*ELIMINATION DES PRODUITS  
PHARMACEUTIQUES PAR LA  
CELLULOSE ET SES DERIVES*



## CHAPITRE IV : ELIMINATION DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES PAR LA CELLULOSE ET SES DERIVES

### IV.1. Introduction

De nos jours, les produits pharmaceutiques sont devenus l'une des principales sources de pollution émergentes [194,195]. Au cours des dernières décennies, la prise de conscience des problèmes potentiels liés à la pollution de l'eau par des contaminants émergents a suscité un intérêt croissant en raison de leur impact sur la santé humaine et les écosystèmes [196]. Les substances d'origine pharmaceutique ne sont pas biodégradables et ne sont souvent pas complètement éliminées lors de l'utilisation des traitements conventionnels des eaux usées [197].

Parmi les technologies avancées de traitement de l'eau, celles basées sur l'adsorption se sont avérées capables d'éliminer les polluants. L'adsorption est incontestablement une excellente méthode de traitement des effluents aqueux dans les procédés industriels pour diverses fins de séparation et de purification. Le charbon actif représente l'adsorbant dominant pour la purification de l'eau à faible concentration en polluants et où différentes études expérimentales ont rapporté l'élimination des produits pharmaceutiques des solutions aqueuses [198-201]. Cependant, les inconvénients majeurs de l'utilisation des charbons actifs sont la faible faisabilité économique et la durée de vie courte, qui est souvent due à des capacités de régénération faibles et coûteuses.

Dans le cadre de la dépollution, les matières premières naturelles sont une source potentielle intéressante d'adsorbants à faible coût. Dans ce contexte, l'utilisation de matières premières naturelles largement disponibles comme adsorbants à faible coût est une stratégie intéressante pouvant permettre le traitement et le recyclage des déchets. La cellulose est l'une des alternatives potentielles car le matériau est abondant, renouvelable et biodégradable. Pour les applications de traitement des eaux usées, les matériaux cellulosiques présentent des avantages par rapport aux autres en raison de la présence de groupements hydroxyle de surface abondants. Néanmoins, la cellulose possède une faible capacité d'élimination en raison de la faible affinité des groupes hydroxyle envers les polluants. Par conséquent, la

modification chimique des groupements fonctionnels sur des matériaux celluloses est nécessaire pour améliorer leur capacité d'adsorption.

Le traitement alcalin par la soude ou la potasse est une méthode efficace pour introduire des sites d'adsorption sur les matériaux celluloses compte tenu de leurs abondants groupements hydroxyle de surface [202]. Au cours de ce travail, nous avons réalisé une première évaluation de la capacité de la cellulose dans son état brut, sans traitement préalable (**CNT**) à éliminer deux modèles d'anti-inflammatoires non stéroïdiens (**AINS**) en raison de leur large utilisation : le paracétamol (**PCT**) et l'acide niflumique (**ANF**). Sur la base des résultats préliminaires obtenus, nous nous sommes par la suite attachés à la modification chimique de la cellulose par des traitements avec de la soude et de la potasse de façon à créer davantage de sites d'adsorption sur la surface du matériau.

## **IV.2. Traitement alcalin**

### ***IV.2.1. Cellulose***

La cellulose utilisée dans ce travail a été gracieusement fournie par l'ex-Enasucré de Mostaganem. Le matériau est utilisé dans le processus de raffinage du sucre comme adjuvant de filtration. Il est sous forme de fibres présentant une coloration blanche. Avant utilisation, le matériau est abondamment lavé avec de l'eau distillée puis séché à l'étuve à une température de 80 °C jusqu'à obtenir un poids constant. Il est ensuite passé sur un tamis de 250 µm de diamètre. Le matériau est nommé **CNT** (cellulose non traitée).

### ***IV.2.2. Traitement de CNT par NaOH***

Dans un Erlenmeyer contenant 300 mL d'une solution de NaOH à 20% en poids sont ajoutés en une portion 15 g de **CNT**. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 4 heures soit à température ambiante (22 °C) soit à une température de 60 °C. Après filtration, les solides obtenus sont abondamment lavés à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Les étapes de lavage et de filtration ont été répétées plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un pH stable de 7.0. Les matériaux **CNa22** et **CNa60** obtenus sont lavés à l'acétone puis séchés à l'étuve pendant 24 heures à une température d'environ 80 °C et enfin passés sur un tamis de 250 µm de diamètre.

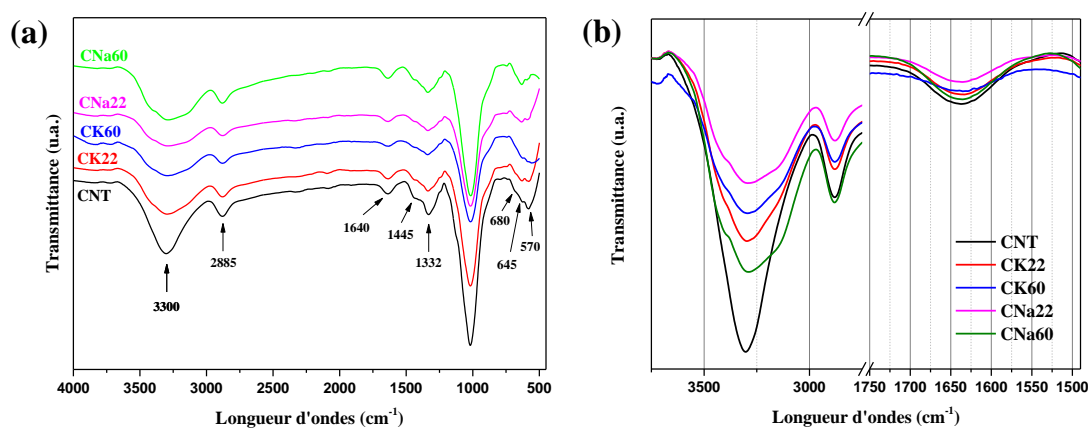
### IV.2.3. Traitement de CNT par KOH

Le traitement KOH à 20 % en poids a été adapté à 15 g de CNT, selon le même protocole expérimental décrit ci-dessus. Après séchage, les matériaux récupérés CK22 et CK60 sont passés sur un tamis de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre.

## IV.3. Caractérisation des matériaux préparés

### IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le matériau de départ présentait un spectre typique de cellulose I [203]. La figure IV.1 montre le spectre IRTF de la cellulose non traitée et ceux des matériaux traités par NaOH et KOH à différentes températures. Le spectre de CNT est caractérisé par une forte bande d'absorption centrée aux alentours de  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O–H des fonctions alcools. La bande aux environs de  $2885\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongations de la liaison C–H des groupements aliphatiques. Les bandes situées autour de  $1332\text{ cm}^{-1}$  représentent les vibrations de déformation dans le plan des fonctions O–H des groupes alcools. Les bandes de vibrations des liaisons C–O de ces mêmes groupes apparaissent entre  $950$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ . La bande peu intense à  $1640\text{ cm}^{-1}$  ainsi que les bandes larges situées à  $570$ ,  $645$  et  $680\text{ cm}^{-1}$  sont dues à de l'eau résiduelle dans la cellulose. La bande située autour de  $1445\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des déformations dans le plan des liaisons C–O–H [203,204].



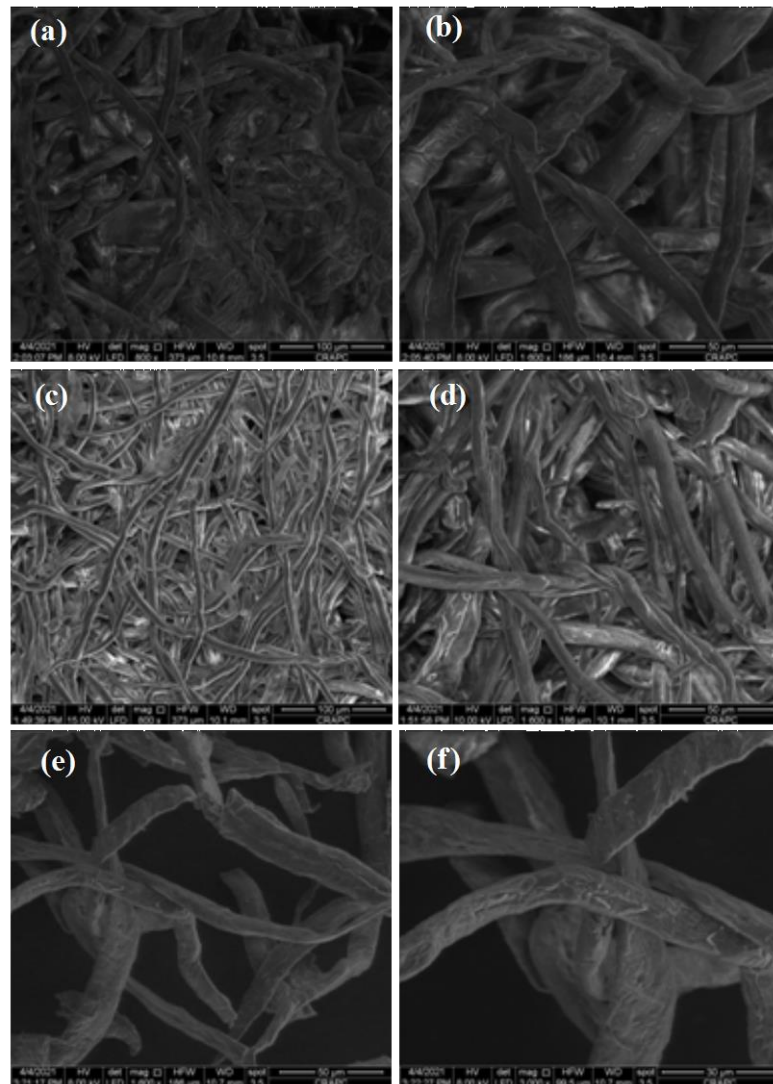
**Figure IV.1** : (a) Spectres IRTF de la cellulose avant et après traitement par NaOH et KOH à 22 et 60  $^{\circ}\text{C}$  ; (b) Etalement des spectres dans les régions  $4000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  et  $1750\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ .

L'utilisation de solutions alcalines engendre un gonflement des fibres de cellulose et conduit à la formation de complexes alcalins. De plus, ce traitement alcalin se traduit par une

conversion irréversible de la cellulose I de conformation cristalline parallèle en cellulose II, de conformation antiparallèle [205,206]. Par ailleurs, l'élévation de la température lors du traitement alcalin favorise davantage la conversion de la cellulose I en cellulose II, de conformation mettant en exergue un plus grand nombre de liaisons hydrogène [207,208]. Le traitement alcalin par la soude et la potasse se traduit sur les spectres par la modification de plusieurs bandes. La conversion de la cellulose (I) en cellulose (II) est clairement apparente par un décalage de la bande à  $3300\text{ cm}^{-1}$  vers  $3407\text{ cm}^{-1}$  et une diminution de l'intensité de cette bande caractéristique des fonctions hydroxyles (Fig. IV.1b). La conversion des groupements alcools en alcoolates ( $-\text{ONa}$  et  $-\text{OK}$ ) se manifeste également par la baisse d'intensité de la bande à  $1445\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des déformations dans le plan des liaisons C-O-H [204]. D'autre part, la diminution de la bande de faible intensité à  $1640\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la diminution de l'intensité des bandes situées dans la région comprise entre  $500$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  sont des signes attestant d'une diminution de la teneur en eau des fibrilles de la cellulose à l'issue du traitement alcalin.

#### ***IV.3.2. Effet du traitement alcalin sur la morphologie de la cellulose***

La figure IV.2 présente des images MEB de cellulose non traitée (a et b) et celles correspondant aux matériaux traités par NaOH et KOH à  $22\text{ °C}$  (c et d) et  $60\text{ °C}$  (e et f). La cellulose non traitée présente une structure compacte avec un enchevêtrement des fibres agglomérées et organisés en 3 dimensions (Fig. IV.2a, b).



**Figure IV.2:** Clichés MEB de CNT (a, b), CNa22 (c), CK22 (d), CNa60 (e) et CK60 (f).

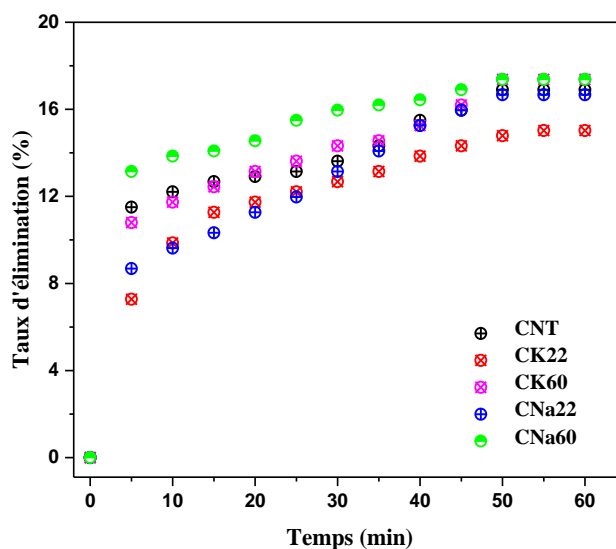
Les fibres de cellulose ont une forme relativement plate en forme de haricots. Les traitements à la soude et à la potasse conduisent globalement à un gonflement des fibres avec un lissage partiel de leur surface. D'autre part, il est montré sur la figure IV.2c, d que le traitement alcalin à 22 °C a fait gonfler la fibre et a transformé les fibres en forme de haricot en une forme plus ou moins ronde. Le traitement alcalin gonfle fortement la fibre de coton pour dérouler la structure torsadée de la fibre de coton. Cet effet est clairement visible pour les traitements NaOH et KOH à 60 °C (Fig. IV.2e, f) avec une courbure importante des fibres et une destruction partielle de la structure fibreuse. Généralement, l'hydrolyse alcaline de la cellulose conduit à une réduction du degré de polymérisation [209], et il se peut dans notre cas que l'impact soit plus important en menant le traitement à une température élevée.

#### IV.4. Etude de l'adsorption du paracétamol sur la cellulose et ses dérivés alcalins

##### IV.4.1. Cinétique d'adsorption du paracétamol

Nous avons étudié les cinétiques d'adsorption de la molécule de paracétamol sur la cellulose non traitée et sur ses dérivés alcalins issus des traitements par NaOH et KOH à des températures de 22 et 60 °C. Les modes opératoires d'étude des cinétiques d'adsorption du paracétamol sur les divers matériaux adsorbants sont décrits dans le chapitre III.

Les efficacités d'élimination du paracétamol en fonction du temps de contact est représentée sur la figure IV.3. Comme le montre la figure IV.3 des cinétiques de sorption de **CNT**, **CNa22**, **CNa60**, **CK22** et **CK60**, l'équilibre est atteint dans tous les cas après une heure de temps de contact. Pour les cinq matériaux utilisés, le taux de rétention de **PCT** croît avec l'augmentation du temps de contact en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 30 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de **PCT** retenues et celles désorbées. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 50 minutes de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. La rétention globale est comparable pour tous les matériaux adsorbants avec des rendements de l'ordre de 16.9, 15, 17.3, 16.6 et 17.4 % respectivement pour les matériaux adsorbants **CNT**, **CK22**, **CK60**, **CNa22** et **CNa60**. Les majeures parties du produit pharmaceutique transféré sur les adsorbants sont obtenues durant les 30 premières minutes avec des taux de rétention de l'ordre de 13.6, 12.6, 14.3, 13 et 16 % respectivement pour les matériaux **CNT**, **CK22**, **CK60**, **CNa22** et **CNa60**.



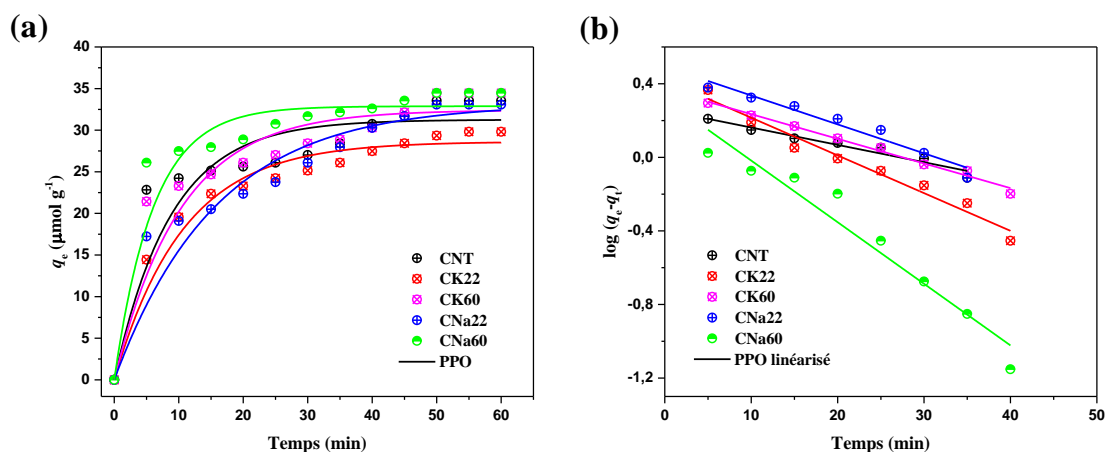
**Figure IV.3 :** Cinétiques d'adsorption du PCT sur les différents matériaux. Conditions expérimentales :  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH naturel} \approx 6.2$  ;  $[\text{PCT}]_0 = 30\text{ mg L}^{-1}$  ; volume de solution = 50 mL ; masse d'adsorbant = 50 mg ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.

Nous avons tenté de simuler les cinétiques d'adsorption par le modèle de pseudo-premier ordre [125], le modèle de pseudo-second ordre [126] et le modèle de diffusion intraparticulaire [127] et dont les équations cinétiques sont présentées dans le chapitre II (paragraphe II.A.8).

#### IV.4.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'évolution des quantités de paracétamol adsorbées sur les différents adsorbants celluloses fait apparaître des courbes de croissance similaires et très proches de celle du précurseur CNT (Fig. IV.4). Les paramètres de linéarisation ont été déterminés à partir du tracé de  $\log(q_e - q_t)$  vs.  $t$ . Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-premier ordre  $K_1$  et les coefficients de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2$ ) pour les cinq matériaux adsorbants utilisés sont consignés sur le tableau IV.1. Bien que les valeurs de  $R^2$  ajustés trouvées soient relativement bonnes (elles sont comprises entre 0,944 et 0,988), le calcul de  $q_e$  pour les cinq matériaux montre cependant que les quantités de PCT adsorbées  $q_{e, \text{cal}}$  sont considérablement faibles par rapport aux quantités expérimentales,  $q_{e, \text{exp}}$ . Ce constat nous mène à conclure que quelque soit le matériau utilisé, l'adsorption du PCT n'exprime pas un

processus de diffusion contrôlée car en aucun cas il n'obéit à l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.



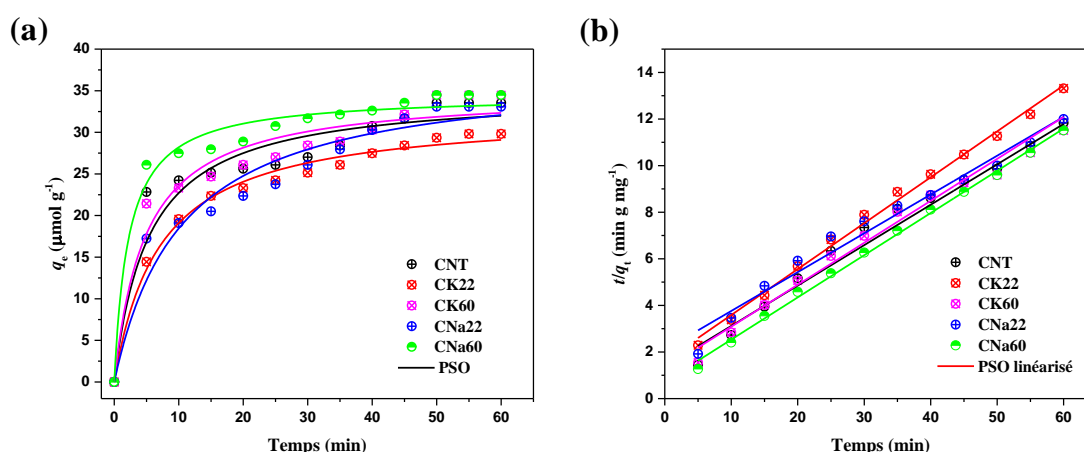
**Figure IV.4 :** (a) Simulation de la cinétique d'adsorption de PCT sur les différents matériaux par le modèle de pseudo-premier ordre et (b) Tracés linéaires du modèle de PPO.

**Tableau IV.1 :** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	$q_{e, \text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e, \text{cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	RMSE	$R_{aj}^2$
<b>CNT</b>	5.07	1.81	0.021	0.137	0.951
<b>CNa22</b>	5.00	3.11	0.036	0.031	0.955
<b>CNa60</b>	5.21	2.07	0.077	0.092	0.944
<b>CK22</b>	4.50	2.63	0.046	0.041	0.968
<b>CK60</b>	5.21	2.33	0.029	0.015	0.988

#### IV.4.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Au vu des courbes cinétiques, on peut conclure que la principale différence entre tous les cinq matériaux adsorbants est l'efficacité d'élimination des dérivés cellulosiques **CNa60** et **CK60** issus du traitement de la cellulose par respectivement NaOH et KOH à 60 °C, lesquelles sont nettement supérieures à celles des autres matériaux. La figure IV.5 b montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du **PCT**. Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-second ordre  $K_2$  et coefficients de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2$ ) pour les cinq matériaux mis en œuvre pour la rétention du paracétamol sont données sur le tableau IV.2.



**Figure IV.5 :** (a) Simulation de la cinétique d'adsorption de **PCT** sur les différents matériaux par le modèle de pseudo-second ordre et (b) Tracés linéaires du modèle de pseudo-second ordre.

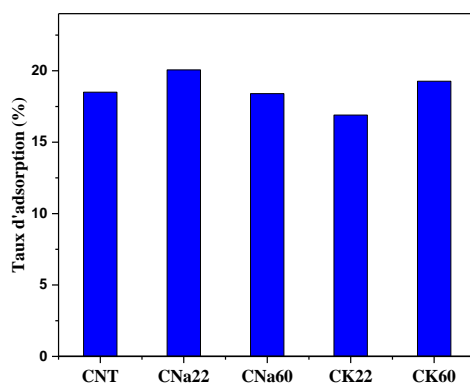
**Tableau IV.2 :** Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.

Paramètres	Adsorbant				
	CNT	CNa22	CNa60	CK22	CK60
$q_{e, \text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	5.07	5.00	5.21	4.50	5.21
$q_{e, \text{cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	5.55	6.02	5.52	5.07	5.78
$K_2$ ( $\text{g mg min}^{-1}$ )	0.055	0.016	0.084	0.028	0.038
$h$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	1.41	0.40	2.28	0.56	1.03
RMSE	0.425	0.463	0.168	0.230	0.393
$R_{aj}^2$	0.981	0.974	0.997	0.995	0.982

La validité du modèle cinétique a été examinée à partir des valeurs de  $R_{aj}^2$  indiquées dans le tableau IV.2. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients  $R^2$  ajustés étant supérieurs à 0.970 et sont bien meilleurs que ceux obtenus avec le modèle du pseudo-premier ordre. A l'exception de **CNa22**, les quantités fixées à l'équilibre  $q_e$  pour les autres matériaux sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Par ailleurs, l'analyse des valeurs de la vitesse d'adsorption initiale,  $h$ , (Tableau IV.2) met en exergue la rapidité du processus d'adsorption de **PCT** pour les matériaux traités par NaOH et KOH à 60 °C. Ceci pourrait être corrélé à la nature des groupements fonctionnels de surface de ces matériaux. Les fonctions alcoolates de surface

favoriseraient certainement la diffusion des molécules de paracétamol dans la structure poreuse des matériaux **CNa60** et **CK60**. Ce modèle suggère que l'adsorption est régie par une chimisorption car elle dépend du couple adsorbat-adsorbant et permet de décrire convenablement la fixation du paracétamol sur les matériaux cellulosiques utilisés.

Les efficacités d'élimination du paracétamol affichées sur la figure IV.6 révèlent que celles des matériaux traités par NaOH ou KOH que ce soit à 22 °C ou à 60 °C sont tout à fait similaires à celle obtenue avec la cellulose non traitée (**CNT**) et se situent entre 15% et 18%. L'adsorption à l'équilibre des matériaux cellulosiques pour **PCT**, ( $q_{e, cal}$ ) diminue selon l'ordre suivant : **CNa22** > **CK60** > **CNT**  $\approx$  **CNa60** > **CK22**.



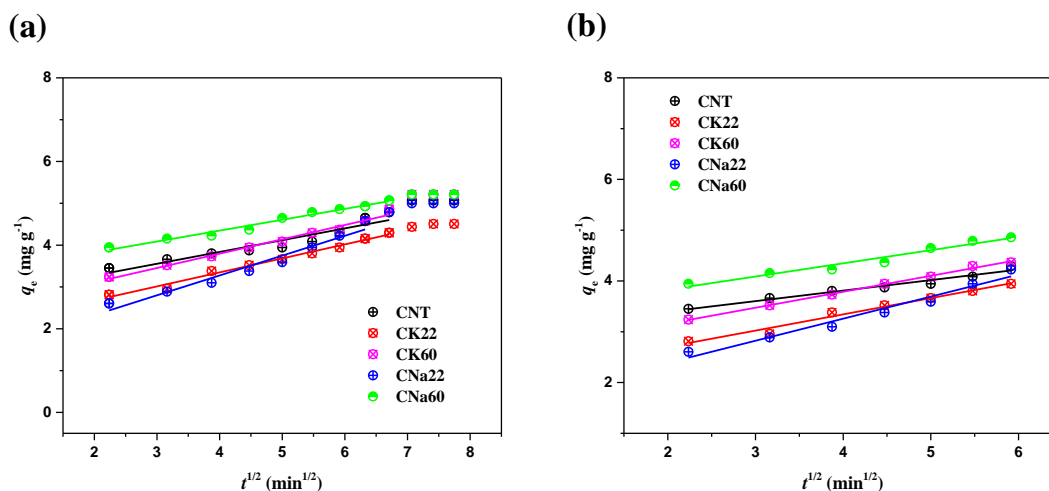
**Figure IV.6 :** Taux d'élimination du paracétamol par les matériaux cellulosiques adsorbants utilisés, calculés à partir du modèle de pseudo-second ordre selon l'équation :

Taux d'élimination (%) =  $\left[ \frac{C_0 - C_{e, cal}}{C_0} \right] \times 100$ . Conditions expérimentales : T= 22 °C ; pH naturel ; [PCT]<sub>0</sub> = 30 mg L<sup>-1</sup>; volume de solution = 50 ml; masse d'adsorbant = 50 mg ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.

#### IV.4.1.3. Processus de diffusion intra-particulaire

La figure IV.7a montre les diagrammes de diffusion intra-particulaire de l'adsorption de **PCT** sur matériaux cellulosiques, indiquant trois étapes zones pour chacun des adsorbants. L'analyse des tracés de la figure IV.7a fait ressortir l'absence de relation linéaire entre  $q_e$  et  $t^{1/2}$  sur l'ensemble des données expérimentales. Cependant, on remarque l'apparition de deux régions distinctes et il est aisé de constater que la première étape représente l'adsorption instantanée pour laquelle la régression est linéaire. Cette étape est attribuée à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption.

Néanmoins, les droites ne passent pas par l'origine, ce qui suggère que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme pouvant décrire le processus d'adsorption de la molécule de paracétamol. Enfin, la seconde zone représente l'étape finale d'équilibre où la diffusion intra-particulaire ralentit du fait de la saturation des sites de sorption.



**Figure IV.7 :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du paracétamol sur les matériaux cellulosiques adsorbants utilisés.

Par ailleurs, la figure IV.7b montre que dès les 5 premières minutes, la diffusion intra-particulaire représente une étape non négligeable dans le processus d'adsorption du **PCT**, en particulier sur les matériaux **CK22** et **CK60**. Ce temps de latence peut être expliqué par le déplacement des molécules de **PCT** vers la surface de l'adsorbant avant d'y arriver et s'arranger dans les pores des fibres cellulosiques. Bien que la réaction chimique de surface ayant lieu durant cette première étape soit bien décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre, l'étape la plus influente dans l'adsorption du paracétamol sur les matériaux cellulosiques demeure cependant le processus de diffusion intra-particulaire. Ce processus peut être considéré comme étant l'étape limitante qui contrôle le taux de transfert des molécules de paracétamol à chaque instant  $t$ .

**Tableau IV.3** : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

<b>Adsorbant</b>	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	RMSE	$R^2_{aj}$
<b>CNT</b>	0.207	2.98	0.047	0.963
<b>CK22</b>	0.319	2.06	0.092	0.979
<b>CK60</b>	0.314	2.53	0.062	0.997
<b>CNa22</b>	0.434	1.52	0.056	0.964
<b>CNa60</b>	0.259	3.31	0.020	0.961

Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  ajustés des tracés de cette zone, représentés dans le tableau IV.3, sont supérieures à 0.960 et confirment parfaitement la diffusion intra-particulaire. La pente de la droite caractérise pour chaque matériau la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$  et l'ordonnée à l'origine,  $C$ , représente l'épaisseur de la couche limite. Les valeurs de  $k_{id}$  correspondant aux matériaux **CNa22** (0.434), **CK22** (0.319), **CK60** (0.314) et **CNa60** (0.259) sont nettement plus élevées que celle du matériau **CNT** (0.207 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>). Cette différence peut être attribuée aux propriétés texturales spécifiques à chaque matériau, tels que la surface spécifique et la taille des pores (macropores et micropores) [210]. La même tendance est observée pour l'épaisseur de la couche limite,  $C$ , qui décroît selon la séquence : **CNa60** > **CNT** > **CK60** > **CK22** > **CNa22**, en accord avec la variation des propriétés texturales subie lors du traitement alcalin, telle que la distribution des tailles de pores et la surface spécifique propre à chaque matériau. L'accroissement de  $C$  reflète aussi l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique.

Ces résultats démontrent que la diffusion du paracétamol dans les pores des matériaux celluloses n'est pas l'unique mécanisme qui contrôle la cinétique de sorption. Par conséquent, il s'avère que d'autres mécanismes comme celui de la diffusion externe, pourraient contribuer au processus de sorption.

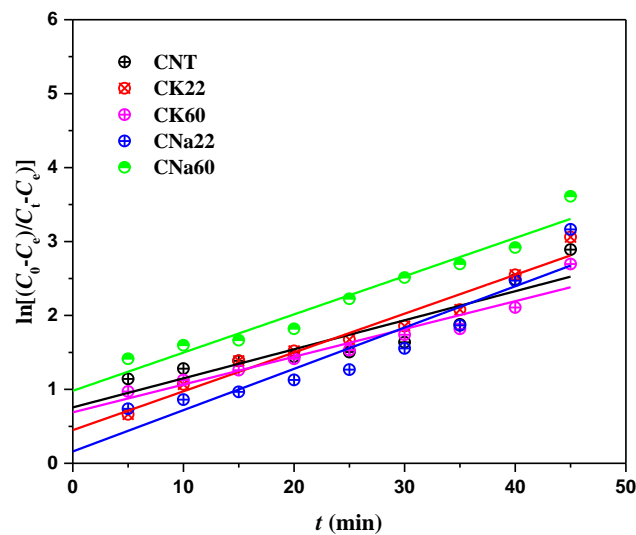
#### **IV.4.1.4. Processus de diffusion externe**

Nous avons également examiné l'applicabilité du modèle de diffusion externe [211], exprimé par l'expression :

$$\ln \left[ \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k_F \times t \quad (28)$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  représentent respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre du soluté en solution,  $t$  le temps et  $k_F$  le coefficient de transfert de masse à travers le film externe.

La figure IV.8 montre les tracés du modèle pour les cinq matériaux adsorbants où l'on peut constater que les droites ne passent pas par l'origine. Ce résultat nous mène à conclure que le processus de diffusion externe ne représente pas une étape déterminante lors du processus d'adsorption du paracétamol sur les matériaux cellulosiques étudiés.



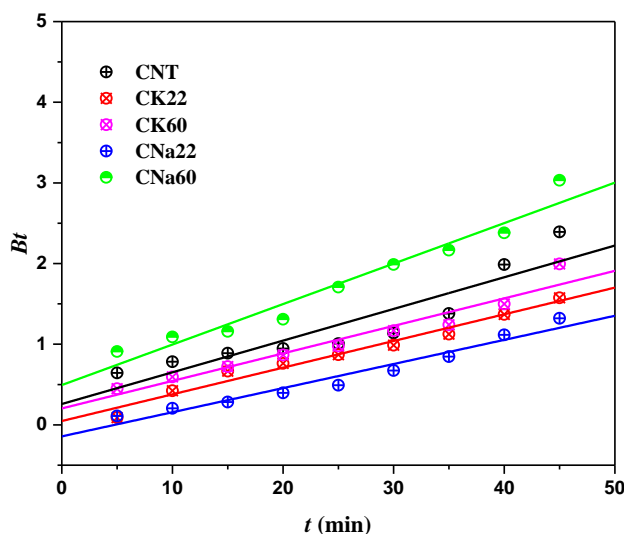
**Figure IV.8 :** Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de PCT sur les matériaux cellulosiques.

#### IV.4.1.5. Modèle de Boyd

Afin de prédire l'étape lente réelle impliquée dans le processus d'adsorption, les données expérimentales ont été analysées par le modèle de Boyd et al. [212] donné par l'expression suivante :

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (29)$$

Où  $F$  représente la fraction partielle à l'équilibre et est donné par la relation :  $F = q/q_e$



**Figure IV.9 :** Tracé de Boyd pour l'adsorption de PCT sur les matériaux cellulosiques.

Les valeurs de  $Bt$  calculées ont été tracées en fonction du temps et comme le montre la figure IV.9, les tracés linéaires ne passent pas par l'origine. Ceci indique que l'adsorption de **PCT** sur les matériaux cellulosiques est principalement régie par le transport de masse externe où la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant la vitesse. Ces résultats confirment également que la diffusion du paracétamol dans les pores des fibres cellulosiques n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption.

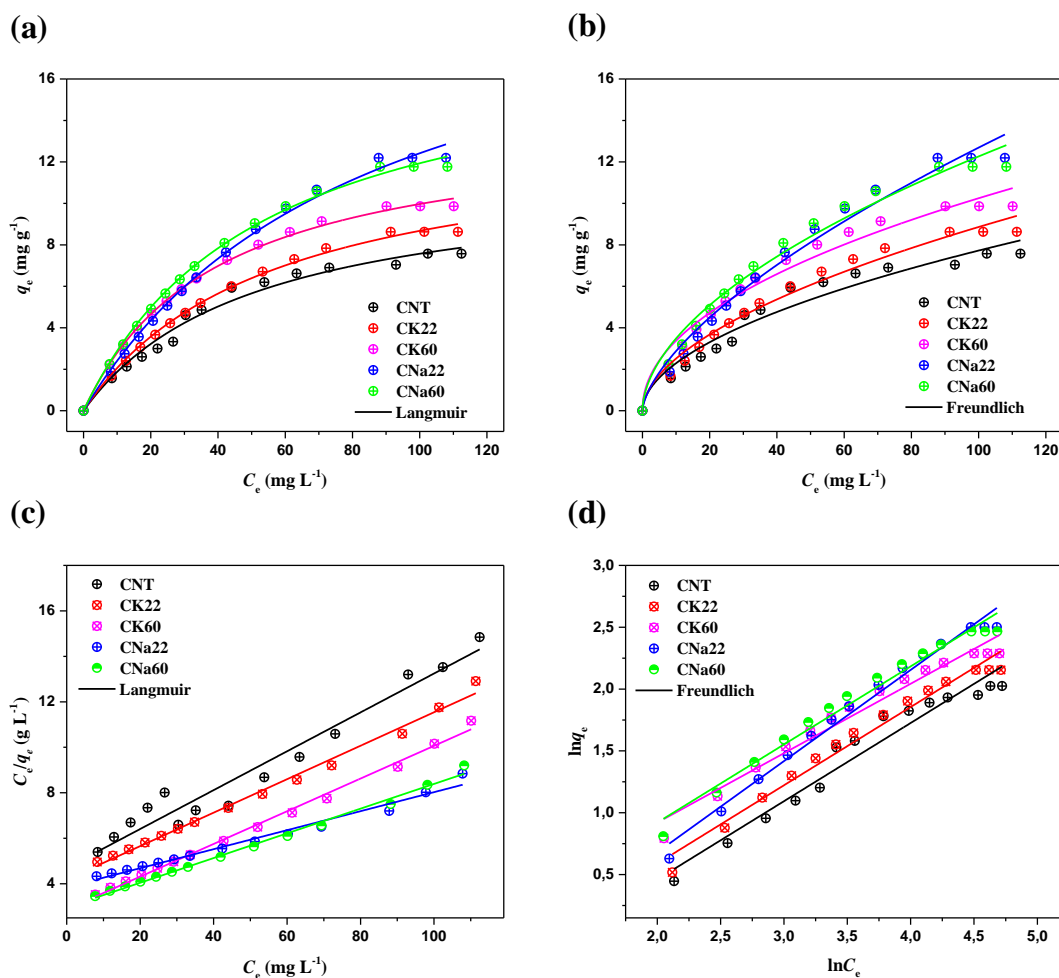
En conclusion, ces résultats ont démontré que lors du processus d'adsorption de **PCT** sur les matériaux cellulosiques, la cinétique s'est avérée suivre le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Enfin, l'évaluation de l'applicabilité du modèle de Boyd et de celui de la diffusion externe a mis en évidence la prépondérance du phénomène de diffusion dans les pores des fibres cellulosiques et a confirmé que l'adsorption du paracétamol sur la cellulose et sur ses dérivés alcalins, est principalement régie par la diffusion intra-particulaire.

#### IV.5. Isothermes d'adsorption du paracétamol

Les isothermes d'adsorption expérimentales du paracétamol ont été réalisées selon le mode opératoire décrit au paragraphe III.4.1 du chapitre III sur chacun des cinq matériaux adsorbants (**CNT**, **CK22**, **CK60**, **CNa22** et **CNa60**). Des solutions de concentration initiale  $C_0 = 10\text{--}100 \text{ mg l}^{-1}$  ont été agitées pendant 60 minutes dans des flacons fermés contenant 50 mg d'adsorbant. Les solutions ont ensuite été filtrées puis analysées.

Les isothermes d'adsorption sont reproduites en utilisant d'abord deux modèles à deux paramètres, à savoir ceux de Langmuir [111] et de Freundlich [112] par ajustement de leurs équations aux données expérimentales sous leurs formes non linéaire et linéaire. Les coefficients de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2$ ) et d'erreur-type (RMSE, pour Root Mean Square Error), ont été déterminés. Par la suite, nous avons également procédé à l'ajustement des données expérimentales par régression non linéaire des équations de modèles à trois paramètres dont ceux de Sips [115] et de Redlich-Peterson [116].

L'examen des isothermes d'adsorption du paracétamol sur les adsorbants utilisés (Fig. IV.10) révèle que les capacités d'adsorption à l'équilibre de la cellulose non traitée (CNT) et des matériaux issus du traitement alcalin sont sensiblement différentes. Cette disparité dans les profils des isothermes d'adsorption de PCT est certainement liée aux propriétés distinctes de chimie de surface spécifiques à chaque matériau adsorbant.



**Figure IV.10 :** Isothermes et leurs simulations par les modèles de Langmuir (a) et Freundlich (b) pour l'adsorption du **PCT** sur **CNT** et ses dérivés alcalins. Tracés linéaires des modèles de Langmuir (c) et Freundlich (d). Conditions expérimentales: ( $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $C_0 = 10\text{--}100\text{mg L}^{-1}$  ; masse d'adsorbant = 50 mg ;  $V = 50\text{ mL}$  ; pH naturel ( $\text{pH} \approx 6.2$ ) ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.).

D'après la figure IV.10, le traitement de la cellulose par NaOH et KOH a conduit globalement à une nette augmentation de la quantité adsorbée de paracétamol. Il est bien établi que la cellulose présente typiquement une faible capacité d'adsorption de polluants organiques et métaux lourds. Sa capacité d'adsorption est largement dépassée par celle du charbon actif ou de zéolites [213-216]. A titre d'exemple, Bezerra *et al* ont démontré que l'efficacité d'élimination d'un antihistaminique, la ranitidine est très favorable pour la cellulose traitée avec de l'acide phosphorique donnant lieu à un accroissement spectaculaire de près de 260% dans sa capacité d'adsorption par rapport à celle de la cellulose pure qui présentait une valeur maximale de seulement  $32.9\text{ mg g}^{-1}$  [217].

En effet, le traitement alcalin de la cellulose a permis d'aboutir à la création de groupes de surface oxygénés spécifiques, précisément des groupements alcoolates. Ce phénomène se traduit par un gonflement des fibres de cellulose par les hydrates de NaOH ou de KOH et conduit à la formation de complexes alcalins [205]. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont de l'ordre de 7.57, 8.62, 9.86, 12.19 et 11.76  $\text{mg g}^{-1}$  pour respectivement **CNT**, **CK22**, **CK60**, **CNa22** et **CNa60**. Ces résultats démontrent clairement que les matériaux sodés adsorbent des quantités de paracétamol supérieures par rapport à leurs homologues préparés par traitement à la potasse **CK22** et **CK60**, ces derniers qui à leur tour possèdent encore une meilleure capacité d'adsorption que celle de leur précurseur **CNT**.

Bien que l'allure des isothermes d'adsorption de **CNa60**, **CNa22** et dans une moindre mesure celle de **CK60** indique une adsorption légèrement favorable par rapport à celle de la cellulose non traitée (**CNT**), elles dénotent toutefois les faibles interactions de ces adsorbants avec les molécules de **PCT** à faible concentration. Ce constat peut probablement être attribué à l'effet de solvation qui conduit à la formation d'agrégats de molécules de **PCT** de dimensions moléculaires plus importantes et qui par conséquent, peut gêner leur accès aux pores des fibres cellulosiques.

#### IV.5.1. Modèles de Langmuir et Freundlich

La figure IV.10 présente les simulations selon le modèle de Langmuir (a) et celui de Freundlich (b) des isothermes d'adsorption de **PCT** sur les cinq matériaux cellulosiques à température ambiante et à pH naturel (le pH d'auto-équilibre des suspensions adsorbat-adsorbant est stable pour toutes concentrations de paracétamol et se situe autour de 6.2). Le tableau V.4 indique des coefficients de corrélation  $R^2$  ajustés supérieurs à 0.999 démontrant ainsi que les deux modèles illustrent fidèlement le processus d'adsorption de paracétamol sur les cinq matériaux cellulosiques. Néanmoins, si l'on compare plus précisément les valeurs des erreur-types (RMSE), on note que celles calculées à partir du modèle de Langmuir sont nettement inférieures que celles de Freundlich. En outre, les valeurs de  $n$  sont indiquent une adsorption défavorable. En conséquence, on peut conclure que le modèle d'adsorption pour les matériaux cellulosiques semble être plutôt celui de Langmuir pour le **PCT**.

**Tableau IV.4 :** Paramètres estimés par régression non-linéaire des modèles de Langmuir et de Freundlich des isothermes d'adsorption du paracétamol sur les différents matériaux cellulosiques.

	Adsorbant	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L 10^3$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_{aj}^2$	RMSE
Langmuir	CNT	11.43	19.61	0.999	0.330
	CK22	13.49	18.00	0.999	0.145
	CK60	13.94	25.05	0.999	0.143
	CNa22	23.06	11.66	0.999	0.257
	CNa60	18.32	18.69	0.999	0.186
	Adsorbant	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$n$	$R_{aj}^2$	RMSE
Freundlich	CNT	0.679	1.894	0.999	0.509
	CK22	0.713	1.828	0.999	0.372
	CK60	1.113	2.074	0.999	0.450
	CNa22	0.651	1.551	0.999	0.492
	CNa60	0.989	1.829	0.999	0.492

Les figures IV.10c et d montrent respectivement les tracés linéaires du modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Le tableau IV.5 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, déterminés à partir de la linéarisation des équations de ces deux

modèles. A l'exception du matériau **CNT**, les formes linéaires des isothermes de Langmuir et de Freundlich fournissent les lignes droites et s'avèrent linéaires sur la quasi totalité de l'éventail des concentrations étudiées, et les coefficients de corrélation ajustés sont extrêmement élevés ( $> 0.970$ ), comme le montre le tableau IV.5. La très faible représentativité du modèle de Freundlich est encore une fois démontrée par les valeurs de  $n$  supérieures à 1, indiquant une faible affinité des molécules de paracétamol pour les matériaux adsorbants selon ce modèle. En se basant sur les valeurs des coefficients  $R_{aj}^2$ , il apparaît que le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption pour les matériaux ayant subi le traitement alcalin. Les capacités d'adsorption du paracétamol déterminées par le modèle de Langmuir pour les différents matériaux cellulosiques sont généralement concordantes avec celles de l'équilibre correspondant aux plateaux des isothermes, et décroissent selon la séquence suivante : **CNa22** > **CNa60** > **CK60**  $\geq$  **CK22** > **CNT**. La différence dans les capacités d'adsorption de ces matériaux peut être attribuée à leurs différentes textures et fonctionnalités chimiques de surface. Les valeurs de  $q_m$  du modèle de Langmuir augmentent pour les matériaux obtenus par traitement alcalin et montrent que le traitement à la soude est meilleur que celui à la potasse. De plus, il s'avère que l'augmentation de la température lors du traitement de la cellulose par NaOH a un effet négatif sur les quantités maximales ( $q_m$ ) adsorbées de **PCT** alors que le traitement par KOH à 60 °C permet l'amélioration de  $q_m$ .

**Tableau IV.5** : Paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich.

		Adsorbant	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ 10 <sup>3</sup> (L mg <sup>-1</sup> )	$R_{aj}^2$	RMSE
<b>Langmuir</b>	<b>CNT</b>		11.70	18	0.956	0.607
	<b>CK22</b>		13.59	17	0.992	0.209
	<b>CK60</b>		13.91	25	0.996	0.149
	<b>CNa22</b>		23.92	10	0.979	0.189
	<b>CNa60</b>		18.41	18	0.993	0.139
		Adsorbant	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$n$	$R_{aj}^2$	RMSE
<b>Freundlich</b>	<b>CNT</b>		0.447	1.58	0.951	0.110
	<b>CK22</b>		1.960	1.58	0.973	0.077
	<b>CK60</b>		0.816	1.78	0.967	0.081
	<b>CNa22</b>		0.452	1.36	0.992	0.070

CNa60

0.710

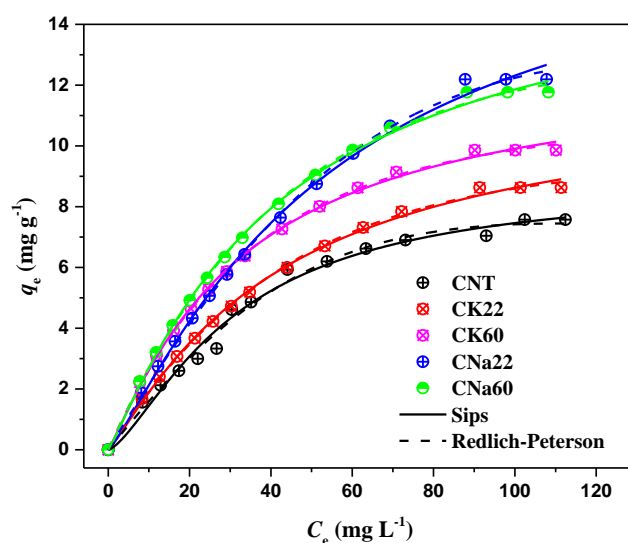
1.58

0.976

0.076

#### IV.5.2. Modèles de Sips et de Redlich-Peterson

Les données expérimentales ont été ajustées par le modèle isotherme de Sips (cf. Eq.7) qui tient compte des hétérogénéités de surface ( $n_s$ ) et du paramètre d'équilibre de sorption ( $K_s$ ) [115]. Nous avons opté pour ce modèle car il rend compte du comportement des isothermes de Langmuir ou de Freundlich, en fonction de l'amplitude des paramètres ajustables ( $q_m$ ,  $n_s$  et  $K_s$ ) [218]. La figure IV.11 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Sips. Les valeurs des paramètres de Sips, rapportées dans le (Tableau IV.6) montrent que le matériau **CNT** exhibe la plus grande affinité de liaison avec le paracétamol parmi les autres adsorbants. L'affinité de liaison relative ( $K_s$ ) entre les adsorbants et le **PCT** est la suivante : **CNT** > **CK60** > **CNa60** > **CK22** > **CNa22**. L'évolution de la quantité maximale adsorbée ( $q_m$ ) de **PCT** observée est corrélée à la présence de micropores de taille variable selon le mode de traitement alcalin appliqué à la cellulose. Les valeurs de  $n_s$  fournissent un indice sur l'hétérogénéité de surface de l'adsorbant. Ces valeurs indiquent que les propriétés d'adsorption de **PCT** sur les cinq matériaux cellulosiques s'écartent du comportement d'adsorption monocouche. Par conséquent, le processus de sorption de **PCT** pour tous les matériaux n'est pas de nature homogène selon les valeurs  $n_s$ .



**Figure IV.11** : Isothermes d'adsorption du **PCT** sur les matériaux cellulosiques et leurs simulations par le modèle de Sips (—) et celui de Redlich-Peterson (- - -).

D'autre part, une excellente corrélation des données expérimentales est globalement obtenue avec le modèle de Redlich-Peterson. Hormis **CNT** pour lequel une valeur d'erreur-type de 0.487 et un coefficient de corrélation ajusté de l'ordre de 0.987, les autres adsorbants fournissent d'excellents résultats avec des valeurs de RMSE comprises entre 9 et 15% et des  $R_{aj}^2$  supérieurs à 0.998. Contrairement au modèle de Sips, le modèle de Redlich-Peterson ne convient pas pour la cellulose non traitée (**CNT**). Les valeurs de  $K_{RP}$  diminuent selon la séquence d'affinité **CK60**  $\approx$  **CNa60** > **CNa22** > **CK22** > **CNT**. Les valeurs du paramètre  $\beta$  supérieures à 1, pour tous les matériaux adsorbants indiquent une adsorption défavorable sur leurs surfaces hétérogènes.

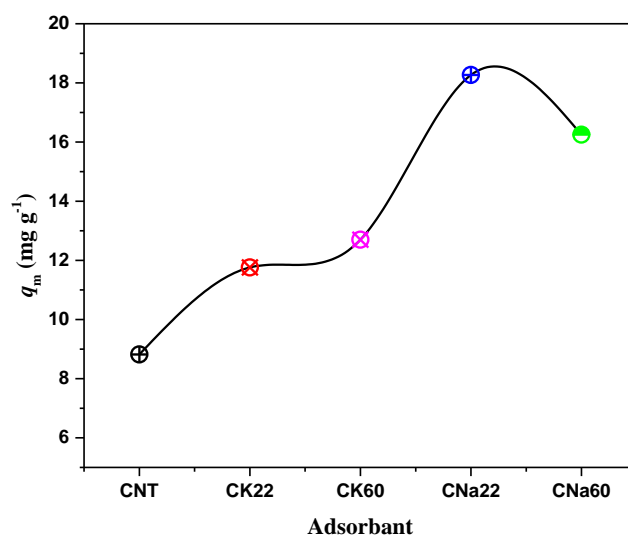
En conclusion et au travers des résultats de l'ajustement non linéaire des données expérimentales à l'aide des coefficients de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2$ ) et d'erreur-type (RMSE), nous pouvons constater que la comparaison des analyses d'erreurs a montré qu'à l'exception du modèle de Freundlich, l'ajustement non linéaire des autres modèles d'isothermes fournit les meilleures estimations de paramètres quel que soit le modèle considéré. D'autre part, pour tous les matériaux issus du traitement alcalin, l'ordre de déviation suivant la séquence Langmuir > Sips > Redlich-Peterson indique que le modèle de Redlich-Peterson est le meilleur pour décrire l'adsorption de **PCT** sur les adsorbants **CNa22**, **CK22**, **CNa60** et **CK60**. En revanche, le modèle de Sips s'est avéré être le mieux adapté pour décrire l'adsorption de **PCT** sur **CNT** puisque l'ordre de déviation du modèle R-P > Langmuir > Sips.

**Tableau IV.6 :** Paramètres estimés par régression non-linéaire des modèles de Sips et de Redlich-Peterson des isothermes d'adsorption du paracétamol sur les différents matériaux cellulosiques.

Modèle	Paramètres	Adsorbant				
		CNT	CK22	CK60	CNa22	CNa60
<b>Sips</b>	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	8.82	11.76	12.70	18.27	16.25
	$K_S$ 10 <sup>3</sup> (L mg <sup>-1</sup> )	32.35	23.39	30.56	18.33	24.00
	$n_S$	1.44	1.15	1.13	1.19	1.13
	RMSE	0.264	0.116	0.116	0.208	0.156
	$R_{aj}^2$	0.985	0.997	0.998	0.996	0.997
<b>Redlich-Peterson</b>	$K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )	0.162	0.201	0.295	0.218	0.290
	$a_{RP}$ 10 <sup>4</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-β</sup>	4.6	32.1	80.2	3.6	43.0
	$β$	1.70	1.31	1.19	1.66	1.26
	RMSE	0.487	0.091	0.092	0.158	0.130
	$R_{aj}^2$	0.987	0.998	0.998	0.998	0.998

#### IV.6. Rôle du traitement alcalin sur l'évolution de la quantité maximale d'adsorption.

Quelque soit la solution alcaline (NaOH ou KOH) utilisée, les valeurs des quantités d'adsorption maximales de paracétamol ont augmenté suite au traitement alcalin de la cellulose. Comme le montre la figure IV.12, le traitement de la cellulose par KOH permet d'enregistrer un accroissement de  $q_m$  de l'ordre 44% par rapport à la cellulose non traitée, tandis que le traitement par NaOH entraîne une augmentation supplémentaire considérable de  $q_m$  de 107%. D'autre part, comme le montre la figure IV.12, l'élévation de la température lors du traitement alcalin n'apporte qu'une légère augmentation de la quantité adsorbée maximale pour les matériaux potassiques. Cependant pour les matériaux sodiques, la tendance est plutôt inversée puisque  $q_m$  décroît de près de 11%.



**Figure IV.12 :** Evolution de la quantité maximale d'adsorption ( $q_m$ ) de PCT en fonction du traitement alcalin de la cellulose par NaOH ou KOH.

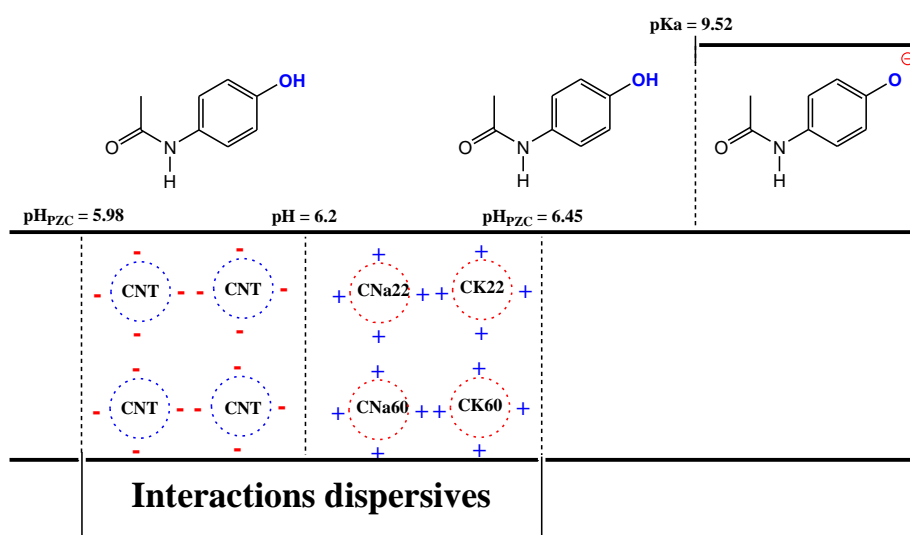
Les faibles capacités d'adsorption obtenues avec les matériaux potassiques (**CK22** et **CK60**) peuvent être attribuées à la taille des cations  $K^+$ . Comme ces derniers sont plus volumineux et moins mobiles, ils empêchent donc les molécules de paracétamol d'accéder à la surface de l'adsorbant. En revanche pour les matériaux sodiques (**CNa22** et **CNa60**), le cation  $Na^+$  ayant un rayon atomique plus petit, est plus mobile et parvient donc à ne pas gêner l'accès des molécules de paracétamol aux pores des fibres cellulosiques.

#### IV.7. Mécanisme d'adsorption de PCT sur les matériaux cellulosiques

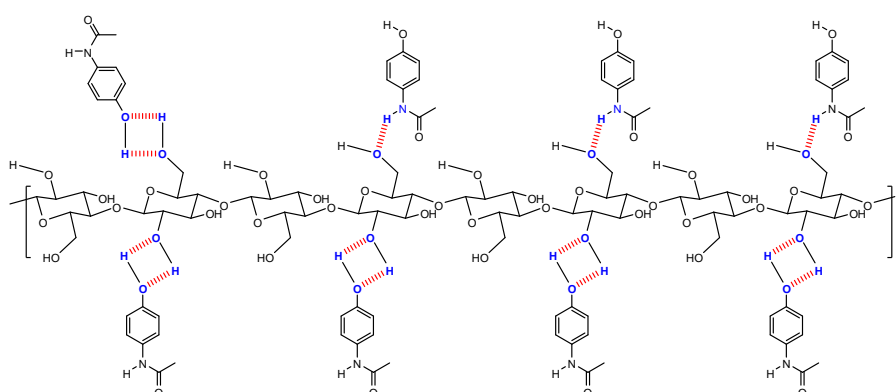
Les valeurs de  $pH_{PZC}$  (pH auquel la surface a une charge nette nulle) des matériaux issus du traitement alcalin par NaOH et KOH, déterminées par la méthode de dérive du pH, montrent qu'elles sont très similaires et proches de 6.45 alors que celle de la cellulose est de l'ordre de 5.98. Tandis que Silva *et al.* [219] ont rapporté un  $pH_{PZC}$  de 7.5 pour la cellulose, d'autres auteurs ont cependant rapporté un potentiel zêta comme étant nul à pH 4, pour un film de cellulose [220]. L'augmentation de la valeur du  $pH_{PZC}$  à l'issue du traitement alcalin peut être expliquée par la forte teneur en groupes alcoolates  $-ONa$  et  $-OK$ .

L'étude de l'adsorption du paracétamol sur les cinq matériaux cellulosiques a été effectuée sans ajustement de pH, au pH d'auto-équilibre des suspensions adsorbant-adsorbant, se situant à  $\sim 6.2$  pour toutes les séries d'expériences réalisées. Cette valeur de pH étant

inférieure au  $pK_a$  du paracétamol ( $pK_a \approx 9.52$ ) [221]. Par conséquent, à ce pH, le paracétamol est moléculaire et sa forme non dissociée est la seule forme présente dans le milieu. La chimie de surface peut jouer un rôle important dans le phénomène d'adsorption en phase liquide puisque ces conditions de pH nous permettent également d'examiner l'évolution de l'adsorption de paracétamol sur les matériaux cellulosiques sous deux configurations de surface différentes (Fig. IV.13).



**Figure IV.13 :** Evolution du type d'interaction entre le paracétamol et les matériaux cellulosiques à pH 6.2 lors du processus d'adsorption.



**Figure IV.14 :** Mécanisme d'interaction possible par liaison hydrogène des molécules de paracétamol avec les sites fonctionnels hydroxyle de la cellulose à pH 6.2.

En effet, les sites de la surface de **CNT** ( $pH_{pzc} = 5.98$ ) sont chargés négativement à pH 6.2 alors que ceux des matériaux **CNa22**, **CK22**, **CNa60**, et **CK60** ( $pH_{pzc} = 6.45$ ) sont

chargés positivement. Ainsi, les interactions électrostatiques entre les molécules de paracétamol et les adsorbants sont donc minimisées et seulement des interactions dispersives peuvent contribuer à l'adsorption de **PCT** dans ces cas. L'efficacité d'élimination plus élevée de **PCT** par les matériaux sodiques serait sans doute corrélée comme expliqué plus haut à la nature du cation. Des interactions de type de Van der Waals ainsi que des interactions de liaison hydrogène entre les sites oxygénés des fonctions hydroxyle sur la surface des adsorbants et les molécules de paracétamol peuvent éventuellement jouer un rôle dominant dans le processus d'adsorption (Fig. IV.14). En effet, la molécule de **PCT** possède un groupement phénol et une fonction amide, potentiellement capables d'interagir avec les atomes d'oxygène à la surface des adsorbants par le biais de liaison hydrogène.

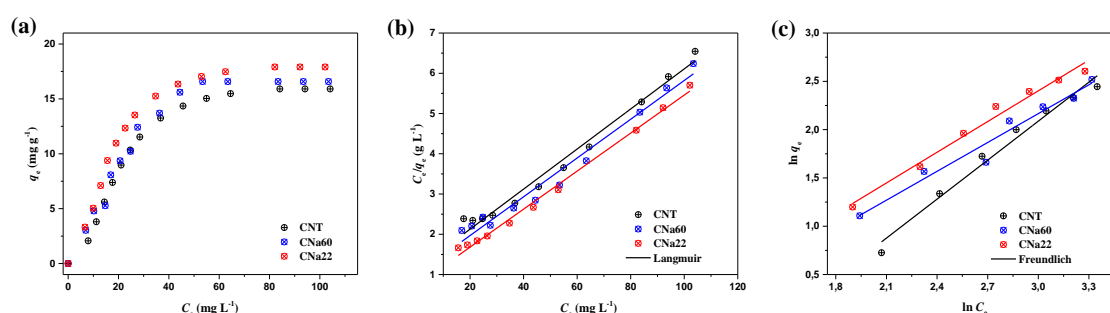
#### **IV.8. Etude de l'adsorption de l'acide niflumique sur la cellulose et ses dérivés sodiques**

Sur la base des résultats d'adsorption du paracétamol décrits précédemment, en particulier la forte affinité des matériaux cellulosiques sodiques pour le **PCT**, nous avons cherché à évaluer sommairement le potentiel des matériaux **CNT**, **CNa22** et **CNa60** pour l'élimination de l'acide niflumique (**ANF**). En raison de la très faible solubilité de ce produit pharmaceutique, des solutions aqueuses de 10 à 120 mg L<sup>-1</sup> ont été préparées à pH 1.2 (en utilisant HCl 0.1 M), sous agitation vigoureuse pendant 4 à 6 heures pour s'assurer de la dissolution totale de **ANF**. D'une manière similaire à l'adsorption de **PCT**, nous avons directement établi les isothermes d'adsorption en agitant pendant 1 heure 50 mg d'adsorbant avec 50 ml de solutions dont la concentration en **ANF** varie entre 10 et 120 mg L<sup>-1</sup> à pH 1.2. Les suspensions sont ensuite filtrées et les surnageants analysés par spectrophotométrie UV-visible à 254 nm.

##### **IV.8.1. Isothermes d'adsorption**

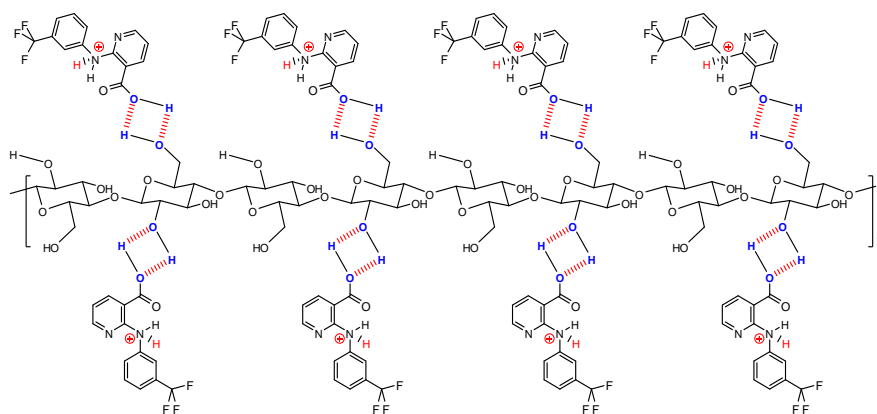
L'analyse de la figure V.15a suggère que la saturation des sites de sorption ou le maximum d'adsorption est atteint pour les trois matériaux adsorbants. L'allure des isothermes d'adsorption est aussi caractérisée par une pente initiale moins prononcée, indiquant ainsi la faible affinité des matériaux **CNT**, **CNa22** et **CNa60** pour la molécule d'acide niflumique aux faibles concentrations. Néanmoins, la capacité d'adsorption à l'équilibre de **ANF** croît au fur et à mesure que les concentrations initiales en produit pharmaceutique augmentent. Les isothermes de la figure IV.15a montrent également que les matériaux sodiques conduisent globalement à des quantités adsorbées d'acide niflumique équivalentes à celle de la cellulose non traitée. La similarité dans l'adsorption des matériaux **CNa22** et **CNa60** à celle de **CNT** à

pH 1.2 peut s'expliquer par la neutralisation des groupements alcoolate ( $-\text{ONa}$ ) et leur conversion en hydroxyle par le proton très prépondérant à ce pH. En outre, le  $\text{pK}_a$  de la forme basique de l'acide niflumique est de l'ordre de 2.26 environ [222], par conséquent à pH 1.2, **ANF** est complètement dissocié et la forme protonée de l'amine est prépondérante. De plus, comme le pH de travail est largement inférieur aux  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  des matériaux, les sites de la surface des adsorbants **CNT**, **CNa22** et **CNa60** sont tous chargés positivement. Ainsi, dans ces conditions de pH, la capacité d'adsorption des molécules de **ANF** sur ces matériaux diminue du fait des répulsions électrostatiques.



**Figure IV.15 :** (a) Isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT**, **CNa22** et **CNa60** à pH 1.2 ; Tracés linéaires du modèle de Langmuir (b) et celui de Freundlich (c). Conditions expérimentales : ( $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $C_0 = 10\text{--}120\text{ mg L}^{-1}$  ; masse d'adsorbant = 50 mg ;  $V = 50\text{ mL}$  ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.).

Comme le montre la figure IV.16, les fonctions hydroxyle se trouvant à la surface des matériaux cellulosiques sous forme moléculaire pourraient donc interagir à travers des liaisons hydrogène avec le groupement acide carboxylique de l'acide niflumique.



**Figure IV.16 :** Mécanisme d'interaction possible par liaison hydrogène des molécules d'acide niflumique avec les fonctions hydroxyle de la cellulose à pH 1.2.

Les données d'adsorption de **ANF** sur les trois matériaux cellulosiques ont été analysées par l'expression linéarisée de l'équation du modèle de Langmuir (Fig. IV.15b) et les paramètres de linéarisation sont répertoriés dans le tableau IV.7. Bien que les lignes droites ne s'avèrent pas linéaires sur toute la plage de concentrations, néanmoins, comme on peut le voir dans le tableau IV.7, les valeurs des coefficients  $R_{aj}^2$  et de RMSE obtenues soutiennent fortement l'hypothèse que l'adsorption de **ANF** sur les matériaux cellulosiques pourrait suivre l'isotherme de Langmuir. Etant donné que les valeurs des capacités d'adsorption maximales déterminées à partir de l'expression de Langmuir sont largement supérieures aux quantités adsorbées expérimentales, il semble donc que le modèle de Langmuir ne fournit pas un meilleur ajustement aux données expérimentales. La faible représentativité de ce modèle pour l'adsorption de l'acide niflumique pourrait s'expliquer par la diversité des sites de sorption énergétiquement différents sur la surface des matériaux cellulosiques.

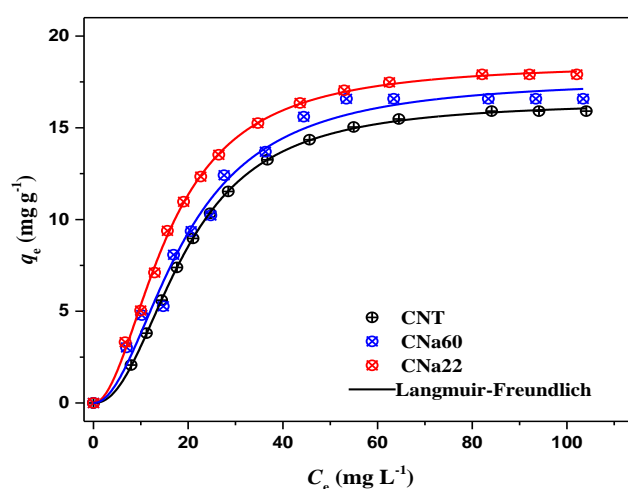
D'autre part, le modèle de Freundlich diverge considérablement avec les résultats expérimentaux pour des concentrations d'équilibre plus élevées. Néanmoins, en dehors des derniers points correspondant à la saturation d'adsorption, il est possible d'ajuster quasiment toutes les données de la première tranche de l'adsorption. La validité du modèle de Freundlich pour **ANF** a été vérifiée en traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (Fig. IV.15c) pour les données de concentrations à l'équilibre inférieures à  $50 \text{ mg g}^{-1}$ . Les constantes de Freundlich calculées et les valeurs des coefficients de corrélation ajustés sont représentées dans le tableau IV.7. En dépit d'une bonne linéarité des tracés, avec des valeurs de coefficients de corrélation ajustés élevés ( $R_{aj}^2 \geq 0.950$ ) et d'erreur-type inférieures à 8% (Tableau IV.7), le modèle de Freundlich demeure toutefois invalide puisque l'exposant  $n \leq 1$ , suggère fortement de mauvaises caractéristiques d'adsorption [223].

**Tableau IV.7 :** Paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich des isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT** et ses dérivés sodiques.

Adsorbant	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich			
	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L 10^2$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	RMSE	$R_{aj}^2$	$K_F 10^2$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$n$	RMSE	$R_{aj}^2$
<b>CNT</b>	20.90	4.39	0.190	0.981	14.25	0.74	0.079	0.976
<b>CNa22</b>	21.18	6.40	0.104	0.993	45.93	0.94	0.059	0.980
<b>CNa60</b>	20.76	4.78	0.221	0.972	43.99	1.00	0.034	0.953

### IV.8.2. Modèle de Langmuir-Freundlich

Les données expérimentales de l'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT**, **CNa22** et **CNa60** à pH 1.2 sont bien représentées par le modèle de Langmuir-Freundlich [113,114] comme le montrent les courbes des isothermes simulées selon ce modèle (Fig. IV.17). Les paramètres estimés par le modèle de Langmuir-Freundlich pour les trois matériaux sont présentés dans le Tableau V.8. En se basant sur le coefficient de corrélation ajusté, le modèle de Langmuir-Freundlich donne un excellent ajustement ( $R_{aj}^2 > 0,999$ ).



**Figure IV.17** : Isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT**, **CNa22** et **CNa60** à pH 1.2, simulées par le modèle de Langmuir-Freundlich.

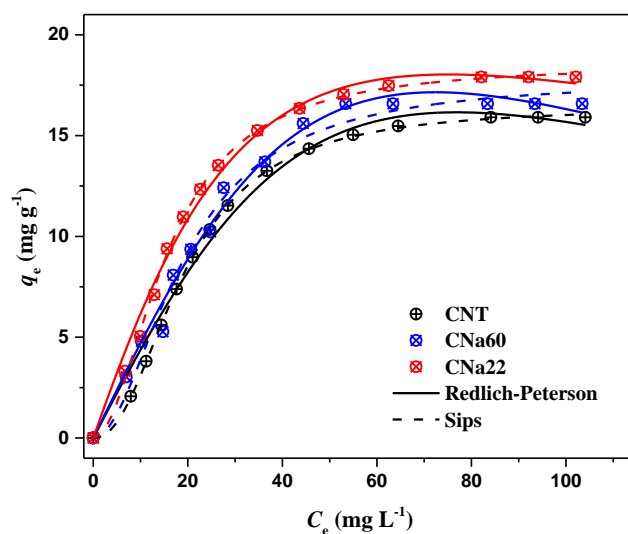
**Tableau IV.8** : Paramètres estimés par régression non-linéaire du modèle de Langmuir-Freundlich des isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT** et ses dérivés sodiques.

Paramètres	Adsorbant		
	CNT	CNa22	CNa60
$K_{LF}$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.023	0.081	0.047
$a_{LF}$ 10 <sup>4</sup> (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>β</sup>	14	44	27
$\beta$	2.21	1.96	2.00
RMSE	0.061	0.154	0.602
$R_{aj}^2$	1.000	0.999	0.999

Les valeurs de  $\beta$  relatives aux trois matériaux sont largement supérieures à l'unité excluant ainsi toute hypothèse d'adsorption monomoléculaire de l'acide niflumique selon le modèle de Langmuir [224]. D'autre part, on constate que la valeur de la constante de Langmuir-Freundlich  $K_{LF}$  est plus élevée pour **CNa22**, ce qui suggère que ce dernier exhibe une plus grande affinité d'adsorption vis-à-vis de **ANF** que **CNa60** et **CNT**. Ces résultats sont en parfait accord avec l'évolution de la quantité adsorbée maximale qui décroît selon l'ordre **CNa22** > **CNa60** > **CNT**. Cependant, si l'on compare les valeurs du paramètre  $\beta$ , on remarque que **CNT** possède la plus grande valeur (2.21), ce qui signifie la forte affinité d'adsorption qu'a ce matériau pour l'acide niflumique. Ceci est d'ailleurs corroboré par la valeur égale à 1 du coefficient de corrélation ajusté et la faible valeur de l'erreur-type (0.06) (cf. Tableau IV.8).

#### **IV.8.3. Modèles de Sips et Redlich-Peterson**

Les paramètres isothermes de Sips révèlent une légère augmentation de la capacité d'adsorption maximale à mesure que la température du traitement alcalin de la cellulose diminue (Tableau IV.9). Bien que les valeurs des capacités d'adsorption maximales déterminées à partir du modèle de Sips soient légèrement supérieures aux quantités adsorbées expérimentales, ce modèle paraît le plus adapté pour simuler les isothermes d'adsorption de **ANF** sur les matériaux **CNT** et **CNa22** (Fig. IV.18). Par ailleurs, la constante d'équilibre de Sips pour le système **CNa22/ANF** s'est révélée être la plus grande valeur ( $K_S = 6.30 \times 10^{-2}$  L/mg) parmi les autres matériaux cellulosiques étudiés. En effet, **CNa22** exhibe la plus grande affinité pour **ANF** suivi de **CNa60** et **CNT**.



**Figure IV.18 :** Isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT**, **CNa22** et **CNa60** à pH 1.2, simulées par le modèle de Sips (----) et celui de Redlich-Peterson (—).

Cet effet peut être attribué au rôle potentiel des interactions coopératives dues aux groupements fonctionnels de surface avec les molécules de l'acide niflumique, et qui varient probablement en fonction de la température du traitement par la soude pour les matériaux **CNa22** et **CNa60** correspondants. La surface spécifique et les propriétés de structure des pores des matériaux traités par NaOH varient certainement en fonction de la température de réaction. En outre, les valeurs de l'indice de l'hétérogénéité de surface des adsorbants  $n_s$  comprises entre 1.95 et 2.21 attestent de l'écart du comportement d'adsorption monocouche lors du processus d'adsorption de **ANF** sur les matériaux celluloseux.

**Tableau IV.9 :** Paramètres estimés par régression non-linéaire des modèles de Sips et de Redlich-Peterson des isothermes d'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT** et ses dérivés sodiques.

Modèle	Paramètres	Adsorbant		
		CNT	CNa22	CNa60
Sips	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	16.44	18.55	17.80
	$K_S$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.051	0.063	0.052
	$n_s$	2.21	1.95	1.95
	RMSE	0.062	0.182	0.651

	$R_{aj}^2$	0.998	0.998	0.983
	$K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )	0.447	0.662	0.479
	$a_{RP} 10^4$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-β</sup>	3.16	20.2	2.17
<b>Redlich-Peterson</b>	$\beta$	1.88	1.56	1.97
	RMSE	0.546	0.451	0.498
	$R_{aj}^2$	0.999	0.999	0.999

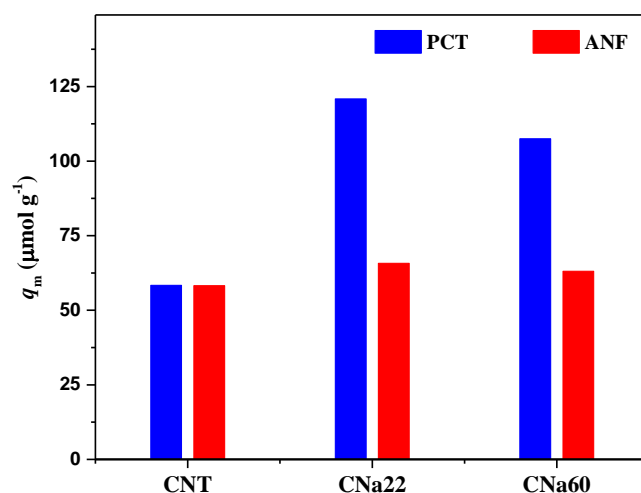
D'autre part, l'analyse de la figure IV.18 suggère également une excellente corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Cependant, en examinant les valeurs des paramètres du modèle, rapportés dans le tableau IV.9, on s'aperçoit qu'en dépit des valeurs de coefficients de corrélation ajustés supérieures à 0.999, les valeurs d'erreur-types sont globalement élevées et se rangent entre 0.45 et 0.54, indiquant ainsi que ce modèle ne convient pas pour simuler les isothermes d'adsorption de **ANF** sur les matériaux cellulosiques. A l'instar du modèle de Sips, les valeurs de  $K_{RP}$  diminuent avec l'élévation de la température au cours du traitement alcalin et décroissent suivant la séquence d'affinité: **CNa22** > **CNa60** > **CNT**.

Au terme de cette étude sur l'adsorption de l'acide niflumique à pH 1.2, les isothermes expérimentales ont mis en évidence la quasi-uniformité de la quantité adsorbée par les matériaux sodiques par rapport à leur précurseur, la cellulose. Ceci est en accord avec la neutralisation de la totalité des groupements alcoolate par le proton prépondérant au pH de travail. L'ajustement des données expérimentales a été réalisé par les équations de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Sips et Redlich-Peterson. Compte tenu des valeurs d'erreur-type (RMSE < 0.15) et des coefficients de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2 > 0.999$ ), les modèles de Langmuir-Freundlich et de Sips décrivent très convenablement l'adsorption de **ANF** sur **CNT** et **CNa22**. La faible capacité d'adsorption du produit pharmaceutique sous sa forme protonée à pH 1.2 met en exergue le rôle des interactions électrostatiques répulsives (pH < pKa) avec la surface des adsorbants, en fonction de leurs  $pH_{PZC}$  (pH <  $pH_{PZC}$ ) [225] [226]. Ces résultats suggèrent aussi que l'interaction la plus vraisemblable entre les molécules d'acide niflumique et les matériaux adsorbants implique probablement de faibles interactions entre le groupement acide carboxylique de **ANF** avec la surface de l'adsorbant, en parfait accord avec le rôle de la liaison hydrogène.

A l'inverse, lors de l'étude de l'adsorption du paracétamol à pH 6.2 ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ), la molécule de PCT est sous sa forme non dissociée (moléculaire) et les matériaux cellulosiques sont sous deux configurations de surface différentes ; les sites de la surface de **CNT** ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.98$ ) sont chargés négativement alors que ceux de **CNa22** et **CNa60** ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.45$ ) sont chargés positivement. Par suite, comme les interactions électrostatiques entre les molécules de paracétamol et les adsorbants sont minimisées, l'adsorption de **PCT** n'est donc favorisée que par des interactions dispersives dominantes.

Cependant si l'on examine la figure IV.19, les quantités maximales adsorbées de paracétamol ( $58.34 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) et d'acide niflumique ( $58.25 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) par la cellulose brute sont quasiment identiques quelque soit les interactions, furent-elles dispersives ou répulsives, mises en jeu par les produits pharmaceutiques avec la surface des adsorbants. Ceci dénote de l'équivalence des sites de sorption pour les molécules de **PCT** et **ANF**. En revanche, la quantité adsorbée de **PCT** par **CNa22** est environ le double de celle de **ANF** par le même matériau, et la tendance continue plus ou moins avec cette cadence pour **CNa60**.

Cet écart peut être attribué à l'existence d'interactions coopératives entre les molécules de **ANF** adsorbées sur la surface des adsorbants **CNa22** et **CNa60**. D'autre part, le caractère hydrophile des matériaux sodiques peut aussi jouer un rôle antagoniste en raison de l'adsorption compétitive des molécules d'eau sur les sites de sorption [227,228]. Par conséquent, le processus d'adsorption de **ANF** est ralenti au détriment des effets compétitifs de l'eau. En résumé, les différences dans l'efficacité d'élimination et dans le taux d'adsorption ne peuvent pas être intimement liées aux interactions répulsives ou dispersives entre la surface des adsorbants et les molécules de **ANF** ou **PCT**. Ce type de comportement s'explique très probablement en termes d'adsorption compétitive de molécules d'eau sur les matériaux sodiques.



**Figure IV.19 :** Comparaison des quantités maximales adsorbées de paracétamol et d'acide niflumique par la cellulose brute et ses dérivés sodiques.

#### IV.9. Conclusion

A l'issue de cette étude, nous avons montré que le traitement alcalin de la cellulose et particulièrement par la soude, permet d'augmenter d'une manière significative la capacité d'adsorption du paracétamol par les matériaux sodiques correspondants. En effet, le développement de la fonctionnalité de surface suite au traitement alcalin à 22 °C a permis d'aboutir à une capacité d'adsorption de paracétamol deux fois plus élevée que celle de la cellulose. L'adsorption du paracétamol sous sa forme moléculaire à pH 6.2 est favorisée par des interactions dispersives dominantes avec les sites de surface des matériaux sodiques chargés positivement. La cinétique d'adsorption du paracétamol est globalement rapide pour tous les matériaux, par l'établissement de l'équilibre en moins d'une heure de temps de contact avec une cinétique obéissant à l'équation du modèle cinétique de pseudo-second ordre. D'autre part, l'analyse des données expérimentales par des modèles de diffusion a mis en évidence la prépondérance du phénomène de diffusion dans les pores des fibres cellulosiques. Par ailleurs, les résultats ont confirmé que l'adsorption du paracétamol sur la cellulose et sur ses dérivés alcalins, est principalement gouvernée par la diffusion intraparticulaire.

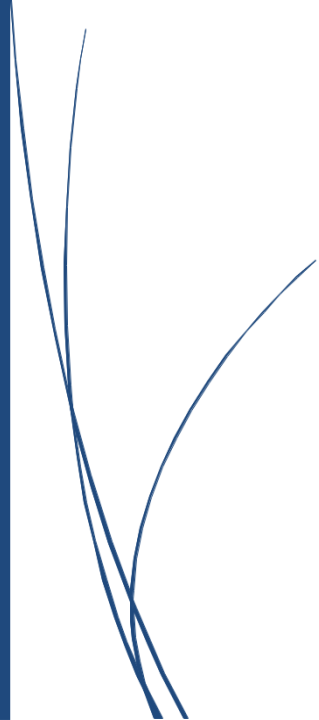
Les isothermes d'adsorption simulées par le modèle de Sips ont permis de montrer que pour la cellulose brute, la quantité adsorbée maximale est identique quelque soit le produit pharmaceutique, le paracétamol ou l'acide niflumique. Par contre pour les dérivés sodiques de la cellulose, les molécules de paracétamol (de taille plus petite) s'adsorbent en grande quantité alors celle de l'acide niflumique (taille plus grosse) s'adsorbent en faible quantité. Ceci peut être corrélé à la faveur du caractère hydrophile en rapport au traitement alcalin, qui par conséquent peut inhiber le processus d'adsorption de l'acide niflumique au profit de l'adsorption compétitive des molécules d'eau sur la surface des matériaux sodiques. L'analyse de la forme des isothermes et des coefficients de Sips ( $K_s$ ) a permis de montrer une meilleure affinité de **CNa22** pour l'acide niflumique, suivi de **CNa60** et enfin **CNT**. En revanche, pour le paracétamol, la séquence d'affinité est plutôt inversée et décroît selon l'ordre **CNT** > **CNa60** > **CNa22**. Ceci est conforme avec l'importance de la taille moléculaire des produits pharmaceutiques face à l'accessibilité en surface des groupements fonctionnels de l'adsorbant et le rôle des interactions coopératives entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant, comme indiqué plus haut.

Des résultats obtenus dans cette étude, nous pouvons conclure que parmi les cinq matériaux cellulosiques étudiés, celui issu du traitement alcalin de la cellulose par NaOH à température ambiante (**CNa22**) s'est avéré être l'adsorbant le plus efficace, requérant un temps de contact relativement court (1 h) pour une adsorption satisfaisante. En dépit d'une capacité d'adsorption modeste vis-à-vis du paracétamol ( $120.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) et de l'acide niflumique ( $65.7 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), le fait que ce matériau puisse être utilisé comme adsorbant moyennant un simple traitement par la soude fait de cet adsorbant un candidat potentiel pour l'élimination de produits pharmaceutiques.



*CHAPITRE V*

*SYNTHESE DE NOUVEAU MATERIAU  
CELLULOSIQUE CHIMIQUEMENT  
MODIFIEE POUR L'ELIMINATION DE  
DECHETS PHARMACEUTIQUES*



## CHAPITRE V: SYNTHESE DE NOUVEAU MATERIAU CELLULOSIQUE CHIMIQUEMENT MODIFIEE POUR L'ELIMINATION DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES

### V.1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, les matériaux cellulosiques synthétisés par modifications chimiques de la cellulose ont fait l'objet d'études approfondies en raison de leur biocompatibilité et biodégradabilité [229,230]. En raison de leur régénéralité, les matériaux dérivés de cellulose sont de très attractifs adsorbants pour l'élimination des polluants des eaux, qui de plus génèrent moins de boues par rapport à de nombreux autres processus de traitement des eaux [44,45]. Il est connu que l'estérification de la cellulose au moyen d'anhydrides ou de chlorures d'acide, est une approche particulièrement prometteuse permettant la synthèse et la conception de matériaux avec des fonctionnalités pouvant apporter une amélioration significative de la capacité d'adsorption [48-50]. Hormis les travaux récents de Selkälä et al. [231], où ils rapportent l'utilisation de cellulose succinylée pour l'élimination du salbutamol pharmaceutique des solutions aqueuses, peu de travaux ont été rapportés jusqu'ici concernant l'utilisation de dérivés cellulosiques en tant que matériaux adsorbants pour l'élimination des contaminants d'origine pharmaceutique.

La réticulation de polymères naturels tels que la cellulose et le chitosane permet d'offrir une approche pratique servant à modifier les propriétés d'adsorption et les propriétés chimiques de surface des biopolymères [232,233]. D'autres études ont par ailleurs démontré que la réticulation est un moyen pour adapter la chimie de surface, la morphologie et les propriétés physico-chimiques de biopolymères pour une série d'applications basées sur l'adsorption [234-237]. C'est à la mise en œuvre de cette approche que nous nous sommes attachés pour la suite de notre travail. En effet, la polyestérification de la cellulose au moyen d'un chlorure de diacide pourrait être une méthode efficace pour introduire de nombreux sites d'adsorption sur le matériau réticulé résultant. Nous hypothéquons que l'incorporation de sites esters dans la structure polymère devrait fournir une excellente propriété de sorption impliquant de faibles interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène, en particulier pour nos polluants pharmaceutiques non ioniques, le paracétamol et l'acide niflumique. Notre démarche implique le développement d'une procédure simple en une seule étape pour

préparer un matériau réticulé **CRS** à partir de la cellulose et du chlorure de sébacoyl [ClOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-COCl] en tant qu'agent réticulant.

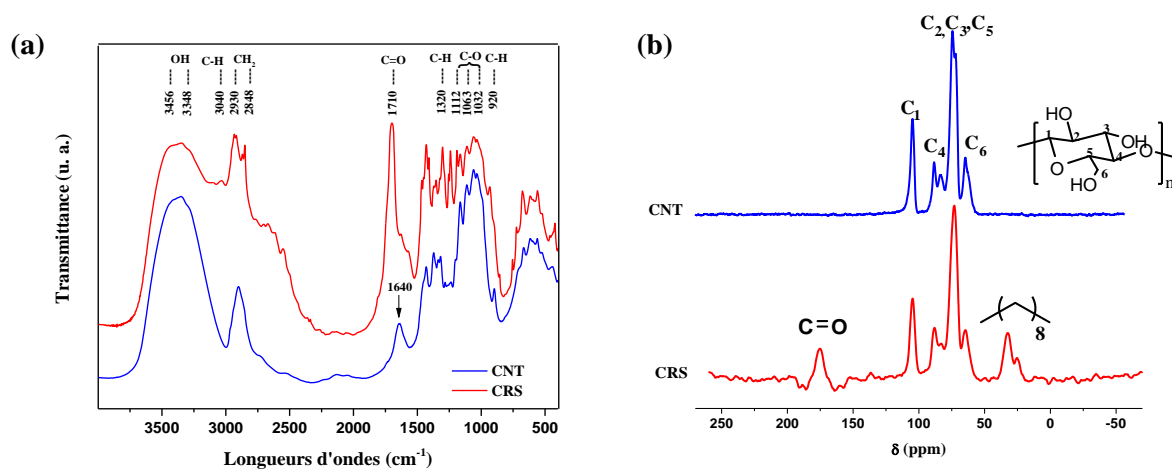
## V.2. Synthèse de la cellulose réticulée CRS

Compte tenu de l'abondance des groupements hydroxyle sur la surface de la cellulose, le matériau **CRS** peut être facilement synthétisé par une simple réaction d'estérification en milieu basique avec le chlorure de sébacoyl comme agent de réticulation. A une suspension de cellulose (8.1 g, 50 mmol) dans 150 mL de pyridine laissée au repos pendant 8 h puis refroidie dans un bain de glace et maintenue sous agitation, on ajoute lentement une solution contenant 5.98 g (25 mmol) de chlorure de sébacoyl dans 10 ml de pyridine. Au terme de l'addition, le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis chauffé à 80 °C pendant 8 h. Après refroidissement, le polymère réticulé est récupéré par filtration, lavé avec du méthanol puis avec une solution d'acétone légèrement acidifiée avec une solution aqueuse de 0.5 M HCl. Le solide filtré est de nouveau abondamment lavé avec du méthanol, puis séché à 100°C pendant 24 h dans l'étuve, et enfin passé à travers un tamis de 250 µm pour fournir 11.27 g de matériau **CRS** sous forme d'un solide blanchâtre.

## V.3. Caractérisation du matériau cellulosique réticulé

### V.3.1. Caractérisation par IRTF et CP/MAS RMN <sup>13</sup>C du solide

La figure V.1a montre les spectres IRTF de la cellulose brute et du matériau cellulosique réticulé synthétisé.



**Figure V.1** : Spectres IRTF (a) et spectres RMN <sup>13</sup>C du solide (b) de **CNT** et **CRS**.

Contrairement au spectre du précurseur, celui du matériau **CRS** fait apparaître une forte bande d'absorption à  $1710\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongations des liaisons C=O des groupements esters. En outre, La croissance dans les intensités des vibrations d'élongations des  $-\text{CH}_2-$  symétriques ( $2848\text{ cm}^{-1}$ ) et asymétriques ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que l'augmentation des vibrations de déformation hors du plan du  $-\text{CH}_2-$  ( $719\text{ cm}^{-1}$ ) et des vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H ( $1469\text{ cm}^{-1}$ ) reflètent également l'accomplissement de la réaction d'estérification entre les groupes hydroxyle de la cellulose et le chlorure de sébacoyl. Ces résultats prouvent que la cellulose a bel et bien été estérifiée et sont en accord avec des travaux antérieurs rapportant la synthèse des esters de cellulose [214] [46,238]. Par ailleurs, l'extinction de la bande de faible intensité à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est révélatrice d'une diminution de la teneur en eau du précurseur cellulosique après estérification. D'autre part, la diminution des intensités des bandes à  $1112$ ,  $1063$  et  $1032\text{ cm}^{-1}$  provenant des vibrations des liaisons C-O des alcools liés au carbone 2, 3 et 6 de la cellulose suggère que l'estérification n'est pas sélective et que le chlorure de sébacoyl réagit aussi bien facilement avec les alcools primaires et secondaires.

Le matériau réticulé **CRS** a été caractérisé par RMN du solide avec rotation à l'angle magique en polarisation croisée (MAS-CP). La figure V.1b montre les spectres RMN du solide de la cellulose brute (**CNT**) et du matériau réticulé **CRS**. Le spectre de la cellulose non modifiée (**CNT**) montre les signaux des six atomes de carbone du motif glucosidique caractéristiques d'une cellulose  $I_\alpha$ , avec deux singulets l'un situé à  $105\text{ ppm}$  ( $\text{C}_1$ ) et l'autre à  $64.5\text{ ppm}$  ( $\text{C}_6$ ), un doublet à  $83.4\text{--}88.4\text{ ppm}$  en ( $\text{C}_4$ ) tandis que les résonances des carbones  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_5$  se recouvrent pour donner un massif compris entre  $74.5$  et  $72\text{ ppm}$  [239,240]. Le spectre de **CRS** illustre les modifications induites par la réaction de réticulation par l'émergence d'un signal à  $176\text{ ppm}$  attribué au carbone de la fonction carbonyle de la fonction ester. Ce pic s'accompagne de l'apparition d'un massif situé à  $26\text{--}35\text{ ppm}$ , attribué aux chaînes aliphatiques des 8 carbones de l'agent réticulant sébacoyl.

### V.3.2. Analyse élémentaire

Les teneurs en C, H, et O (% massique) de la cellulose et du matériau réticulé ont été mesurées par analyse élémentaire (Tableau V.1).

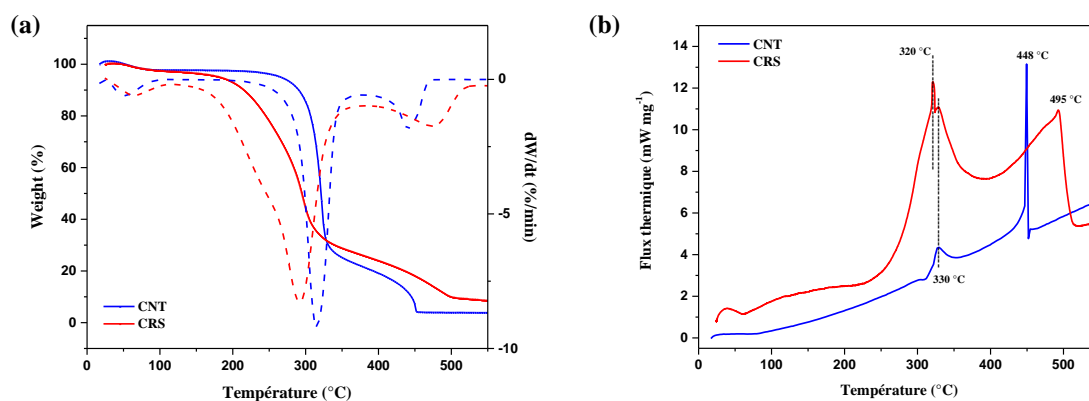
**Tableau V.1 :** Composition chimique (% massique) déterminée par analyse élémentaire de la cellulose brute (**CNT**) et réticulée (**CRS**).

Echantillon	C	O	H	O/C
<b>CNT</b>	43.24	50.41	6.35	1.16
<b>CRS</b>	59.28	34.75	5.97	0.58

Les résultats révèlent que la teneur en oxygène de **CNT** (50.41) est élevée par rapport à celle de la valeur théorique (49.34) pour la cellulose,  $C_6H_{10}O_5$ . Ce pourcentage élevé d'oxygène peut être sans ambiguïté attribué à la teneur en eau des microfibrilles de la cellulose. De plus, comme on peut le constater dans le tableau V.1, la décroissance du rapport O/C pour le matériau **CRS**, attribué aux 8 carbones de la chaîne aliphatique de l'agent réticulant, met clairement en évidence la réticulation de la cellulose.

### V.3.3. Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD)

Différentes analyses thermiques ont été réalisées afin d'étudier le comportement en température du matériau réticulé synthétisé. La figure V.2a montre les thermogrammes représentant les pertes de masse en fonction de la température de la cellulose brute (**CNT**) et du matériau **CRS**.



**Figure V.2 :** (a) Thermogrammes de **CNT** et **CRS**, (—) : perte de masse (%) ; (----) : dérivée de la perte de masse ( $\%/^\circ\text{C}$ ), (b) ATD de **CNT** et **CRS**.

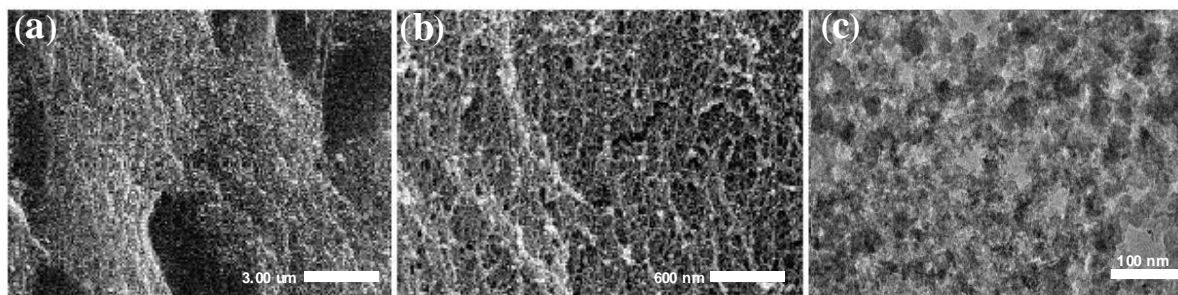
Les courbes ATG et leurs dérivées premières de perte de masse attestent une perte progressive de masse (8–10 %) pour les deux matériaux, se déroulant lors du chauffage initial. Ces pertes de masse entre la température ambiante et 50–60 °C correspondent probablement à une perte de l'eau adsorbée. Néanmoins, pour le matériau **CRS**, cette perte de

masse pourrait également être attribuée à l'évaporation du solvant résiduel et piégé dans le réseau polymérique après le traitement de la réaction d'estérification. De plus, les profils de combustion des échantillons indiquent une stabilité thermique plus élevée pour la cellulose par rapport à celle de **CRS**. Au-delà de 100 °C, l'analyse thermique montre que **CNT** et le matériau réticulé **CRS** présentent chacun une perte de masse importante. Le maximum de perte se situe à 312 °C pour la cellulose tandis que la présence des nombreux ponts sébacoyles au sein du matériau réticulé **CRS** fait déplacer le maximum de perte de masse vers les basses températures, et est essentiellement localisé à 290 °C. Au cours de cette étape, les deux matériaux sont presque complètement consommés en raison de la destruction de la structure cristalline et de la dégradation thermique des deux polymères. La faible stabilité thermique de **CRS** peut être attribuée à sa forte teneur en carbone qui résulte par une diminution de la température de décomposition du matériau réticulé. Ainsi, les espaceurs sébacoyles pourraient être fragmentés à des températures beaucoup plus basses pendant le processus de dégradation thermique. Les données ATG montrent également que la montée en température au-delà de 500 °C laisse apparaître pour chacun des deux échantillons un résidu carboné, qui toutefois est plus notable pour **CRS**, probablement en raison de l'effet de la réticulation.

D'autre part, l'analyse thermique différentielle (Fig. V.2b) fait apparaître un léger décrochement exothermique du matériau **CRS** au voisinage de 50 °C correspondant à l'élimination soit des molécules d'eau adsorbées soit du solvant résiduel piégé dans le réseau polymérique. Un deuxième décrochement exothermique est observé uniquement pour **CRS** à 320 °C, indiquant probablement une fusion partielle du réseau polymérique. En revanche, le décrochement exothermique de la cellulose observé à 330°C est retrouvé après réticulation de la cellulose. Enfin, un dernier décrochement exothermique aux environs de 495 °C correspond au début de la décomposition de la cellulose réticulée et à la formation de résidus carbonés.

#### ***V.3.4. Morphologie par microscopie électronique***

La texture du matériau réticulé a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés MEB montrent une structure amplement poreuse et constituée par une agrégation de fibrilles assemblées en une structure interconnectée et formant un réseau tridimensionnel continu (Fig. V.3a, b).

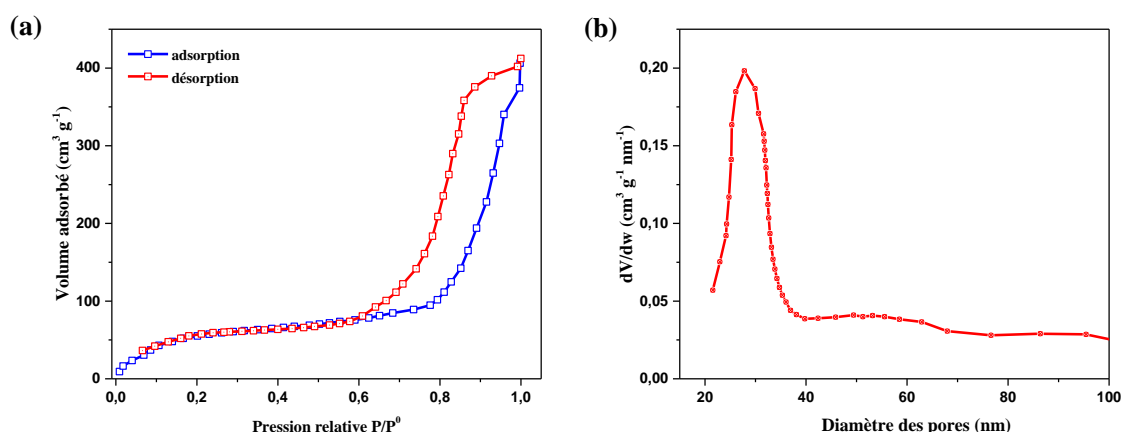


**Figure V.3 :** Clichés MEB (a, b) et MET (c) du matériau réticulé **CRS**.

Les micrographies montrent également des pores de différentes tailles et de larges cavités ouvertes. Les pores de différentes tailles et formes sont irrégulièrement répartis et sont liés ensemble dans un réseau tridimensionnel. Cette orientation aléatoire des pores au sein du réseau polymérique pourrait être une conséquence des défauts de croissance ayant lieu durant la réaction de réticulation. Ce défaut pourrait se produire suite à l'encombrement stérique engendré par les ponts sébacoyles au sein du réseau polymérique [241]. Le cliché observé par microscopie électronique en transmission (Fig. V.3c) montre que l'échantillon **CRS** semble être constitué de particules quasiment sphériques de diamètre caractéristique compris entre 20 et 30 nanomètres, confirmant ainsi la structure mésoporeuse du matériau cellulosique réticulé **CRS**.

### *V.3.5. Analyse de la porosité par adsorption d'azote*

La microscopie électronique a permis de donner un aperçu de la texture du matériau réticulé et pour confirmer davantage la porosité de **CRS**, des isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées pour quantifier sa surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et son volume poreux.



**Figure V.4 :** (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de **CRS**, (b) distribution de taille des pores (DTP) de **CRS** par la méthode BJH.

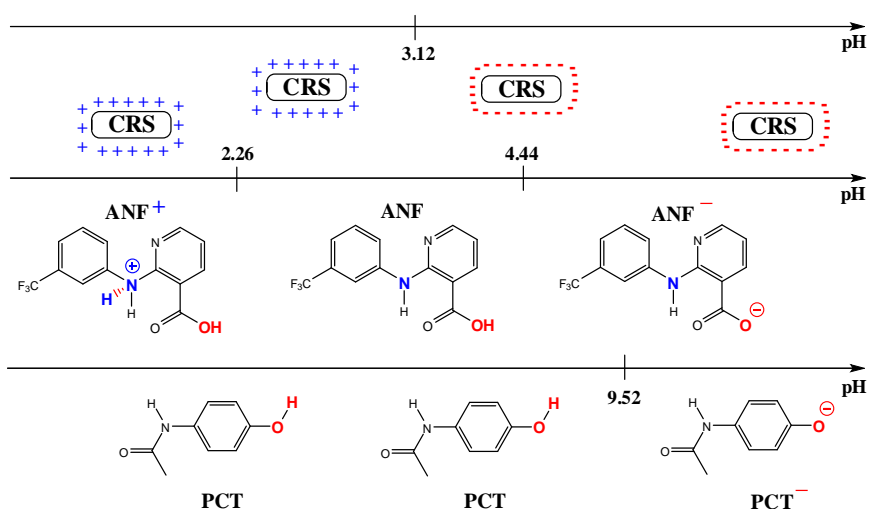
La figure V.4a montre une isotherme classique de type IV selon la classification IUPAC caractérisée par boucle d'hystérésis de type H2 qui débute pour  $P/P^0 \approx 0.6$  [242,243]. Par ailleurs, on constate que les branches de la boucle d'hystérésis ne sont pas verticales, ce qui suggère la présence de mésopores dans le matériau **CRS**. La surface spécifique estimée la méthode Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{BET}$ ) pour le matériau **CRS** est de l'ordre de  $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  avec un volume poreux de  $0.70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . La valeur de la surface spécifique obtenue pour **CRS** apparaît absolument remarquable comparée à celle de la cellulose ( $0.45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [244]. D'autre part, la distribution de taille des pores estimée par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, notée méthode BJH [245] est illustrée dans la figure VI.4b où l'on voit un pic dont le maximum se situe au voisinage de 27 nm, confirmant ainsi clairement la présence abondante de mésopores dans la structure du matériau **CRS**.

#### V.4. Etude de l'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur CRS

##### V.4.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption de PCT et ANF

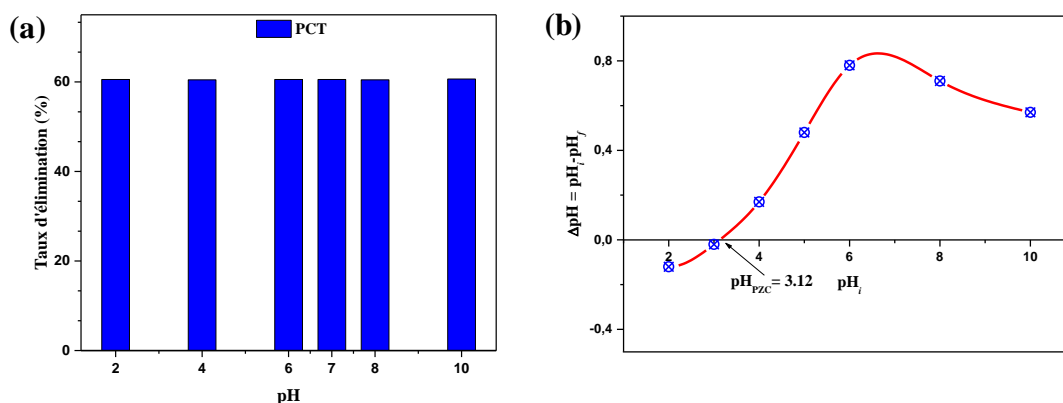
Le pH est un paramètre fondamental à prendre en considération lors du processus d'adsorption car l'ionisation de l'adsorbant et celle de la surface de l'adsorbant en dépendent. Le pH peut également servir à élucider le mécanisme d'adsorption. Le pH affecte particulièrement le degré d'ionisation des produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF** et donc les charges électriques de ces deux molécules. En effet, en solution aqueuse et pour une plage de pH comprise entre 2.26 et 4.44 ( $2.26 < \text{pH} < 4.44$ ), **ANF** est moléculaire. Tandis qu'à  $\text{pH} < 2.26$ , le groupement amine de **ANF** est protoné et donc converti en ion ammonium, ce qui

signifie que les molécules de **ANF** sont chargées positivement. En revanche à  $\text{pH} > 4.44$ , la fonction acide carboxylique est déprotonée et par conséquent, **ANF** est chargé négativement (Fig. V.5). De même, le paracétamol est moléculaire pour des  $\text{pH}$  inférieurs à 9.52 alors qu'à  $\text{pH} > 9.52$ , l'ion phénate est prépondérant et donc les molécules de **PCT** sont chargées négativement.



**Figure V.5 :** Evolution de la charge de surface de **CRS** en fonction du  $\text{pH}$  selon son  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  et de l'ionisation des molécules de **PCT** et **ANF** en fonction du  $\text{pH}$  selon leurs  $\text{pKa}$ .

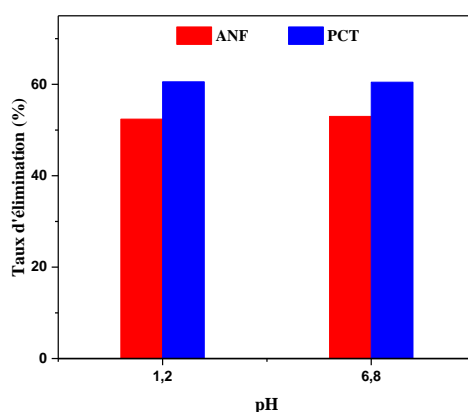
Comme le montre la Figure V.6b, le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de l'adsorbant **CRS** déterminé par la méthode de dérive du  $\text{pH}$  indique une valeur de 3.12. La figure V.6a montre l'influence du  $\text{pH}$  de la solution de **PCT** sur la capacité d'adsorption de **CRS** pour des valeurs de  $\text{pH}$  comprises entre 2 et 10. L'analyse des données expérimentales montrent clairement que le  $\text{pH}$  de la solution n'a pratiquement aucun effet sur la quantité de **PCT** adsorbée sur le matériau **CRS**. Ainsi, dans ces conditions (plage de  $\text{pH}$  2-10), la surface **CRS** ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3.12$ ) peut être chargée soit positivement ou négativement.



**Figure V.6 :** (a) Effet du pH sur le taux d'adsorption de **PCT**. Conditions : concentration initiale en **PCT** de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ; volume de solution = 50 mL; masse d'adsorbant = 50 mg ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min. (b) Détermination du  $pH_{PZC}$  de **CRS** par la méthode de dérive du pH.

Le paracétamol en tant qu'électrolyte faible ( $pK_a \sim 9,52$ ) n'est pas dissocié en dessous de pH 9.52, par conséquent, la stabilité dans les taux d'adsorption ne peut pas être liée aux interactions électrostatiques entre la surface du **CRS** et les molécules de **PCT**. De telles interactions seront donc minimisées et seulement des interactions dispersives pourront intervenir majoritairement dans ces conditions. De plus, le polymère réticulé **CRS** est non ionique et est principalement composé de groupements ester et hydroxyle, qui pourraient jouer un rôle dominant lors du processus d'adsorption par le biais d'interactions faibles de van der Waals et/ou des liaisons hydrogène entre les sites de ces groupements de surface et les molécules de **PCT**.

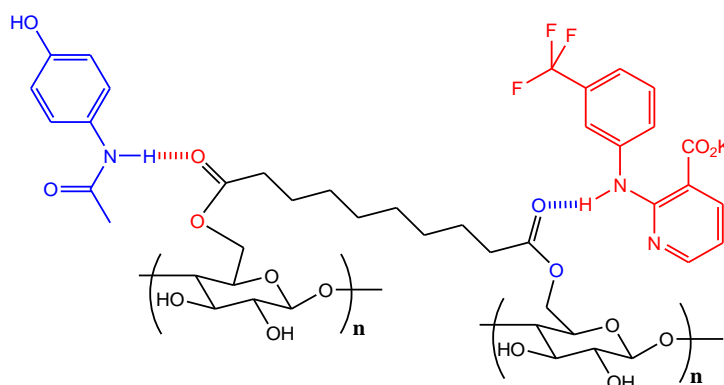
D'autre part, le taux de sorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS** a été étudié à pH 1.2 et 6.8 dans des solutions tampons. Comme on peut le voir sur la figure V.7, les résultats indiquent clairement que l'efficacité de sorption pour **PCT** n'est ni altérée, ni influencée par la présence d'autres cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). La même tendance a été observée pour **ANF** où à pH 1.2, les molécules de **ANF** sont protonées ( $pK_a$  de la forme basique est  $\sim 2.26$ ) et la surface du **CRS** est également chargée positivement. De même, à pH 6.8, les molécules de **ANF** ( $pK_a \sim 4.44$  pour la forme acide) et la surface **CRS** sont chargées négativement. Ces résultats confirment qu'il est peu probable que les interactions électrostatiques prévalent entre la surface de l'adsorbant **CRS** et les molécules de **ANF** dans ces conditions de sorption.



**Figure V.7 :** Evolution des taux d'adsorption de **PCT** et de **ANF** dans des solutions tampons à pH 1.2 et 6.8.

#### V.4.2. Identification du mécanisme d'adsorption

A l'instar des dérivés cellulosiques étudiés dans le chapitre précédent, nous émettons l'hypothèse que la liaison hydrogène entre les sites oxygénés sur l'adsorbant **CRS** et les molécules de **PCT** et **ANF** peut éventuellement jouer un rôle dominant dans le processus d'adsorption. En effet, les molécules de paracétamol et d'acide niflumique possèdent des groupements fonctionnels amide et amine (N-H) qui sont potentiellement capables d'interagir avec les atomes d'oxygène à la surface du **CRS** via une liaison hydrogène comme illustré sur la figure V.8.



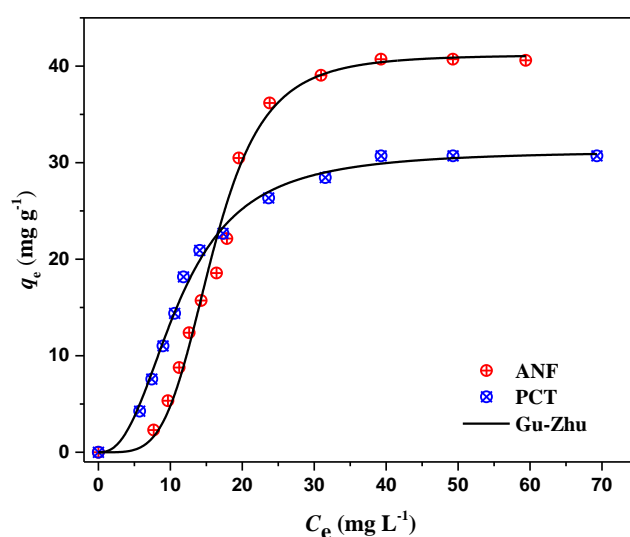
**Figure V.8 :** Mécanisme d'interaction possible par liaisons hydrogène avec les fonctions ester à la surface de l'adsorbant **CRS** lors de l'adsorption de **PCT** et de **ANF**.

Les résultats obtenus ci-dessus suggèrent que le pH de la solution et la force ionique n'ont pratiquement aucun effet sur l'élimination des produits pharmaceutiques. Ainsi, pour les expériences d'adsorption ultérieures, des solutions préparées de **PCT** ayant des valeurs de pH

autour de 6.2 unités ont été ajustées à pH 6.8 par ajout de quelques gouttes de HCl 0.5M, tandis que des solutions de ANF ont été préparées dans du tampon phosphate (pH 6.8). Ceci pourrait être avantageux pour les applications de traitement des eaux puisque le pH des eaux usées municipales est typiquement de l'ordre de 6 à 8 unités.

#### V.4.3. Isothermes d'adsorption de PCT et ANF sur CRS

La figure V.9 montre les isothermes d'adsorption expérimentales du paracétamol et l'acide niflumique sur le polymère réticulé **CRS**. Des profils de type *S* selon la classification de Giles [246] sont obtenus pour les deux produits pharmaceutiques. Les parties initiales des courbes d'isothermes montrent une légère augmentation des capacités d'adsorption pour les faibles concentrations en produits pharmaceutiques. Néanmoins, à mesure que la concentration en PCT et ANF dans la phase liquide augmente (jusqu'à 40 mg L<sup>-1</sup>), l'adsorption se produit plus aisément et les isothermes se caractérisent par une forme très favorable, indiquant ainsi une plus grande affinité de **CRS** pour les molécules de **PCT** et **ANF**. Ce comportement est caractéristique d'une adsorption coopérative résultant d'une association favorable entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant [247,248].



**Figure V.9 :** Isothermes d'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur **CRS** et leurs simulations selon le modèle de Gu-Zhu en trait plein. Conditions expérimentales : T = 22 °C ;  $C_0 = 10\text{--}100$  mg L<sup>-1</sup> ; masse d'adsorbant = 50 mg ; volume de solution = 50 mL ; pH 6.8 ; temps d'équilibre = 60 min ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.).

#### V.4.3.1. *Modèle d'isotherme de Gu-Zhu*

Tout d'abord, il convient de souligner que les données expérimentales ne s'ajustent pas adéquatement avec les modèles de Langmuir et de Freundlich puisque ces derniers ne tiennent pas compte des interactions latérales adsorbat-adsorbat. Les données expérimentales ont été analysées avec le modèle d'isotherme à trois paramètres de Gu-Zhu [117,118] qui est une combinaison des équations d'isothermes de Langmuir et de Freundlich, utilisé pour divers types d'isothermes d'adsorption de type *S*. Le modèle de Gu-Zhu est souvent utilisé pour décrire l'adsorption de tensioactifs sur des matériaux solides, car les interactions latérales entre les molécules adsorbées dans la monocouche ne sont pas négligées dans ce modèle. Le modèle suppose que la couche adsorbée est composée d'agrégats de tensioactif. Ainsi, pour divers types d'isothermes d'adsorption de type *S*, la première étape implique l'adsorption des molécules de tensioactif sous forme de molécules individuelles ou d'ions. La deuxième étape conduit ensuite à une adsorption croissante au fur et à mesure que des agrégats de surface se forment par interaction des chaînes hydrophobes des molécules de tensioactif entre elles.

La figure V.9 montre une excellente corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Gu-Zhu avec un accord parfait entre les valeurs des capacités d'adsorption expérimentales et calculées. Le tableau V.2 regroupe les valeurs des paramètres du modèle où l'on peut constater des coefficients de corrélation  $R^2$  ajustés supérieurs à 0.999. De plus, les RMSE sont remarquablement proches de zéro, avec des valeurs de l'ordre de  $6.87 \cdot 10^{-7}$  et  $1.03 \cdot 10^{-6}$  pour respectivement **ANF** et **PCT**. Ces résultats démontrent clairement que le modèle de Gu-Zhu illustre fidèlement le processus d'adsorption de l'acide niflumique et de paracétamol sur **CRS**.

Les données expérimentales d'adsorption des produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF** sur **CRS** ont été en outre analysées par linéarisation du modèle isotherme de Gu-Zhu. Étant donné que  $q_\infty$  peut être obtenu à partir des plateaux des isothermes d'adsorption ( $q_m$  expérimental), la corrélation des données avec l'expression linéaire de l'équation de Gu-Zhu donne effectivement une ligne droite sur l'ensemble des concentrations, comme indiqué sur la figure V.10. Les valeurs des constantes  $n_g$  et  $K_{GZ}$  obtenues à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des tracés sont consignées dans le tableau V.2. Le modèle décrit parfaitement les isothermes d'adsorption avec des  $R^2$  ajustés très élevés et des valeurs de RMSE relativement faibles. D'autre part, le nombre moyen d'agrégation  $n_g$  s'est avéré être de 2.53 et 4.25 pour respectivement **PCT** et **ANF**. A partir des valeurs  $K_{GZ}$  (Tableau V.2), on peut calculer

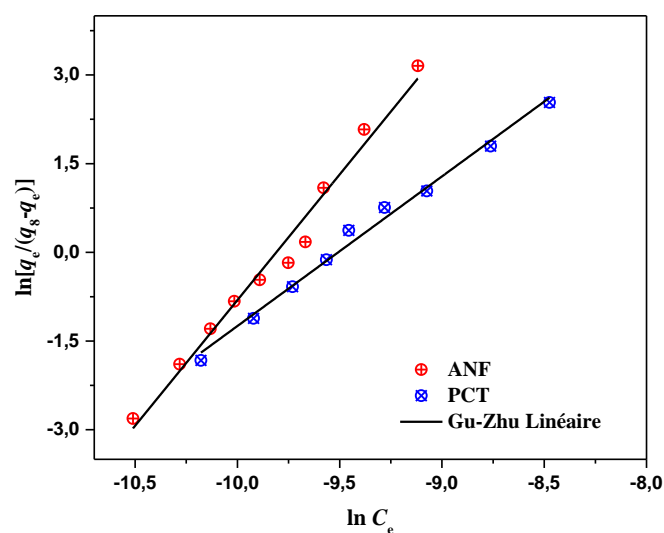
l'énergie libre standard d'agrégation ( $\Delta G^0$ ) pour 1 mole de produits pharmaceutiques en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\Delta G^0 = -(1/n_g)RT \ln K_{GZ} \quad (30)$$

Où  $n_g$  est le nombre de monomères dans les agrégats pharmaceutiques. Les valeurs calculées de  $\Delta G^0$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le matériau réticulé **CRS**.

**Tableau V.2 :** Paramètres estimés par régression non-linéaire et linéaire du modèle de Gu-Zhu des isothermes d'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur **CRS**. \* ( $q_m$  expérimental déterminé à partir des plateaux des isothermes d'adsorption).

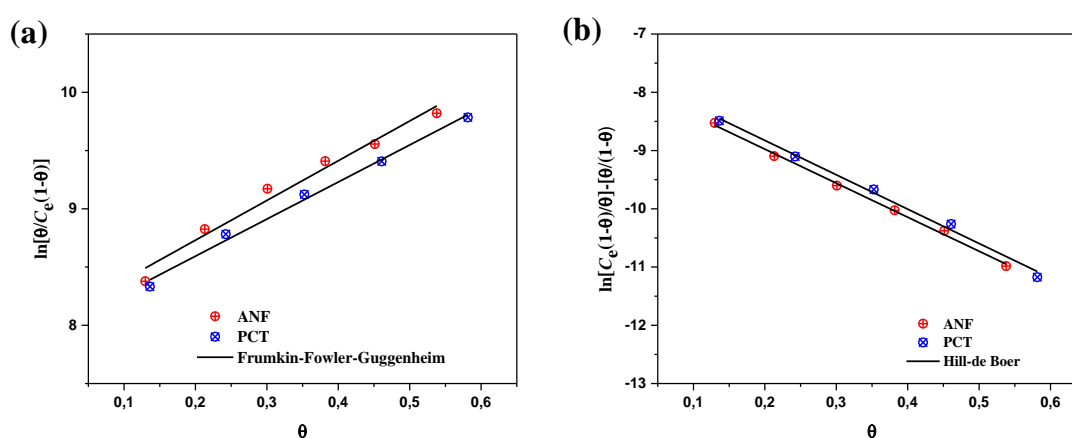
Adsorbat	Paramètres non-linéaires		Paramètres linéaires	
	ANF	PCT	ANF	PCT
$q_\infty 10^4$ (mol g <sup>-1</sup> )	1.458	2.066	1.442*	2.031*
$n_g$	4.38	2.47	4.25	2.53
$K_{GZ}$	$4.51 \cdot 10^{18}$	$1.68 \cdot 10^{10}$	$1.27 \cdot 10^{18}$	$2.78 \cdot 10^{10}$
$-\Delta G^0$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	24.05	23.37	19.71	19.49
RMSE	$6.87 \cdot 10^{-7}$	$1.03 \cdot 10^{-6}$	0.196	0.174
$R_{aj}^2$	0.999	0.999	0.979	0.990



**Figure V.10 :** Tracés linéaires du modèle de Gu-Zhu pour l'élimination de **PCT** et **ANF** par **CRS**.

#### V.4.3.2. Modèles de Frumkin-Fowler-Guggenheim et de Hill-de Boer

L'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS** peut aussi être décrite par les modèles isothermes de Frumkin-Fowler-Guggenheim [119] et Hill-de Boer [120,121] dont les équations sont présentées dans le chapitre II (paragraphe II.A.7.2). En fait, ces modèles prennent également en compte l'interaction latérale entre les molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant.



**Figure V.11 :** Tracés linéaires du modèle de Frumkin-Fowler-Guggenheim (a) et celui de Hill-de Boer (b) pour l'élimination de **PCT** et **ANF** par **CRS**.

Ainsi, les tracés linéaires des équations de Frumkin-Fowler-Guggenheim (Fig. V.11a) et Hill-de Boer (Fig. V.11b) réalisés en tenant compte des valeurs de taux de recouvrement,  $\theta < 0.6$  fournissent des lignes droites avec des coefficients de corrélation élevés. Le fait que les données expérimentales d'adsorption soient parfaitement décrites par les modèles de FFG et H-dB indique clairement que l'interaction latérale entre les espèces adsorbées est significative pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur la surface de **CRS**.

D'après le tableau V.3, les valeurs positives obtenues pour le paramètre  $a$  (1.592 et 1.705 pour respectivement **PCT** et **ANF**) indiquent un mécanisme d'adsorption coopérative et reflètent que les interactions latérales sont de nature attractive pour les deux produits pharmaceutiques. Néanmoins, les molécules de paracétamol montrent une interaction latérale relativement plus faible que celles de l'acide niflumique. Les valeurs négatives calculées de  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  ( $-19.49 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour **PCT** et  $-19.71 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour **ANF**) indiquent la spontanéité de

l'adsorption et sont en accord avec un processus d'adsorption physique pour les deux produits pharmaceutiques [249,250].

**Tableau V.3 :** Paramètres de linéarisation des modèles de Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer.

Modèle	Paramètres	PCT	ANF
<b>FFG</b>	$K (10^{-3})$	2.835	3.102
	$a$	1.592	1.705
	$-\Delta G_{\text{ads}}^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	19.49	19.71
	RMSE	0.038	0.074
	$R_{\text{aj}}^2$	0.992	0.975
<b>H-dB</b>	$K_1 (10^{-3})$ (L mol <sup>-1</sup> )	2.08	2.44
	$K_2$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	14.44	14.32
	RMSE	0.063	0.040
	$R_{\text{aj}}^2$	0.994	0.996

La tendance est tout à fait similaire avec le modèle de Hill-de Boer. Ainsi, comme indiqué dans le tableau VI.3, le paramètre  $K_2$ , connu comme étant l'énergie d'interaction présente une valeur positive à la fois pour **PCT** et pour **ANF**. Ceci indique que les deux produits pharmaceutiques exhibent une interaction attractive adsorbat-adsorbat. D'autre part, que ce soit pour le modèle de FFG ou de HdB, la constante d'adsorption pour **ANF** est légèrement supérieure à celle obtenue pour **PCT**, ce qui dénote de l'affinité relativement supérieure du matériau réticulé **CRS** pour **ANF**.

Il est en fait connu que des paramètres tels que la taille moléculaire, la solubilité dans l'eau, le pKa et la nature des substituants font partie des paramètres physico-chimiques qui affectent particulièrement le processus d'adsorption des molécules organiques aromatiques [251,252]. Les études de sorption ont été menées à pH 6.8, une valeur de pH à laquelle la surface de l'adsorbant **CRS** est chargée négativement (pHpzc = 3,12). Comme discuté précédemment, les données expérimentales d'adsorption indiquent que ni le pH de la solution ni la force ionique n'ont d'effet substantiel sur l'élimination des produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF**. Par ailleurs, les résultats ont démontré qu'il est peu probable que des interactions électrostatiques aient lieu entre les groupements fonctionnels de surface de **CRS** et les molécules de paracétamol (pKa ~ 9,52), qui ne se pas dissociées au pH de travail. D'autre part, compte tenu de la valeur de pKa, il était probable que les molécules de **ANF**

seraient les moins adsorbées en raison des interactions électrostatiques répulsives dominantes entre la forme déprotonée de **ANF** et la surface chargée négativement de l'adsorbant **CRS**. En outre, la présence d'un puissant groupement électro-attracteur tel que le trifluorométhyle dans la structure chimique de **ANF** favoriserait certainement l'agrégation des molécules pharmaceutiques (4.2 monomères), entraînant ainsi une faible capacité d'adsorption de **ANF**. En effet, le nombre de monomères dans les agrégats pharmaceutiques semble décisif dans l'adsorption des produits pharmaceutiques car le nombre le plus faible ( $n \sim 2,5$ ) trouvé pour le paracétamol fournit le  $q_{\max}$  le plus élevé (206 ppm g<sup>-1</sup>) contrairement à celui de l'acide niflumique (145 ppm g<sup>-1</sup>), avec  $n \sim 4.2$ . Ceci indique que le paracétamol pourrait avoir un accès plus facile pour diffuser dans tous les sites de sorption disponibles sur la surface de l'adsorbant cellulosique hyper-réticulé **CRS**.

En conclusion, ces résultats suggèrent fortement que l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS** est coopérative et conduit en une seule étape à la formation d'agrégats contenant  $n$  molécules de produits pharmaceutiques. Afin de situer notre adsorbant par rapport aux autres, le Tableau VI.4 regroupe certaines capacités d'adsorption de **PCT** rapportées dans la littérature avec d'autres adsorbants. La capacité d'adsorption maximale fournit des informations sur l'efficacité d'un adsorbant par rapport aux autres. Bien que  $q_m$  n'ait pas été obtenu dans les mêmes conditions expérimentales, on peut toutefois se rendre compte que l'efficacité d'adsorption obtenue avec le matériau **CRS** est nettement inférieure à celles correspondant aux charbons actifs. D'autre part, on peut également constater qu'elle est relativement meilleure que celles correspondant aux dérivés alcalins synthétisés au cours de ce travail et de celles rapportées dans la littérature pour d'autres adsorbants.

**Tableau V.4 :** Capacité d'adsorption du paracétamol par différents adsorbants.

<b>Adsorbant</b>	<b><math>q_m</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Référence</b>
Cendres de cosse de riz	7.65	[253]
Tiges de raisin	2.18	[40]
<b>CNT</b>	8.82	Cette étude
<b>CNa22</b>	18.27	Cette étude
<b>CK22</b>	11.76	Cette étude
<b>CNa60</b>	16.25	Cette étude
<b>CK60</b>	12.70	Cette étude
Tiges de champignon	338.1	[39]
Tiges de champignon « shiitake »	34.2	[39]
CA- déchets de brasseries	145.4	[35]
CA-coquilles de noix de coco « babassu »	71.39	[254]
CA-coquilles de noix de coco « Dende »	70.62	[254]
CA-gland de chêne	45.45	[28]
CA-déchets de tissus en coton	105	[31]
<b>CRS</b>	<b>30.7</b>	Cette étude

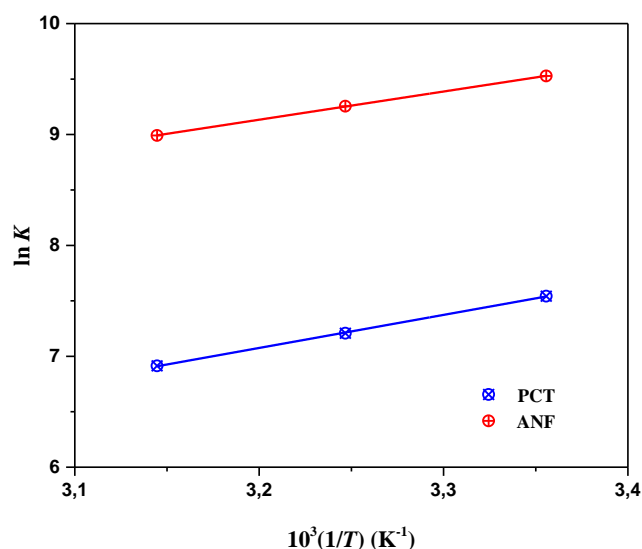
#### V.4.4. *Evaluation des paramètres thermodynamiques*

L'adsorption des produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF** sur le matériau réticulé **CRS** a été étudiée à différentes températures pour déterminer les paramètres thermodynamiques, et les résultats sont consignés dans le tableau V.5. Les expériences menées aux trois températures (295, 308 et 318 K) ont montré qu'il y a une légère diminution dans les quantités de produits pharmaceutiques adsorbées au fur et à mesure que la température augmente, suggérant ainsi la nature exothermique du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont calculés en utilisant l'équation exprimée ci-après [255] :

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (17)$$

Où  $T$  est la température (K),  $R$  représente la constante des gaz parfaits (8.314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) et  $K$  la constante d'équilibre (L mg<sup>-1</sup>).

Les tracés de van 't Hoff de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  donnent des droites (Fig. V.12) à partir desquelles sont calculées les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$ , respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine (Tableau V.5).



**Figure V.12** : Tracés de van 't Hoff pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**.

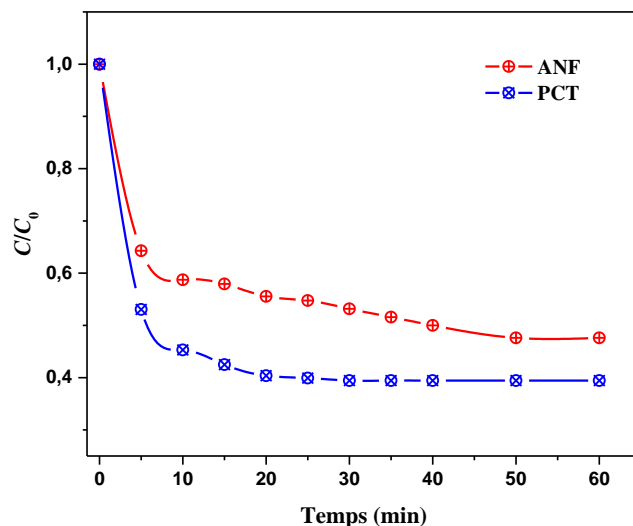
**Tableau V.5** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**.

Adsorbat	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (kJ.mol)		
			295 K	308 K	318 K
<b>PCT</b>	-24.76	-20.46	-18.67	-18.45	-18.25
<b>ANF</b>	-21.13	8.30	-23.60	-23.69	-23.77

Les valeurs négatives de  $\Delta G^0$  comprises entre  $-23.77$  et  $-18.25$  kJ.mol à chaque température impliquent un processus d'adsorption favorable et spontané et confirment donc l'affinité du matériau adsorbant **CRS** pour les produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF**. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles calculées précédemment à partir des modèles d'isothermes de Gu-Zhu et de Frumkin-Fowler-Guggenheim (cf. Tableaux V.2 et V.3). De même et en bonne conformité avec les résultats retrouvés à travers les modèles isothermes de FFG et de HdB, l'affinité de l'adsorbant **CRS** vis-à-vis de **ANF** est à nouveau confirmée par la valeur positive de  $\Delta S^0$ , ce qui indique une augmentation du degré de liberté des molécules adsorbées de **ANF** et suggère également l'augmentation du désordre dans le système à l'interface solide/soluté lors du processus d'adsorption avec quelques changements structuraux dans l'adsorbat et l'adsorbant. Les valeurs négatives de  $\Delta H^0$  indiquent que

l'adsorption est exothermique et suggèrent également que le processus de sorption est une adsorption physique.

### V.5. Cinétiques de l'adsorption de PCT et de ANF sur CRS



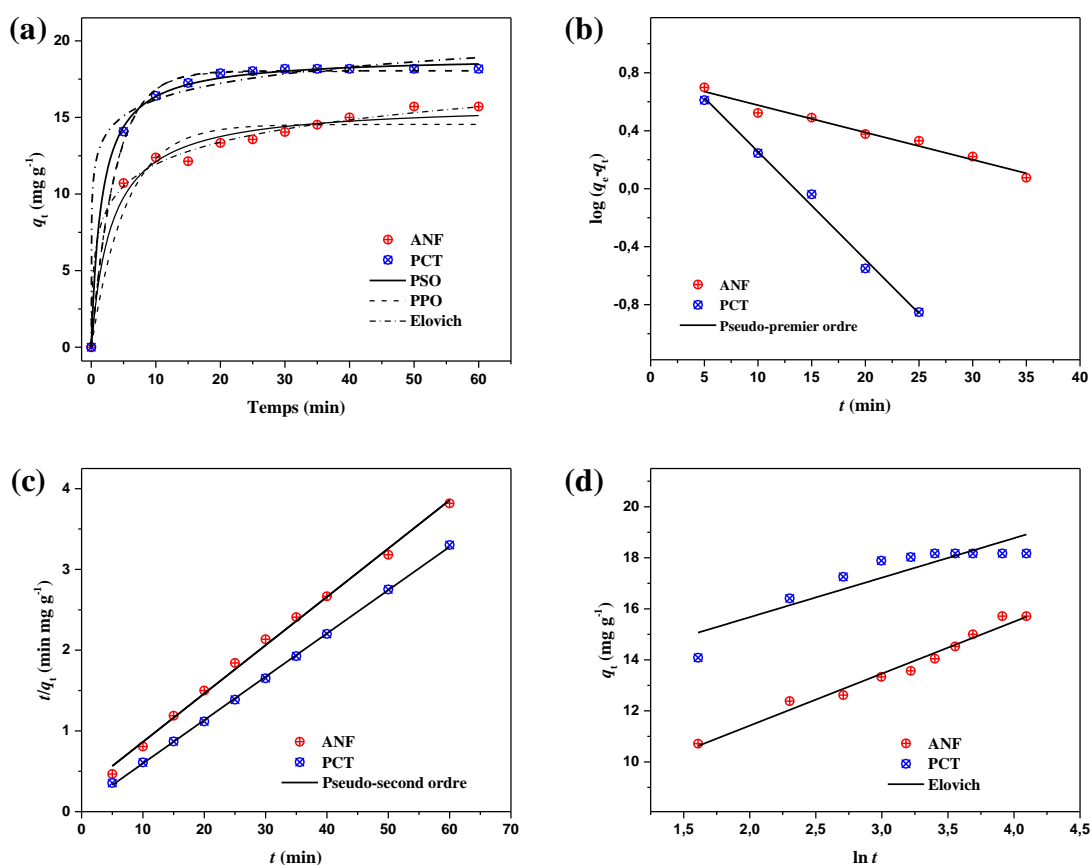
**Figure V.13 :** Cinétiques d'adsorption du paracétamol et de l'acide niflumique sur CRS.

Conditions expérimentales :  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH } 6.8$  ;  $C_0 = 30\text{ mg L}^{-1}$  ; masse d'adsorbant = 50 mg ; volume de solution = 50 ml ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.

La figure V.13 montre que les cinétiques d'adsorption de paracétamol et de l'acide niflumique sur le matériau réticulé CRS sont assez rapides. En effet, la concentration initiale en produits pharmaceutiques diminue rapidement avec le temps, indiquant la disponibilité de nombreux sites de sorption facilement accessibles. De plus, le processus d'adsorption est uniforme, ce qui suggère de fortes interactions entre les produits pharmaceutiques et le polymère cellulosique réticulé. Le maximum de paracétamol est séquestré de la solution durant les 30 premières minutes de temps de contact tandis que pour l'acide niflumique, le plateau d'équilibre n'est atteint qu'au bout de 50 minutes de temps de contact. Par la suite, la concentration des produits pharmaceutiques dans la phase liquide demeure presque constante indiquant la fin du processus de sorption, faute de disponibilité de sites de sorption sur la surface du matériau CRS. Par conséquent, un temps de contact d'une durée de soixante minutes s'avère suffisant pour l'établissement des équilibres d'adsorption de PCT et de ANF.

Afin d'étudier le mécanisme de contrôle du processus d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le matériau réticulé CRS, les données cinétiques expérimentales ont été

analysées par ajustement des équations des modèles cinétiques de Lagergren [125], Ho et McKay [126], et Elovich [128,129] sous leurs formes non linéaire et linéaire (Fig. V.14).



**Figure V.14 :** (a) Simulations des cinétiques d'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS** par les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich ; Tracés linéaires des modèles de PFO (b), PSO (c) et Elovich (d).

Les paramètres obtenus pour les modèles cinétiques sont présentés dans le tableau VI.6. La qualité de l'ajustement des modèles entre les données expérimentales et prédites est exprimée par le coefficient de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2$ ) et l'erreur-type (RMSE). A travers la figure V.14a et les paramètres du tableau V.6, il apparaît clairement qu'en simulation les données expérimentales sont très bien représentées par les équations des trois modèles cinétiques avec des  $R^2$  ajustés supérieurs à 0.99 et un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées.

**Tableau V.6 :** Estimations linéaires et non linéaires des paramètres cinétiques de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et d'Elovich pour l'adsorption de **PCT** et de **ANF** sur **CRS**.

Modèle	Paramètres	Non linéaire		Linéaire	
		PCT	ANF	PCT	ANF
<b>PPO</b>	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	17.95	14.55	9.99	5.81
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.289	0.195	0.171	0.043
	RMSE	0.118	0.286	0.045	0.028
	$R_{aj}^2$	0.996	0.998	0.990	0.968
<b>PSO</b>	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	18.98	15.91	18.63	16.70
	$K_2$ (g mg min <sup>-1</sup> )	0.033	0.020	0.047	0.013
	RMSE	0.051	0.166	0.009	0.060
	$R_{aj}^2$	0.999	0.999	0.999	0.996
<b>Elovich</b>	$\alpha 10^{-3}$ (mg g min <sup>-1</sup> )	5.78	0.072	5.22	0.075
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	0.652	0.488	0.645	0.491
	RMSE	0.499	0.219	0.530	0.233
	$R_{aj}^2$	0.999	0.999	0.810	0.975

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

Les graphiques des représentations linéaires de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  montrent que la linéarité des droites n'est observée que durant la période initiale où eut lieu une adsorption rapide (25–35 min) des deux produits pharmaceutiques (Fig. V.14b). Bien que les valeurs des coefficients  $R^2$  ajustés soient élevées (0.990 pour **PCT** et 0.968 pour **ANF**), le processus d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le matériau **CRS** ne semble pas s'ajuster fidèlement au modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'ensemble de la période d'adsorption. De plus, les valeurs de capacité d'adsorption calculées ( $q_e$ , calculé) à partir du modèle de Lagergren ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales ( $q_e$ , expérimental).

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

En revanche, les graphiques des représentations linéaires de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (Fig. V.14c) donnent d'excellents résultats en rapport avec les critères de coefficients de corrélation

$R^2$  ajustés et de RMSE. En effet, une parfaite corrélation est observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique de pseudo-second ordre avec des valeurs élevées de  $R_{aj}^2$  et de faibles valeurs d'erreur-type (Tableau V.6). De plus, les valeurs de  $q_e$  calculées à partir du modèle montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre de **PCT** ( $0.123 \text{ mmol g}^{-1}$ ) est nettement supérieure à celle de **ANF** ( $0.059 \text{ mmol g}^{-1}$ ). L'accord entre ces valeurs et celles des quantités expérimentales (écart d'environ 2 %) souligne ainsi la représentativité du modèle. En parfait accord avec les données expérimentales, la valeur de la constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $K_2$ ) est également plus de trois fois supérieure pour l'adsorption de **PCT** que celle de **ANF**. Par ailleurs, les paramètres de temps de demi-réaction ( $t_{1/2}$ ) [256] et du taux initial d'adsorption ( $h$ ) [257] estimés selon les équations exprimées ci-dessous :

$$t_{1/2} = 1/K_2 q_e \quad (31)$$

$$h = K_2 q_e^2 \quad (32)$$

Où  $q_e$  est la quantité totale adsorbée, ont révélé que le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la quantité adsorbée totale de **PCT** n'est que de 1.15 min tandis que pour **ANF**, ce temps est quadruplé et passe à 4.71 minutes. La décélération de la vitesse d'adsorption de **ANF** par rapport à celle de **PCT** ne pourrait être corrélée qu'au nombre  $n$  d'agrégats de molécules adsorbées puisque la sorption d'agrégats contenant  $\sim 4.25$  molécules de **ANF** paraît plus lente que celle de **PCT**, ne formant que 2.5 molécules dans ses agrégats. La même tendance est observée pour les taux initiaux d'adsorption ( $h$ ) avec des valeurs de 15.98 et 3.48  $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  pour respectivement **PCT** et **ANF**. Là encore, le nombre  $n$  est certainement déterminant pour les quantités initiales adsorbées quand bien même le diamètre moyen des molécules de produits pharmaceutiques est du même ordre de grandeur (1.16 et 1.35 nm, respectivement pour **PCT** et **ANF**). Enfin pour conclure, on peut en déduire que bien que la DTP ait démontré que la plupart des pores du **CRS** sont des mésopores de diamètre d'environ 27 nm, des pores suffisamment amples pour pouvoir pleinement supporter les différents arrangements d'agrégats de molécules de **PCT** et de **ANF**, l'adsorbant montre cependant une meilleure efficacité d'adsorption envers le paracétamol. Ceci s'explique par le fait que les agrégats de molécules d'acide niflumique adsorbées pourraient simplement être agglomérés aux contours des pores tandis que les molécules de paracétamol diffuseraient à l'intérieur des pores du matériau hyper-réticulé **CRS**.

### V.5.3. *Modèle d'Elovich*

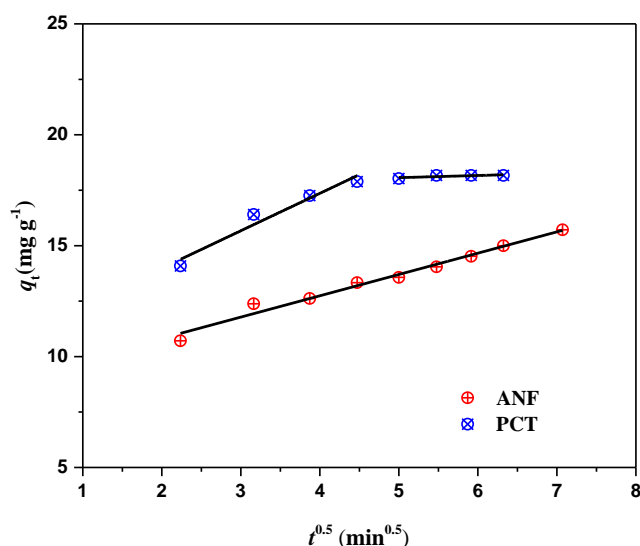
Le modèle cinétique d'Elovich utilisé pour ajuster les données expérimentales pour l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le matériau **CRS** suppose que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes et que les interactions entre les espèces adsorbées ne pourraient pas affecter substantiellement la cinétique d'adsorption [128]. La figure V.14d représente les tracés linéaires de l'équation d'Elovich pour les données expérimentales d'adsorption des produits pharmaceutiques. Une relation linéaire entre les quantités adsorbées ( $q_t$ ) et  $\ln(t)$  sur toute la période de sorption n'est cependant obtenue que pour **ANF**, avec un excellent coefficient de corrélation ajusté ( $> 0,97$ ) par ailleurs. A l'inverse, le processus d'adsorption de **PCT** ne semble pas s'adapter adéquatement avec l'équation d'Elovich. Les constantes cinétiques  $\alpha$  et  $\beta$  sont calculées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, et les valeurs sont regroupées dans le tableau V.6. Des valeurs plus élevées de  $\alpha$  indiquent une vitesse d'adsorption initiale plus élevée alors que des valeurs inférieures de constante de désorption  $\beta$  indiquent le nombre de sites disponibles pour l'adsorption. La constante  $\beta$  est étroitement liée à l'étendue de la couverture de surface, ainsi un taux d'adsorption initial rapide se traduira par moins de surface d'adsorption disponible pour l'adsorbat [258]. Ces résultats sont cohérents avec ceux antérieurement rapportés par d'autres auteurs sur l'adsorption du paracétamol sur des matériaux nanocomposites et en rapport avec des systèmes de chimisorption conventionnels [259,260].

En se basant sur les résultats des coefficients de corrélation ajustés ( $R_{aj}^2$ ) et d'erreur-type (RMSE) présentés dans le tableau V.6, on constate que l'ajustement linéaire ou non linéaire des modèles permet de fournir de meilleures estimations des paramètres cinétiques. Néanmoins, à l'exception du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour lequel les valeurs de  $q_e$  calculées divergent totalement de celles expérimentales, le modèle de pseudo-second ordre permet de fournir le meilleur ajustement des données expérimentales pour la description de la cinétique d'adsorption des produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF** sur le matériau cellulosique hyper-réticulé **CRS**. Les résultats montrent également que l'équation d'Elovich reproduit aussi parfaitement les données expérimentales relatives à l'adsorption de l'acide niflumique.

## V.6. Analyse du mécanisme de diffusion dans les pores

### V.6.1. Modèle de Weber-Morris

La possibilité de résistance de diffusion intra-particulaire affectant l'adsorption des produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF** sur le matériau réticulé **CRS** a été examinée plus en détail en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire [127]. La figure V.15 montre les tracés de l'équation de Weber-Morris pour les données expérimentales de l'adsorption des produits pharmaceutiques. Pour que la diffusion intra-particulaire soit l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption, le tracé de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  devrait être linéaire et passer par l'origine [127,227-262]



**Figure V.15 :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**. Conditions expérimentales :  $T = 22$  °C ; pH 6.8 ;  $C_0 = 30$  mg L<sup>-1</sup> ; masse d'adsorbant = 50 mg ; volume de solution = 50 ml ; vitesse d'agitation = 100 tours/min.

Le graphique pour l'adsorption de **ANF** donne une ligne droite pour toute la période d'adsorption suggérant ainsi l'implication de la diffusion intra-particulaire dans le processus d'adsorption. Cependant, la déviation du tracé de l'origine suggère que le processus d'adsorption pourrait être contrôlé par diffusion dans le film liquide [258]. D'autre part, les données expérimentales d'adsorption de **PCT** fournissent deux tracés linéaires indiquant l'occurrence simultanée de deux étapes dans le processus d'adsorption. La première étape illustre la diffusion externe qui contrôle la migration des molécules de **PCT** de la solution vers la couche limite de la phase liquide tandis que la seconde est attribuée au stade

d'équilibre final, et où la diffusion interne contrôle le transfert des molécules de **PCT** de la surface externe de l'adsorbant vers la surface interne des pores du matériau réticulé **CRS** [263]. Les pentes des tracés de diffusion intra-particulaire donnent les valeurs des constantes de vitesse  $k_{id}$  et les valeurs de l'ordonnée à l'origine  $C$  (Figure V.15 et Tableau V.7) fournissent les mesures de l'épaisseur de la couche limite. Plus la valeur de  $C$  est élevée, plus l'effet de couche limite est important.

**Tableau V.7** : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

Paramètres	PCT	ANF
$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	1.68	0.96
$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	10.61	8.89
RMSE	0.308	0.200
$R_{aj}^2$	0.953	0.980

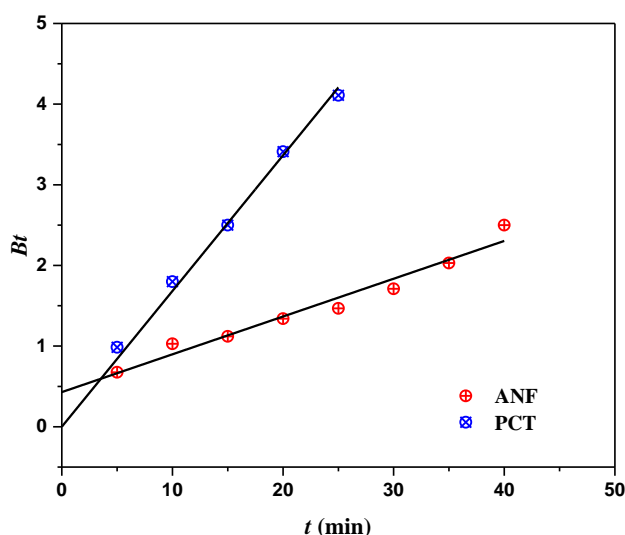
La vitesse d'adsorption du paracétamol lors de la première étape ( $k_{id1}$ ) est d'ordre plus élevé que dans la seconde avec respectivement des valeurs de 1.68 et 0.30 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>. Comme on peut le constater dans la figure V.15, l'adsorption de **ANF** se déroule en une seule étape et fournit une valeur de  $k_{id}$  de 0.96 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>. Durant cette première étape et quelque soit le produit pharmaceutique, les molécules de **PCT** ou de **ANF** sont adsorbés par les pores externes disponibles à la surface de la structure extérieure de l'adsorbant **CRS**, de sorte que les vitesses de sorption sont très élevées. Lorsque la saturation de ces sites est atteinte et en tenant compte des arrangements d'agrégats ( $n$ ) et la taille moléculaire des produits pharmaceutiques, seules les molécules de **PCT** (de taille plus petite et un nombre  $n$  petit) migrent à l'intérieur du réseau tridimensionnel et diffusent dans les pores de surface internes pour être adsorbés dans les profondeurs du polymère réticulé. Ainsi, la résistance à la diffusion augmente progressivement à mesure que les molécules de **PCT** diffusent dans les pores internes, entraînant ainsi une diminution de la vitesse de diffusion jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Par conséquent, l'écart dans les valeurs de  $k_{id1}$  et  $k_{id2}$  est attribué aux étapes de sorption des surfaces externe et interne. En résumé, ces résultats démontrent que les processus d'adsorption de **PCT** et **ANF** qui sont décrits par des vitesses  $k_{id1}$  plus rapides est sans aucun doute contrôlé par un mécanisme de diffusion intra-particulaire et dans une moindre mesure par diffusion dans le film liquide.

### V.6.2. Modèle de Boyd

D'autre part, les données expérimentales d'adsorption ont été analysées par l'équation cinétique de Boyd *et al.* [212] et exprimée comme suit :

$$F = \frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 Bt}}{n^2} \quad \text{avec} \quad B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (33)$$

Où  $F$  est la fraction partielle à l'équilibre,  $B$  est une constante,  $D_i$  est le coefficient de diffusion effectif et  $r$  est le rayon de la particule en supposant que toutes les particules de l'adsorbant sont des sphères uniformes. Les valeurs de  $Bt$  correspondantes aux valeurs expérimentales de  $F$  sont obtenues à partir de la table de Reichenberg [264] et sont ensuite tracées en fonction de  $t$ . Comme le montre la figure V.16, le tracé de  $Bt$  vs.  $t$  pour ANF donne une ligne droite qui ne passe pas par l'origine, ce qui indique que le processus de contrôle de la vitesse peut éventuellement être une diffusion dans le film du liquide. La prépondérance de la diffusion intra-particulaire dans le processus d'adsorption de ANF demeure vraisemblable compte tenu du point d'intersection (0.429) du tracé passant tout près de l'origine. Cependant, ce mécanisme n'est pas la seule étape limitante de la cinétique d'adsorption.



**Figure V.16 :** Application du modèle de Boyd pour l'adsorption de PCT et ANF sur CRS.

En revanche, le tracé pour PCT donne effectivement une ligne droite passant par l'origine, indiquant ainsi que la diffusion intra-particulaire est l'étape contrôlant la cinétique d'adsorption. Les coefficients  $R^2$  ajustés et les valeurs RMSE indiquent un bon ajustement pour les deux produits pharmaceutiques (Tableau V.8). Les valeurs des coefficients de

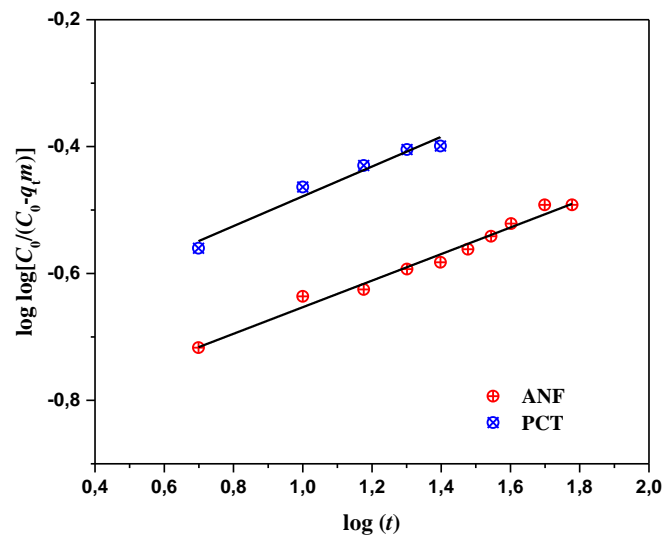
diffusion effectifs ( $D_i$ ) calculées à partir de la pente (valeur de  $B$ ) sont rapportées dans le Tableau VI.8. Le rayon moyen de la particule a été estimé à 0.0115 cm puisque les particules **CRS** sont de taille 210-250  $\mu\text{m}$ . Les coefficients  $D_i$  calculés pour les molécules de produits pharmaceutiques impliquées dans le processus d'adsorption sont du même ordre de grandeur par rapport à ceux rapportés dans la littérature pour l'adsorption de composés organiques sur des polymères macroporeux et hyper-réticulés [263,265] (Valderrama et al. 2007 ; Azanova et Hradil 1999).

**Tableau V.8 :** Paramètres du modèle de Boyd pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**.

	<b>PCT</b>	<b>ANF</b>
Ordonnée à l'origine	<b>0</b>	0.429
Pente	0.168	0.046
$D_i \times 10^{14}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	2.250	6.270
RMSE	0.090	0.106
$R_{aj}^2$	0.998	0.961

### V.6.3. *Modèle de Bangham*

L'applicabilité du modèle cinétique de Bangham [130,131] pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS** a été évaluée. Dans le cas où les données expérimentales sont représentées par l'équation de Bangham, cela indiquerait alors que la cinétique d'adsorption est limitée par la diffusion dans les pores. Les tracés du double logarithmique en fonction de  $\log(t)$  donnent des droites linéaires (Fig. V.17) montrant ainsi que la diffusion des produits pharmaceutiques dans les pores de **CRS** contrôlent essentiellement le processus d'adsorption. Cependant, la comparaison des paramètres du modèle (Tableau VI.9) indique que l'équation de Bangham fournit un meilleur ajustement des données expérimentales pour **ANF** par rapport à **PCT**. La régression linéaire donne un coefficient de corrélation  $R^2$  ajusté d'une valeur de 0.980 indiquant ainsi un bon ajustement des données expérimentales de sorption de **ANF** par le modèle de Bangham et que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion dans les pores.



**Figure V.17 :** Application du modèle de Bangham pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**.

**Tableau V.9 :** Paramètres du modèle de Bangham pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**.

	<b>PCT</b>	<b>ANF</b>
$\alpha$	0.234	0.209
$K_B 10^3 (L g^{-1})$	0.445	0.316
RMSE	0.010	0.009
$R_{aj}^2$	0.965	0.980

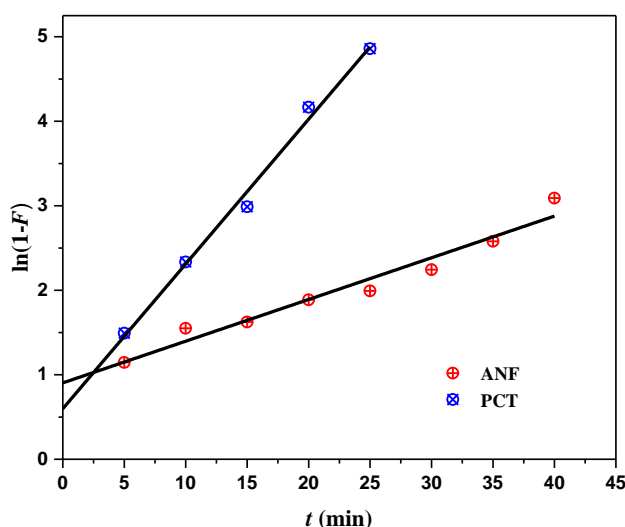
#### V.6.4. *Modèle de diffusion dans le film liquide*

Si la diffusion dans le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption des produits pharmaceutiques sur le matériau réticulé **CRS**, l'expression suivante peut alors être utilisée [255] :

$$\ln(1 - F) = -k_{df} t \quad (34)$$

Où,  $F = q_t/q_e$ , est la fraction partielle à l'équilibre et  $k_{df}$  est la constante de vitesse de diffusion dans le film liquide.

Ainsi, un tracé linéaire de  $\ln(1-F)$  en fonction de  $t$  et passant par l'origine indique que la cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion à travers le film liquide entourant l'adsorbant solide. Bien que de bonnes lignes droites aient pu être obtenues avec ce modèle, elles ne passent cependant pas par l'origine (Fig. V.18). Les résultats de l'analyse de régression linéaire pour les produits pharmaceutiques **PCT** et **ANF** sont regroupés dans le tableau V.10.



**Figure V.18** : Application du modèle de diffusion dans le film liquide pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**.

**Tableau V.10** : Paramètres du modèle de diffusion dans le film liquide pour l'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS**.

	<b>PCT</b>	<b>ANF</b>
Pente	0.171	0.049
Ordonnée à l'origine	0.598	0.903
RMSE	0.103	0.118
$R_{aj}^2$	0.992	0.957

Les points d'intersection des tracés donnent des valeurs d'ordonnées à l'origine supérieures à zéro (0.598 pour **PCT** et 0.903 pour **ANF**), ce qui suggère que le processus n'est pas exclusivement contrôlé par la diffusion dans le film liquide et que le processus pourrait être entravé par le phénomène d'agrégation de molécules de produits pharmaceutiques. De

plus, les valeurs de constante de vitesse de diffusion dans le film liquide ( $k_{df}$ ) montrent que l'adsorption de **PCT** (0.171) est plus rapide que celle de **ANF** (0.049), ce qui peut également être lié au nombre d'agrégats  $n$  de ces produits pharmaceutiques.

En conclusion, nous avons vu que le processus d'adsorption de **PCT** et **ANF** est caractérisé par une cinétique très rapide de sorte que l'équilibre est atteint au bout de 30–50 minutes de temps de contact. Le modèle de Weber et Morris a montré que la vitesse d'adsorption des produits pharmaceutiques sur **CRS** est contrôlée par le transport dans les pores et où l'adsorption de surface sur **CRS** est prédominante. Par conséquent, la vitesse globale d'adsorption de **PCT** et **ANF** semble être contrôlée par la diffusion intra-particulaire simultanément dans les pores externes et internes de l'adsorbant cellulosique hyper-réticulé **CRS**. Il apparaît également que le faible nombre de monomères de produits pharmaceutiques ( $n$ ) dans les agrégats favorise la diffusion et la migration des molécules de **PCT** dans les pores de surface internes du matériau réticulé **CRS**. Ceci a été examiné et corroboré par des tests de désorption sur le matériau **CRS** saturé en produits pharmaceutiques au terme des expériences d'adsorption. Ainsi, **ANF** peut être entièrement désorbé à l'aide d'une solution aqueuse de pH 1.2 par agitation vigoureuse pendant 30 minutes, tandis que **PCT** nécessite deux lavages successifs avec une solution aqueuse de pH 4. Le premier lavage permet de récupérer 90 % de **PCT** adsorbé et ce n'est qu'après un second lavage qu'une désorption complète est atteinte.

## V.6. Conclusion

Nous avons montré que l'incorporation de ponts sebacoylé dans la matrice de la cellulose permet d'accéder à un matériau cellulosique mésoporeux **CRS** possédant d'excellentes propriétés texturales. Ainsi, le renforcement de la fonctionnalité de surface apporté par les groupements ester concède au matériau **CRS** des capacités d'adsorption de paracétamol et d'acide niflumique plus élevées que celles de la cellulose et de ses dérivés alcalins ainsi qu'un temps d'équilibre plus rapide. L'adsorption de **PCT** et **ANF** sur **CRS** est indépendante du pH et le matériau adsorbant montre une sélectivité élevée pour les produits pharmaceutiques en présence de cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  dans l'eau.

Les modèles d'isothermes de Gu-Zhu, Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer décrivent adéquatement l'adsorption de paracétamol et de l'acide niflumique et indiquent que les interactions latérales sont dominantes pour l'adsorption de ces espèces sur la surface du matériau **CRS**. Le paracétamol et l'acide niflumique exhibent tous deux des interactions

latérales attractives et leur adsorption sur **CRS** est coopérative, conduisant à la formation d'agrégats de  $n$  monomères de produits pharmaceutiques. Plus la valeur de  $n$  est faible, meilleure est l'adsorption du produit pharmaceutique. Ainsi, le paracétamol montre une capacité d'adsorption plus élevée que celle de l'acide niflumique, qui présente un  $n$  plus élevé. L'étude de l'influence de la température montre que l'adsorption des produits pharmaceutiques sur **CRS** est un processus exothermique et suggère également que le processus de sorption est une adsorption physique. La cinétique d'adsorption de paracetamol sur la cellulose hyper-réticulée est beaucoup plus rapide que celle de l'acide niflumique. Par conséquent, la vitesse d'adsorption de l'acide niflumique est ralentie en raison de son nombre plus élevé d'agrégats de monomères.

Indépendamment de la taille énorme des pores (27 nm) dans la cellulose réticulée, il apparaît à nouveau que  $n$  contrôle aussi l'étape de diffusion intra-particulaire de sorte que les molécules de **ANF** sont agglomérées aux contours des pores, tandis que les molécules de **PCT** migrent à l'intérieur du réseau tridimensionnel et diffusent dans les pores de surface internes de l'adsorbant **CRS**. Ce constat est confirmé par des essais de désorption où les molécules de **ANF** peuvent être totalement désorbées dès le premier lavage tandis que celles de **PCT** nécessitent deux lavages successifs pour une désorption complète.

Ces résultats démontrent que le paracétamol et l'acide niflumique subissent un processus d'adsorption physique réversible, sans réaction chimique à la surface de l'adsorbant **CRS** et que le mécanisme d'adsorption dominant est probablement une liaison hydrogène entre les molécules de **PCT** et **ANF** et les sites oxygénés de surface du matériau adsorbant **CRS**.



*CONCLUSION*

*GENERALE*

## CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de cette thèse étaient d'évaluer les capacités d'adsorption de contaminants organiques émergents par de matériaux polymériques fonctionnels possédant des propriétés texturales et chimiques différentes et de comprendre les mécanismes d'adsorption des molécules pharmaceutiques de paracétamol et d'acide niflumique sur ces adsorbants.

Pour ce faire, nous avons réalisé une première évaluation de la capacité de la cellulose dans son état brut à éliminer deux modèles d'anti-inflammatoires non stéroïdiens, le paracétamol et l'acide niflumique, afin de pouvoir comparer par la suite son potentiel d'adsorption à l'égard de ceux des matériaux synthétisés. Au cours de ce travail, nous avons procédé à la modification chimique de la cellulose par des traitements avec de la soude et de la potasse de façon à créer davantage de sites d'adsorption sur les surfaces des matériaux modifiés.

Les résultats des caractérisations des dérivés alcalins de la cellulose par spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage ont montré que l'utilisation de solutions alcalines entraîne un gonflement des fibres de cellulose et que l'élévation de la température lors du traitement alcalin favorise davantage la conversion de la cellulose I en cellulose II avec une destruction partielle de la structure fibreuse. Les mesures des  $pH_{PZC}$  montrent que la formation de complexes alcalins conduit à une augmentation de la valeur du  $pH_{PZC}$ .

L'étude cinétique conduite à pH 6.2 avec les cinq matériaux adsorbants a montré la supériorité dans l'efficacité d'élimination des dérivés cellulosiques **CNa60** et **CK60**, issus du traitement de la cellulose par respectivement NaOH et KOH à 60 °C et l'analyse des valeurs de la vitesse d'adsorption initiale met en exergue la rapidité du processus d'adsorption de paracétamol pour ces matériaux. Nous avons montré que la nature des groupements fonctionnels de surface de ces matériaux, en particulier les fonctions alcoolates de surface favoriseraient la diffusion des molécules de paracétamol dans la structure poreuse des matériaux **CNa60** et **CK60**.

Les résultats de cette étude ont montré que le modèle cinétique de pseudo-second ordre permet de décrire convenablement la fixation du paracétamol sur les cinq matériaux adsorbants utilisés, suggérant ainsi que l'adsorption est régie par une chimisorption. De plus,

l'évaluation de l'applicabilité du modèle de Boyd et de celui de la diffusion externe a mis en évidence la prépondérance du phénomène de diffusion dans les pores des fibres cellulosiques et a confirmé que l'adsorption du paracétamol sur la cellulose et sur ses dérivés alcalins, est principalement régie par la diffusion intra-particulaire. Nous avons également montré qu'au pH de travail, les interactions électrostatiques entre les molécules de paracétamol et les adsorbants sont minimisées et que l'adsorption est majoritairement contrôlée par des interactions dispersives entre les surfaces des matériaux cellulosiques chargées soit positivement ou négativement selon leurs  $pH_{PZC}$  respectifs et les molécules de paracétamol non dissociées.

La comparaison des capacités d'adsorption maximales indique que les matériaux sodés **CNa22** et **CNa60** fixent des quantités de paracétamol plus importantes que celles de leurs homologues potassiques **CK22** et **CK60** tandis que ces derniers possèdent à leur tour une meilleure capacité d'adsorption que celle de la cellulose brute **CNT**. En outre, l'adsorption de paracétamol sur les adsorbants **CNa22**, **CK22**, **CNa60** et **CK60** est mieux décrite par le modèle de Redlich-Peterson alors que le modèle de Sips s'avère être le mieux adapté pour décrire fidèlement l'adsorption de paracétamol sur **CNT**.

En revanche, les modèles de Langmuir-Freundlich et de Sips décrivent très convenablement l'adsorption de l'acide niflumique sur **CNT** et **CNa22**. La faible capacité d'adsorption de l'acide niflumique sous sa forme protonée à pH 1.2 met en exergue le rôle des interactions électrostatiques répulsives avec la surface des adsorbants. Nous avons montré que l'interaction la plus vraisemblable entre les molécules d'acide niflumique et les matériaux adsorbants implique de faibles interactions entre le groupement acide carboxylique de l'acide niflumique avec la surface de l'adsorbant, en parfait accord avec le rôle de la liaison hydrogène.

La seconde étape de notre travail avait pour objectif la synthèse d'un matériau cellulósique hyper-réticulé par une simple réaction d'estérification de la cellulose avec le chlorure de sébacoylé en tant qu'agent de réticulation. Le matériau adsorbant ainsi préparé est caractérisé par FTIR, RMN CP-MAS  $^{13}C$ , ATG/DTG, SEM et BET et les résultats ont confirmé la forte teneur en groupements ester dans le matériau hyper-réticulé.

La distribution des tailles des pores obtenue par la méthode BJH sur l'isotherme d'adsorption d'azote montre que le matériau réticulé est exclusivement mésoporeux. En effet, la structure mésoporeuse du matériau adsorbant créée lors de la réticulation s'est avérée être

un facteur déterminant dans le comportement d'adsorption des produits pharmaceutiques. Ainsi, les isothermes d'adsorption de paracétamol et de l'acide niflumique sur le matériau réticulé sont de type *S* et s'ajustent parfaitement avec les modèles de Gu-Zhu, Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer.

A partir du modèle d'isotherme de Gu-Zhu, les résultats indiquent un mécanisme d'adsorption coopérative conduisant à la formation d'agrégats contenant respectivement 2.53 et 4.25 molécules de paracétamol et d'acide niflumique. De plus, les modèles de Frumkin-Fowler-Guggenheim et Hill-de Boer reflètent que les interactions latérales sont de nature attractive pour les deux produits pharmaceutiques. Plus la valeur de  $n$  est faible, meilleure est l'adsorption du produit pharmaceutique. Ainsi, le paracétamol montre une capacité d'adsorption plus élevée que celle de l'acide niflumique, qui présente un  $n$  plus élevé. L'étude de l'influence de la température montre que l'adsorption des produits pharmaceutiques sur le matériau hyper-réticulé est un processus exothermique et suggère également que le processus de sorption est une adsorption physique.

Les données cinétiques expérimentales sont ajustées par les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire et les paramètres obtenus sont intimement liés aux arrangements des agrégats de molécules de paracétamol et d'acide niflumique. Ainsi, la cinétique d'adsorption de paracétamol sur la cellulose hyper-réticulée est beaucoup plus rapide que celle de l'acide niflumique, lequel son nombre plus élevé d'agrégats induit une décélération de l'adsorption. Indépendamment de la distribution de taille des pores au sein du matériau, le nombre de molécules dans les agrégats contrôle l'étape de diffusion intra-particulaire de façon que les molécules d'acide niflumique soient agglomérées aux contours des pores, alors que celles de paracétamol diffusent dans les pores de surface internes de l'adsorbant. Les essais de désorption montrent que le paracétamol et l'acide niflumique subissent un processus d'adsorption physique réversible et que le mécanisme d'adsorption dominant est probablement une liaison hydrogène entre les molécules de produits pharmaceutiques et les sites oxygénés de surface du matériau adsorbant hyper-réticulé.



*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUE*



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE**

- [1] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 1202–1211.
- [2] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review, *Environ. Int.*, 40 (2012) 2012–2229.
- [3] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu, M. Yang, Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.*, 43 (2009) 1766–1774.
- [4] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 6649–6663.
- [5] J.-L. Liu, M.-H. Wong, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China, *Environ. Int.*, 59 (2013) 208–224.
- [6] O. Paltiel, G. Fedorova, G. Tadmor, G. Kleinstern, Y. Maor, B. Chefetz, Human exposure to wastewater-derived pharmaceuticals in fresh produce: a randomized controlled trial focusing on carbamazepine, *Environ. Sci. Technol.*, 50 (2016) 4476–4482.
- [7] P. Guerra, M. Kim, A. Shah, M. Alaei, S.A. Smyth, Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes, *Sci. Total Environ.*, 473–474 (2014) 235–243.
- [8] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada, Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, 40 (2006) 3297–3303.
- [9] A.D. Coelho, C. Sans, S. Esplugas, M. Dezotti, Ozonation of NSAID: A biodegradability and toxicity study, *Ozone Sci. Eng.*, 32 (2010) 91–98.
- [10] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.*, 72 (2015) 3–27.
- [11] M.D. Franca, L.M. Santos, T.A. Silva, K.A. Borges, V.M. Silva, A.O.T. Patrocínio, A.G. Trovo, A.E.H. Machado, Efficient mineralization of paracetamol using the

- nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Zn(II) phthalocyanine as photocatalyst, *J. Braz. Chem. Soc.*, 27 (2016) 1094–1102.
- [12] P. Xiong, J. Hu, Decomposition of acetaminophen (Ace) using TiO<sub>2</sub>/UVA/LED system, *Catal. Today*, 282 (2017) 48–56.
- [13] E. Mila, M.-C. Nika, N.S. Thomaidis, Identification of first and second generation ozonation transformation products of niflumic acid by LC-QToF-MS, *J. Hazard. Mater.*, 365 (2019) 804–812.
- [14] M. Ibanez, V. Borova, C. Boix, R. Aalizadeh, R. Bade, N.S. Thomaidis, F. Hernandez, UHPLC-QTOF MS screening of pharmaceuticals and their metabolites in treated wastewater samples from Athens, *J. Hazard. Mater.*, 323 (2016) 26–35.
- [15] N.A. Alygizakis, P. Gago-Ferrero, V.L. Borova, A. Pavlidou, I. Hatzianestis, N.S. Thomaidis, Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater, *Sci. Total Environ.*, 541 (2016) 1097–1105.
- [16] R. Hernández, I. Olvera-Rodríguez, C. Guzmán, A. Medel, L. Escobar-Alarcón, E. Brillas, I. Sirés, K. Esquivel, Microwave-assisted sol-gel synthesis of an Au-TiO<sub>2</sub> photoanode for the advanced oxidation of paracetamol as model pharmaceutical pollutant, *Electrochem. Commun.*, 96 (2018) 42–46.
- [17] W.-C. Yun, K.-Y. A. Lin, W.-C. Tong, Y.-F. Lin, Y. Du, Enhanced degradation of paracetamol in water using sulfate radical-based advanced oxidation processes catalyzed by 3-dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower, *Chem. Eng. J.*, 373 (2019) 1329–1337.
- [18] J. Zhu, Z. Zhu, H. Zhang, H. Lu, W. Zhang, Y. Qiu, L. Zhu, S. Küppers, Calcined layered double hydroxides/reduced graphene oxide composites with improved photocatalytic degradation of paracetamol and efficient oxidation-adsorption of As(III), *Appl. Catal. B: Environ.*, 225 (2018) 550–562.
- [19] L. Wang, Z. Bian, Photocatalytic degradation of paracetamol on Pd–BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation, *Chemosphere*, 239 (2020) 124815.
- [20] E.H. El Atmani, A. Benelyamani, H. Mouadili, S. Tarhouchi, S. Majid, K. Touaj, L. Lebrun, M. Hlaibi, The oriented processes for extraction and recovery of paracetamol compound across different affinity polymer membranes. Parameters and mechanisms, *Eur. J. Pharm. and Biopharm.*, 126 (2018) 201–210.

- [21] M. Nadour, F. Boukraa, A. Benaboura, Removal of Diclofenac, Paracetamol and Metronidazole using a carbon-polymeric membrane, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 103080.
- [22] B. Maryam, V. Buscio, S.U. Odabasi, H. Buyukgungor, A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes, *Environ. Technol. Innov.*, 18 (2020)100641.
- [23] V. Calisto, C.I.A. Ferreira, J.A.B.P. Oliveira, M. Otero, V.I. Esteves, Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons, *J. Environ. Manage.*, 152 (2015) 83–90.
- [24] L. Spessato, K.C. Bedin, A.L. Cazetta, I.P.A.F. Souza, V.A. Duarte, L.H.S. Crespo, M.C. Silva, R.M. Pontes, V.C. Almeida, KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles, *J. Hazard. Mater.*, 371 (2019) 499–505.
- [25] C.M. Kerkhoff, K.B. Martinello, D.S.P. Franco, M.S. Netto, J. Georgin, E.L. Foletto, D.G.A. Piccilli, L.F.O. Silva, G.L. Dotto, Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarp, *J. Mol. Liq.*, 339 (2021) 117184.
- [26] R. Rosal, M.S. Gonzalo, K. Boltes, P. Letón, J.J. Vaquero, E. García-Calvo, Identification of intermediates and assessment of ecotoxicity in the oxidation products generated during the ozonation of clofibric acid, *J. Hazard. Mater.*, 172 (2009) 1061–1068.
- [27] T. Schulze, S. Weiss, E. Schymanski, P.C. von der Ohe, M. Schmitt-Jansen, R. Altenburger, G. Streck, W. Brack, Identification of a phytotoxic photo-transformation product of diclofenac using effect-directed analysis, *Environ. Pollut.*, 158 (2010) 1461–1466.
- [28] H. Nourmoradi, K.F. Moghadam, A. Jafari, B. Kamarehie, Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2018) 6807–6815.
- [29] S.-W. Nam, D.-J. Choi, S.-K. Kim, N. Her, K.-D. Zoh, Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 270 (2014) 144–152.

- [30] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*, 93 (2013) 1268–1287.
- [31] N. Boudrahem, S. Delpeux-Ouldriane, L. Khenniche, F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, M. Gineys, Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto activated carbon developed from cotton cloth residue, *Process Saf. Environ. Prot.*, 111 (2017) 544–559.
- [32] L.S. Rocha, D. Pereira, E. Sousa, M. Otero, V.I. Esteves, V. Calisto, Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review, *Sci. Total Environ.*, 718 (2020) 137272.
- [33] A.L. Bursztyn Fuentes, R.L.S. Canevesi, P. Gadonneix, S. Mathieu, A. Celzard, V. Fierro, Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons, *Ind. Crops Prod.*, 155 (2020) 112740.
- [34] W.M. Moreira, P.V. Viotti, M.G.A. Vieira, C.M.S.G. Baptista, M.H.N.O. Scaliante, M.L. Gimenes, Hydrothermal synthesis of biobased carbonaceous composite from a blend of kraft black liquor and tannin and its application to aspirin and paracetamol removal, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 608 (2021) 125597.
- [35] A.F.M. Streit, G.C. Collazzo, S.P. Druzian, R.S. Verdi, E.L. Foletto, L.F.S. Oliveira, G.L. Dotto, Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry, *Chemosphere*, 262 (2021) 128322.
- [36] X. Yang, Y. Wan, Y. Zheng, F. He, Z. Yu, J. Huang, H. Wang, Y.S. Ok, Y. Jiang, B. Gao, Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review, *Chem. Eng. J.*, 366 (2019) 608–621.
- [37] L.P. Lingamdinne, J.R. Koduru, R.R. Karri, A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification, *J. Environ. Manage.*, 231 (2019) 622–634.
- [38] C. Escapa, R.N. Coimbra, S. Paniagua, A.I. García, M. Otero, Paracetamol and salicylic acid removal from contaminated water by microalgae, *J. Environ. Manage.*, 203 (2017) 799–806.

- [39] J.J. Menk, A.I.S. Nascimento, F.G. Leite, R.A. Oliveira, A.F. Jozala, J.M. Oliveira Jr, M.V. Chaud, D. Grotto, Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste, *Chemosphere*, 237 (2019) 124515.
- [40] I. Villaescusa, N. Fiol, J. Poch, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect, *Desalination*, 270 (2011) 135–142.
- [41] K.A. Robberson, A.B. Waghe, D.A. Sabatini, E.C. Butler, Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers, *Chemosphere*, 63 (2006) 934–941.
- [42] M. Scordino, A. Di Mauro, A. Passerini, E. Maccarone, Adsorption of flavonoids on resins: Hesperidin, *J. Agric. Food Chem.*, 51 (2003) 6998–7004.
- [43] B.K. Vu, E.W. Shin, O. Snisarenko, W.S. Jeong, H.S. Lee, Removal of the antibiotic tetracycline by Fe-impregnated SBA-15, *Korean J. Chem. Eng.*, 27 (2010) 116–120.
- [44] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity, *Water Res.*, 91 (2016) 156–173.
- [45] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A. Witek-Krowiak, Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review, *Chem. Eng. J.*, 270 (2015) 244–271.
- [46] B. Li, Y. Pan, Q. Zhang, Z. Huang, J. Liu, H. Xiao, Porous cellulose beads reconstituted from ionic liquid for adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions, *Cellulose*, 26 (2019) 9163–9178.
- [47] Y. Li, H. Xiao, Y. Pan, M. Zhang, Y. Jin, Thermal and pH dual-responsive cellulose microfilament spheres for dye removal in single and binary systems, *J. Hazard. Mater.*, 377 (2019) 88–97.
- [48] D. Wang, A critical review of cellulose-based nanomaterials for water purification in industrial processes, *Cellulose*, 26 (2019) 687–701.
- [49] H. Ji, Z. Xiang, H. Qi, T. Han, A. Pranovich, T. Song, Strategy towards one-step preparation of carboxylic cellulose nanocrystals and nanofibrils with high yield, carboxylation and highly stable dispersibility using innocuous citric acid, *Green Chem.*, 21 (2019) 1956–1964.
- [50] Y. Zhou, Y. Min, H. Qiao, Q. Huang, E. Wang, T. Ma, Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride, *Int. J. Biol. Macromol.*, 74 (2015) 271–277.

- [51] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. C. B. S. M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment , *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 45-95.
- [52] I. M. Verstraeten, T. Heberer, T. Scheytt, Chapter 9. Occurrence, Characteristics, Transport, and Fate of Pesticides, 53(2003) 175-227.
- [53] B. Melissa, Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, 39 (2010).
- [54] E. Heath, T. Kosjek, M. Farre, J.B. Quintana, L.F. de Alencastro, S. Castiglioni, O. Gans, K. Langford, R. Loos, J. Radjenović, L. Mainero Rocca, H. Budzinski, D. Tsiipi, M. Petrovic, D. Barcelo, Second interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drug analysis in environmental aqueous samples, *Talanta*, 81(2010) 1189-1196.
- [55] F. Velichkova, Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, (2014) 226.
- [56] S. Monteiro, A. Boxall, Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment, *Rev. Environ. Contamin and toxic.*, 202 (2010) 53-154.
- [57] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of Residual Pharmaceuticals From Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes, *Environ. Inter.*, 35 (2008) 402-17.
- [58] N. Paxéus, Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine,  $\beta$ -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment , *Water science and technology* , *A J. Inter. Assoc on Water. Pollut. Res.*, 50 (2004) 253-60.
- [59] H. J. Marie, R. Anne, A. Michel, B. Claude, B. François, B. Patrick, C. Anne, D. Michel, D. Dominique, F. Bernard, G. G. Martine, G. J. Louis, J. J. Louis, J. Christian, L. Yves, P. J. Loup, R. Guy, R. J. Paul, S. Claude, V. Giampaolo, MEMBRES DE LA COMMISSION SANTÉ ENVIRONNEMENT, (2008) 105.
- [60] H. Vuillet-A-Ciles, J. Buxeraud, Y. Nouaille, Les antalgiques en pratique courante, *Actual. Pharm.*, 52 (2013) 35-38.
- [61] J. Buxeraud, Les antibiotiques, *Actual. Pharm.*, 53 (2014) S1-S5.
- [62] A. O. Rossetti, M. Seeck, Traitement médicamenteux actuel de l'épilepsie, *Rev. Médicale Suisse*, (2010) 5.

- [63] J. A. Giovannitti, M. R. Cooke, Sedative-Hypnotics, Antianxiety Drugs, and Centrally Acting Muscle Relaxants, *Pharmac. Therap. Dentistry*, Elsevier, (2017) 156-175.
- [64] K. Pahan, Lipid-lowering drugs, *Cell. Mol. Life Sci.*, 63(2006) 1165-1178.
- [65] Z. Farida, B. Brahim, La consommation de médicaments en Algérie entre croissance, financement et maîtrise, *MECAS*, 12 (2016) 191-209.
- [66] T. Ajzoul, O. Cherkaoui, Déchets médicaux et pharmaceutiques au Maroc gestion, traitement, cadre juridique, 1Ed (2011).
- [67] J. Rogowska, M. Cieszynska-Semenowicz, W. Ratajczyk, L. Wolska, Micropollutants in treated wastewater, *Ambio*, 49,(2020) 487-503, févr. 2020.
- [68] T. A. Ternes, Occurrence Of Drugs In German Sewage Treatment Plants And Rivers, 16.
- [69] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicol Lett*, 131 (2002) 5-17.
- [70] K. Kümmerer, Pharmaceuticals in the Environment, *Annual. Rev. Environ. Resour.*, 35 (2010) 57-75.
- [71] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli, Presence of therapeutic drugs in the environment, *Lancet*, 355(2000) 1789-1790.
- [72] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, S. E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review, *Chemosphere*, 36 (1998) 357-393.
- [73] M. Soufan, Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques, (2006) 173.
- [74] D. Bendz, N. A. Paxéus, T. R. Ginn, F. J. Loge, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden, *J. Hazard. Mater.*, 122 (2005) 195-204.
- [75] M. D. Hernando, M. Mezcuá, A. R. Fernández-Alba, D. Barceló, Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, *Talanta*, 69 (2006) 334-342.
- [76] A. Jelic, M. Gros, A. Ginebreda, R. Cespedes-Sánchez, F. Ventura, M. Petrovic, D. Barcelo, Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Res.*, 45 (2011) 1165-1176.
- [77] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, M. F. Grenier-Loustalot, Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters, *Environ Chem Lett*, 9 (2011) 103-114.

- [78] K. Kümmerer, A. al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, 40 (2000) 701-710.
- [79] A. Joss, M. Carballa, N. Kreuzinger, H. Siegrist, S. Zabczynski, Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management, *Wastewater treat.*, (2006) 243-292.
- [80] J. T. Yu, E. J. Bouwer, M. Coelhan, Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent, *Agric. Water Manage.*, 86 (2006) 72-80.
- [81] T. A. Ternes, R. Hirsch, Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 34(2000) 2741-2748.
- [82] T. A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.*, 32 (1998) 3245-3260.
- [83] J.M. Pépin, IMPACTS ÉCOTOXICOLOGIQUES DE CERTAINS, (2006) 77.
- [84] E. Marco-Urrea, J. Radjenović, G. Caminal, M. Petrović, T. Vicent, D. Barceló, Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibrac acid by a biological Fenton-like system mediated by the white-rot fungus *Trametes versicolor*, *Water Res.*, 44 (2010) 521-532.
- [85] F. Stuer-Lauridsen, M. Birkved, L. P. Hansen, H.C. Holten Lützhøft, B. Halling-Sørensen, Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use, *Chemosphere*, 40 (2000) 783-793.
- [86] D. Taylor, T. Senac, Human pharmaceutical products in the environment – The “problem” in perspective , *Chemosphere*, 115 (2014) 95-99.
- [87] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, J. Park, Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environ. Inter.*, 33 (2007) 370-375.
- [88] F. Zaviscka, P. Drogui, G. Mercier, et J.F. Blais, Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *reseau*, 22 (2009) 535-564.
- [89] Z.-P. Xing, D. Z. Sun, Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process, *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 1264-1268.
- [90] S. Suarez, J. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation, *Bioresour. Technol.*, 100 (2009) 2138-2146.

- [91] F. Saravia, F. H. Frimmel, Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals, *Desalin.*, 224 (2008) 168-171.
- [92] A. Gobel, C. Mcardell, A. Joss, H. Siegrist, W. Giger, Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Sci. Total Environ.*, 372 (2007) 361-371.
- [93] A. J. Watkinson, E. J. Murby, S. D. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water Res.*, 41 (2007) 4164-4176.
- [94] T. X. Bui, H. Choi, Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15, *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 602-608.
- [95] I. Braschi, S. Blasioli, L. Gigli, C. E. Gessa, A. Alberti, A. Martucci, Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications, *J. Hazard. Mater.*, 178 (2010) 218-225.
- [96] S. A. Snyder, S. Adham, A. M. Redding, F. S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E. C. Wert, Y. Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalin.*, 202 (2007) 156-181.
- [97] H. Gauthier, V. Yargeau, D. G. Cooper, Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism, *Sci. Total Environ.*, 408 (2010) 1701-1706.
- [98] P. Drillia, S. N. Dokianakis, M. S. Fountoulakis, M. Kornaros, K. Stamatelatou, G. Lyberatos, On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole, *J. Hazard. Mater.*, 122 (2005) 259-265.
- [99] F. Ingerslev, L. Toräng, M.L. Loke, B. Halling-Sørensen, N. Nyholm, Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems, *Chemosphere*, 44 (2001) 865-872.
- [100] A. Dirany, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée: mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, (2010) 186.

- [101] M. Bisson, R. Dujardin, M. Rose, C. Lambre, M. Gabarda, Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux, Agence Environ. Maîtrise Energie, Rap. ADEME-94-04-0223, (1995).
- [102] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, *J. Hazard. Mater.*, 154(2008) 721-730.
- [103] B. Ensano, L. Borea, V. Naddeo, V. Belgiorno, M. de Luna, F. Ballesteros, Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation, *Water*, 9 (2017) 85.
- [104] R. Calvet, Adsorption of organic chemicals in soils, *Environ. Health Perspect.*, 83 (1989) 145-177.
- [105] M. Hemati, L'adsorption Industrielle, INP ENSIACET, 44.
- [106] N. Boualla, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkhia d'Oran, *Afrique Sci.*, 07(2) (2011) 56-73.
- [107] K. D. Belaid, S. Kacha, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Rev. Sci. Eau*, 24 (2011) 131-144.
- [108] E. Koller, Aide-mémoire - Génie chimique, 3Ed, Paris: Dunod L'Usine nouvelle, (2010).
- [109] S. Kwon, M. Fan, H. F. M. DaCosta, A. G. Russell, K. A. Berchtold, M. K. Dubey, CO<sub>2</sub> Sorption , *Coal Gasific. Applic.*, (2011) 293-339.
- [110] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.*, 47 (1974) 755-765.
- [111] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221–2295.
- [112] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [113] M. Jaroniec, A. Derylo, A.W. Marczewski, The Langmuir-Freundlich equation in adsorption from dilute solutions on solids, *Mh. Chem.*, 114 (1983) 393–397.
- [114] C. Yao Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data, *Sep. Purif. Technol.*, 19 (2000) 237–242.
- [115] R. Sips, Structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 490-495.
- [116] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959)1024–1026.
- [117] B.Y. Zhu, T. Gu, Surfactant adsorption at solid–liquid interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 37 (1991) 1–32.

- [118] T. Gu, B.-Y. Zhu, The S-type isotherm equation for adsorption of nonionic surfactants at the silica gel–water interface, *Colloids and Surfaces*, 44 (1990) 81–87.
- [119] R. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1965.
- [120] Hill T.L., Statistical mechanics of multimolecular adsorption II. Localized and mobile adsorption and absorption, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 441–453.
- [121] J.H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Oxford, 1953.
- [122] D. Ghosh, K. G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Sci.*, 20 (2002) 295-300.
- [123] T. Vengris, R. Binkienė, A. Sveikauskaitė, Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Applied Clay Sci.*, 18 (2001) 183-190.
- [124] E. Koller, *Génie chimique*, 4e Ed. Paris: Dunod - L'Usine nouvelle, (2013).
- [125] S. Lagergren, About theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Svenska Vet. Handlingar*, 24 (4) (1898) 1–39.
- [126] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34 (5) (1999) 451–465.
- [127] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, 89 (1963) 31–60.
- [128] W. Rudzinski, T. Panczyk, The Langmuirian Adsorption Kinetics Revised: a farewell to the XXth century theories?, *Adsorption*, 8 (2002) 23-34.
- [129] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of Ni (II) on clays, *J. Colloid Interface Sci.*, 295 2006 21-32.
- [130] C. Aharoni, S. Sideman, E. Hoffer, Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 29 (1979) 404–412.
- [131] C. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of Activated Chemisorption. Part 2: Theoretical Models. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 73 (1977) 456–464.
- [132] V.C. Srivastava, M.M. Swamy1, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 272 (2006) 89–104.
- [133] A.A. Babaei, S.N. Alavi, M. Akbarifar, K. Ahmadi, A.R. Esfahani, B. Kakavandi, Experimental and modeling study on adsorption of cationic methylene blue dye onto mesoporous biochars prepared from agrowaste, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 27199–27212.

- [134] J. Wisniak, Anselme Payen, *Educa. Química*, 16 (2018) 568.
- [135] R. Willstätter, L. Zechmeister, *Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose I*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 46 (1913) 2401-2412.
- [136] P. Zugenmaier, *History of Cellulose Research*, *Crystal. Cellulose Derivatives*, Berlin, (2008) 7-51.
- [137] P. Harmsen, W. Huijgen, L. Bermudez, R. Bakker, Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, *Rap. 1184* (2010) 54.
- [138] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods*, 1<sup>re</sup> Ed. Wiley (1998).
- [139] A. Dufresne, *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG (2017).
- [140] M. Andresen, L.S. Johansson, B. S. Tanem, P. Stenius, Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose, *Cellulose*, 13 (2006) 665-677.
- [141] A. Dufresne, J. Y. Cavaille, M. R. Vignon, Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils, (1996) 10.
- [142] P. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, P. Stenius, Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose, *Cellulose*, 15 (2008) 35-45.
- [143] N.Jonathan, *Conférence Fonctionnement d'un Végétal, Partie 1: la biologie de la cellule végétale*, 23 (2013).
- [144] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, H. M. Zeng, The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, 61 (2001) 1437-1447.
- [145] J. Lu, P. Askeland, et L. T. Drzal, Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications, *Polymer*, 49 (2008) 1285-1296.
- [146] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, et A. Dufresne, Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, *Biomacromol.*, 6 (2005) 612-626.
- [147] A. M. Emsley, G. C. Stevens, Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose, *Cellulose*, 1 (1994) 26-56.
- [148] K. C. C. de Carvalho, S. R. Montoro, M. O. H. Cioffi, H. J. C. Voorwald, Polyhydroxyalkanoates and Their Nanobiocomposites With Cellulose Nanocrystals, *Design. Applic. Nanostruc. Polym. Blends Nanocomp. Systems*, (2016) 261-285.
- [149] R. H. Marchessault, P. R. Sundararajan, *Cellulose, Polysaccharides*, (1983) 11-95.

- [150] G. SriBala, R. Chennuru, S. Mahapatra, R. Vinu, Effect of alkaline ultrasonic pretreatment on crystalline morphology and enzymatic hydrolysis of cellulose, *Cellulose*, 23 (2016) 1725-1740.
- [151] L. M. J. Kroon-Batenburg, B. Bouma, J. Kroon, Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? , *Macromol.*, 29 (1996) 5695-5699.
- [152] S. V. Heines, John Mercer and mercerization, 1844, *J. Chem. Educ.*, 21(1944) 430.
- [153] E. S. Gardiner, A. Sarko, Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structures of celluloses IV<sub>I</sub> and IV<sub>II</sub> , *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 173-180.
- [154] A. Isogai, *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, DNS Hon ; N Shiraishi, chap 14, 599-625.
- [155] T. Saito, I. Shibata, A. Isogai, N. Suguri, N. Sumikawa, Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation, *Carbohydrate Polym.*, 61 (2005) 414-419.
- [156] A. Potthast, T. Rosenau, P. Kosma, Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose , *Adv Polym Sci.*, 205 (2006) 1-48.
- [157] A. El-Menshawy, New modified cellulose for separation and determination of mercury in environmental water samples, *Canad. J. Analy. Sci. and Spectro.*, (2008).
- [158] R. Saliba, H. Gauthier, R. Gauthier, Adsorption of Heavy Metal Ions on Virgin and Chemically-Modified Lignocellulosic Materials, *Adsor. Sci. Technol.*, 23 (2005) 313-322.
- [159] V. A. Lipin, I. I. Petrova, E. D. Sofronova, Alternative Feedstock for Producing Nitrocellulose, *Fibre Chem.*, 52 (2020) 201-204, sept. 2020.
- [160] M. J. Benavente, M. J. A. Caballero, G. Silvero, I. López-Coca, V. G. Escobar, Cellulose Acetate Recovery from Cigarette Butts, *Proceedings*, 2 (2019) 1447.
- [161] J. Puls, S. A. Wilson, D. Höfner, Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review, *J. Polym. Environ.*, 19 (2011) 152-165.
- [162] S. B. Nordin, J. O. Nyren, E. L. Back, An Indication of Molten Cellulose Produced in a Laser Beam, *Textile Res. J.*, 44 (1974) 152-154.
- [163] V. L. Baliga, M. E. Thurston, D. E. Miser, R. K. Sharma, W. G. Chan, M. R. Hajaligol, Physical characterization of the cigarette coal, *J. Analy. Appl. Pyrol.*, 72 (2004) 83-96.

- [164] A. Maeda, T. Inoue, On the Viscoelastic Segment Size of Cellulose, *J. Soc. Rheol., Jpn*, 39 (2011) 159-163.
- [165] K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton, D. Tindall, Advances in cellulose ester performance and application, *Prog. Polym. Sci.*, 26 (2001) 1605-1688.
- [166] K. J. Edgar, R. T. Bogan, Direct Process For The Production Of Cellulose Esters, 13 (1998).
- [167] B. Tosh, C. N. Saikia, N. N. Dass, Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride–N,N-dimethylacetamide solvent system: effect of temperature and catalyst, *Carbohydrate Res.*, 327 (2000) 345-352.
- [168] J. R. Heinrich, P. Mischnick, Determination of the substitution pattern in the polymer chain of cellulose acetates, (1999) 6.
- [169] C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, A. Gasetta, Determination of the degree of substitution (DS) of mixed cellulose esters by elemental analysis, *Cellulose*, 8 (2001) 225-231.
- [170] P. Wang, B. Y. Tao, Synthesis and characterization of long-chain fatty acid cellulose ester (FACE), *J. Appl. Polym. Sci.*, 52 (1994) 755-761.
- [171] J. Bras, C. Vaca-Garcia, M.-E. Borredon, W. Glasser, Oxygen and water vapor permeability of fully substituted long chain cellulose esters (LCCE), *Cellulose*, 14 (2007) 367-374.
- [172] K. Arai, S. Sano, H. Satoh, Preparation of cellulose stilbene-4-carboxylate and its application to thin-layer chromatography, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 1257.
- [173] J. Peydecastaing, S. Girardeau, C. Vaca-Garcia, M. E. Borredon, Long chain cellulose esters with very low DS obtained with non-acidic catalysts, *Cellulose*, 13 (2006) 95-103.
- [174] C. Fernández, M. González-Doncel, J. Pro, G. Carbonell, J. V. Tarazona, Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization, *Sci. Total Environ.*, 408 (2010) 543-551.
- [175] B. Bannwarth, F. Pehourcq, Pharmacological Rationale for the Clinical Use of Paracetamol: Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Issues, (2003) 10.
- [176] F. Medjdoub, H. Aksas, K. Delci, S. Bougherara, K. Louhab, A short review on use, presence and ecotoxicology of paracetamol in the aquatic environment, (2020) 9.

- [177] J. V. Holm, Kirsten. Ruegge, P. L. Bjerg, T. H. Christensen, Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark), *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1415-1420.
- [178] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, M. Gamal El-Din, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone Sci. Eng.*, 28 (2006) 353-414.
- [179] C. Remy, E. Marret, F. Bonnet, Actualité du paracétamol, (2006) 639-648.
- [180] J. Zou, N. F. Neumann, J. W. Holland, M. Belosevic, C. Cunningham, C.J. Secombes, A. F. Rowley, Fish macrophages express a cyclo-oxygenase-2 homologue after activation, *Biochem. J.*, 340 (1999) 153-159.
- [181] J. Beausse, Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances, *Trends Analy. Chem.*, 23(2004) 753-761.
- [182] D. C. Dahlin, S. D. Nelson, Synthesis, decomposition kinetics, and preliminary toxicological studies of pure N-acetyl-p-benzoquinone imine, a proposed toxic metabolite of acetaminophen, *J. Med. Chem.*, 25 (1982) 885-886.
- [183] M. J. Gómez, M. Petrović, A. R. Fernández-Alba, D. Barceló, Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters, *J. Chromatography A*, 1114 (2006) 224-23.
- [184] M. J. Gómez, M. J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A. R. Fernández-Alba, A. Agüera, Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere*, 66 (2007) 993-1002.
- [185] S. D. Kim, J. Cho, I. S. Kim, B. J. Vanderford, S. A. Snyder, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Res.*, 41 (2007) 1013-1021.
- [186] K.-P. Henschel, A. Wenzel, M. Diedrich, A. Fliedner, Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals, *Regulat. Toxicol. Pharmacol.*, 25 (1997) 220-225.
- [187] M. Lervolino, F. Quaglia, A. Miro, A. Calignano, B. Cappello, Reduced gastric toxicity of niflumic acid/cyclodextrin systems, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 14 (2004) 93-96.
- [188] C. S. Blaha, K. Diaf, Z. Elbahri, N. Besbes, Improvement Of The Therapeutic Effects Of Niflumic Acid By Different Formulation Techniques: A Review, 20 (2021) 12.

- [189] S. Lehrer, P. H. Rheinstein, Is Alzheimer's Disease Autoimmune Inflammation of the Brain That Can be Treated With Nasal Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs?, *Am. J. Alzheimers Dis. Other Demen.*, 30 (2015) 225-227.
- [190] C. Dagot, Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux, *Environ. Risque Sante.*, 17 (2018) 12.
- [191] O. E. Khoukhi, Z. El Bahri, K. Diaf, M. Baitiche, Piroxicam / $\beta$ -cyclodextrin complex included in cellulose derivatives-based matrix microspheres as new solid dispersion-controlled release formulations, *Chem. Papers*, 70 (2016).
- [192] E. N. Bakatula, D. Richard, C. M. Neculita, G. J. Zagury, Determination of point of zero charge of natural organic materials, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(2018) 7823-7833.
- [193] S. Nouri, F. Haghseresht, M. Lu, Adsorption of Aromatic Compounds by Activated Carbon: Effects of Functional Groups and Molecular Size, *Adsorp. Sci. Technol.*, 20 (2002) 1-15.
- [194] T.H. Miller, N.R. Bury, S.F. Owen, J.I. MacRae, L.P. Barron, A review of the pharmaceutical exposome in aquatic fauna, *Environ. Pollut.*, 239 (2018) 129–146.
- [195] J. Wilkinson, P.S. Hooda, J. Barker, S. Barton, J. Swinden, Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field, *Environ. Pollut.*, 231 (2017) 954–970.
- [196] C.G. Daughton, Non-regulated water contaminants: Emerging research, *Environ. Impact Assess. Rev.*, 24 (2004) 711–732.
- [197] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants-conception of a database and first results, *Environ. Pollut.*, 2009, 157, 1721–1726.
- [198] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon*, 45 (2007) 1979–1988.
- [199] S.P. Dubey, A.D. Dwivedi, M. Sillanpää, K. Gopal, Artemisia vulgaris-derived mesoporous honeycomb-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption, *Chem. Eng. J.*, 165 (2010) 537–544.
- [200] L. Nielsen, M.J. Biggs, W. Skinner, T.J. Bandosz, The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole, *Carbon*, 80 (2014) 419–432.

- [201] L. Limousy, I. Ghouma, A. Ouederni, M. Jeguirim, Amoxicillin removal from aqueous solution using activated carbon prepared by chemical activation of olive stone, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24 (2017) 9993–10004.
- [202] Y. Djilali, E.H. Elandaloussi, A. Aziz, L-C. de Ménorval, Alkaline treatment of timber sawdust: A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions, *J. Saudi Chem. Soc.*, 20 (2016) S241–S249.
- [203] Y. Marechal, H. Chanzy, The hydrogen bond network in I<sub>β</sub> cellulose as observed by infrared spectrometry, *J. Mol. Struct.*, 523 (2000) 183–196.
- [204] X. Colom and F. Carrillo, Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 2225–2230.
- [205] T. Budtova, P. Navard, Cellulose in NaOH–water based solvents: A review, *Cellulose*, 23 (2016) 5–55.
- [206] H. Lee, J. Sundaram, L. Zhu, Y. Zhao, S. Mani, Improved thermal stability of cellulose nanofibrils using low-concentration alkaline pretreatment, *Carbohydr. Polym.*, 181 (2018) 506–513.
- [207] P. Mansikkamäki, M. Lahtinen, K. Rissanen, The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol–water systems: An X-ray powder diffraction study, *Carbohydr. Polym.*, 68 (2007) 35–43.
- [208] S. Pérez, K. Mazeau, Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses. In: Dimitriu, S., Ed., *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, Marcel Dekker, Inc., New York, (2005) 41–68.
- [209] D.J. Mozdyniewicz, K. Nieminen, H. Sixta, Alkaline steeping of dissolving pulp. Part I: Cellulose degradation kinetics, *Cellulose*, 20 (2013) 1437–1451.
- [210] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environ. Pollut.*, 56 (1989) 39–50.
- [211] Z. Cheng, X. Liu, M. Han, W. Ma, Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 182 (2010) 408–415.
- [212] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Meyers, The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites. II. Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2836–2848.
- [213] F. Aloulou, S. Boufi, J. Labidi, Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 52 (2006) 332–342.

- [214] B. Belhalfaoui, A. Aziz, E.H. Elandaloussi, M.S. Ouali, L.C. De Ménorval, Succinate-bonded cellulose: a regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked highhardness groundwater, *J. Hazard. Mater.*, 169 (2009) 831–837.
- [215] N. Tapia-Orozco, R. Ibarra-Cabrera, A. Tecante, M. Gimeno, R. Parra, R. Garcia-Arrazola, Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (2016) 3122–3142.
- [216] F.J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, M.D. Marqués, L.M. Cotoruelo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments, *Chem. Eng. J.*, 279 (2015) 18–30.
- [217] R.D.S. Bezerra, M.M.F. Silva, A.I.S. Morais, J.A. Osajima, M.R.M.C. Santos, C. Airoidi, E.C. Silva Filho, Phosphated cellulose as an efficient biomaterial for aqueous drug ranitidine removal, *Materials*, 7 (2014) 7907–7924.
- [218] L.D. Wilson, M.H. Mohamed, C.L. Berhaut, Sorption of aromatic compounds with copolymer sorbent materials containing  $\beta$ -cyclodextrin, *Materials*, 4 (2011) 1528–1542.
- [219] L.S. Silva, J. Carvalho, R.D.S. Bezerra, M.S. Silva, F.J.L. Ferreira, J.A. Osajima, E.C. da Silva Filho, Potential of cellulose functionalized with carboxylic acid as biosorbent for the removal of cationic dyes in aqueous solution, *Molecules* 23 (2018) 743.
- [220] R. Zimmermann, U. Freudenberg, R. Schweiß, D. Küttner, C. Werner, Hydroxide and hydronium ion adsorption – A survey, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 15 (2010) 196–202.
- [221] K.J. Box, J.E.A. Comer, Using measured pKa, LogP and solubility to investigate supersaturation and predict BCS class, *Curr. Drug Metab.*, 9 (2008) 869–878.
- [222] K.J. Box, G. Völgyi, E. Baka, M. Stuart, K. Takács-Novák, J.E.A. Comer, Equilibrium versus kinetic measurements of aqueous solubility, and the ability of compounds to supersaturate in solution – a validation study. *J. Pharm. Sci.*, 95 (2006) 1298–1307.
- [223] R.E. Treybal, *Mass-transfer Operations*, 3rd ed., McGraw-Hill, 1981.
- [224] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361–1403.
- [225] M.A. Hubbe, K.R. Beck, W.G. O’Neal, Y.C. Sharma, Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 2. Dyes, *Bioresources*, 7 (2012) 2592–2687.

- [226] R. Mukherjee, S. De, Adsorptive removal of phenolic compounds using cellulose acetate phthalate-alumina nanoparticle mixed matrix membrane, *J. Hazard. Mater.*, 265 (2014) 8–19.
- [227] B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 5171–5175.
- [228] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon* 38 (2000), 1807–1819.
- [229] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3941–3994.
- [230] X. Qiu, S. Hu, “Smart” materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications. *Materials*, 6 (2013) 738–781.
- [231] T. Selkälä, T. Suopajarvi, J.A. Sirviö, T. Luukkonen, G.S. Lorite, S. Kalliola, M. Sillanpää, H. Liimatainen, Rapid uptake of pharmaceutical salbutamol from aqueous solutions with anionic cellulose nanofibrils: The importance of pH and colloidal stability in the interaction with ionizable pollutants, *Chem. Eng. J.*, 350 (2018) 378–385.
- [232] L. Dehabadi, L.D. Wilson, Polysaccharide-based materials and their adsorption properties in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.*, 113 (2014) 471–479.
- [233] C. Xue, L.D. Wilson, Kinetic study on urea uptake with chitosan based sorbent materials, *Carbohydr. Polym.*, 135 (2016) 180–186.
- [234] G.Z. Kyzas, D.N. Bikiaris, A.C. Mitropoulos, Chitosan adsorbents for dye removal: a review, *Polym. Int.*, 66 (2017) 1800–1811.
- [235] J. Wang, S. Zhuang, Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 47 (2017) 2331–2386.
- [236] D. Hu, P. Wang, J. Li, L. Wang, Functionalization of microcrystalline cellulose with N, N-dimethyldodecylamine for the removal of congo red dye from an aqueous solution, *Bioresources*, 9 (2014) 5951–5962.
- [237] V. Coma, I. Sebti, P. Pardon, F.H. Pichavant, A. Deschamps, Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid, *Carbohydr. Polym.*, 51 (2003) 265–271.

- [238] P. Jandura, B.V. Kokta, B. Riedl, Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR, and X-ray diffraction, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78 (2000) 1354–1365.
- [239] P.T. Larsson, U. Westermark, T. Iversen, Determination of the cellulose I $\alpha$  allomorph content in a tunicate cellulose by CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, 278 (1995) 339–343.
- [240] M.B. Foston, C.A. Hubbell, A.J. Ragauskas, Cellulose isolation methodology for NMR analysis of cellulose ultrastructure, *Materials* 4 (2011) 1985–2002.
- [241] M. Bendjelloul, E.H. Elandaloussi, L.-C. de M $\acute{e}$ norval, A. Bentouami, Quaternized triethanolamine-sebacoyl moieties in highly branched polymer architecture as a host for the entrapment of acid dyes in aqueous solutions. *J. Water Reuse Desalination*, 7 (2017) 53–65.
- [242] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.*, 54 (1982) 2201–2218.
- [243] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 603–919.
- [244] A. Bismarck, I. Aranberri-Askargorta, J. Springer, T. Lampke, B. Wielage, A. Stamboulis, I. Shenderovich, H.-H. Limbach, Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior, *Polym. Compos.*, 23 (2002) 872–894.
- [245] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373–380.
- [246] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 846 (1960) 3973–3993.
- [247] S. A. Torrellas, R.G. Lovera, N. Escalona, C. Sep $\acute{u}$ lveda, J.L. Sotelo, J. Garc $\acute{a}$ , Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 279 (2015) 788–79.

- [248] V. Gómez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere*, 69 (2007) 1151–1158.
- [249] T. Cheminski, T. de Figueiredo Neves, P.M. Silva, C.H. Guimarães, P. Prediger, Insertion of phenyl ethyleneglycol units on graphene oxide as stabilizers and its application for surfactant removal, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 102976.
- [250] H.J. El-Aila, K.M. Elsouly, K.A. Hartany, Kinetics, equilibrium, and isotherm of the adsorption of cyanide by MDFSD, *Arab. J. Chem.*, 9 (2016) S198–S203.
- [251] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chem. Eng. J.*, 211–212 (2012) 310–317.
- [252] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, 42 (2004) 83–94.
- [253] A. Thakur, N. Sharma, A. Mann, Removal of ofloxacin hydrochloride and paracetamol from aqueous solutions: Binary mixtures and competitive adsorption, *Materials Today: Proceedings* 28 (2020) 1514–1519.
- [254] R.C. Ferreira, H.H.C. de Lima, A.A. Candido, O.M. Couto Junior, P.A. Arroyo, K.Q. de Carvalho, G.F. Gauze, M.A.S.D. Barros, Adsorption of paracetamol using activated carbon of dende and babassu coconut mesocarp, *Int. J. Biol. Biomol. Agric. Food Biotechnol. Eng.*, 9 (2015) 575–580.
- [255] H.Y. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 5063–5069.
- [256] W.T. Tsai, C.W. Lai, T.Y. Su, Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, *J. Haz. Mat. B* 134 (2006) 169–175.
- [257] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 681–689.
- [258] T. Ru-Ling, W.Feng-Chin, J. Ruey-Shin, Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, *Carbon* 41 (2003) 487–495.
- [259] N. Rahman, M. Nasir, Effective removal of acetaminophen from aqueous solution using Ca (II)-doped chitosan/ $\beta$ -cyclodextrin composite, *J. Mol. Liq.*, 301 (2020) 112454.
- [260] K. Mphahlele, M.S. Onyango, S.D. Mhlanga, Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ $\beta$ -cyclodextrin nanocomposites synthesized

- via a benign microwave assisted method, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 2619–2630.
- [261] I. Lung, M.-L. Soran, A. Stegarescu, O. Opris, S. Gutoiu, C. Leostean, M.D. Lazar, I. Kacso, T.-D. Silipas, A.S. Porav, Evaluation of CNT-COOH/MnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for ibuprofen and paracetamol removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 403 (2021) 123528.
- [262] J. Lladó, C. Lao-Luque, B. Ruiz, E. Fuente, M. Solé-Sardans, A.D. Dorado, Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Saf. Environ. Prot.*, 95 (2015) 51–59.
- [263] C. Valderrama, X. Gamisans, F.X. de las Heras, J.L. Cortina, A. Farrán, Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 1515–1529.
- [264] D. Reichenberg, Properties of ion-exchange resins in relation to their Structure. III. Kinetics of exchange, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 589–597.
- [265] V.V. Azanova, J. Hradil, Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers, *React. Funct. Polym.*, 41 (1999) 163–175.