

ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU PARACETAMOL PAR LE CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX

A. ALOUI, A. ZERTAL

Laboratoire des Techniques Innovantes de Préservation de l'Environnement (LTIPE), Université des Frères
Mentouri Constantine 1, 25000, amelsaloui@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Notre travail porte sur l'adsorption du paracétamol sur un charbon actif commercial non-modifié, en forme de bâtonnet. L'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption a été réalisée en solution aqueuse et à pH libre. Plusieurs modèles de cinétique (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) ont été testés afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption. Plusieurs modèles d'adsorption (Langmuir, Freundlich, diffusion intraparticulaire, diffusion de film ainsi que le modèle de Boyd) ont également été utilisés pour qu'on puisse déterminer l'étape contrôlant la vitesse du processus globale. Nous avons constaté que le transport extragranulaire est une étape limitante et que la diffusion interne dans les feuillets du charbon activé choisi n'est pas le seul mécanisme contrôlant la cinétique de sorption. Les paramètres thermodynamiques caractérisant le processus d'adsorption ont montré que celle-ci est chimique, spontanée et endothermique. Le modèle de Freundlich est le plus adapté pour décrire les isothermes expérimentales.

Mots Clés : *charbon actif, Adsorption, Cinétique, Isotherme, paracétamol.*

NOMENCLATURE

Symboles :

R Constante des gaz, $J.K^{-1}.mol^{-1}$

T température, K

t temps, min

C_e Concentration à l'équilibre, $mg.L^{-1}$

Q_e Quantité adsorbée à l'équilibre, $mg.g^{-1}$

K_L Constante de Langmuir

K_F Constante de Freundlich

DO Densité optique

Lettres grecques :

ε Coef d'absorption spécifique, $mg^{-1}.L.cm^{-1}$

λ Longueur d'onde, nm

Indices / Exposants :

L Langmuir

F Freundlich

i Interne

1. INTRODUCTION

La présence de composés pharmaceutiques dans les eaux est une préoccupation environnementale d'intérêt croissant. Plusieurs composés pharmaceutiques ont été détectés comme polluants secondaires dans les déchets industriels et les eaux souterraines [1,2]. Ces composés sont pour la plupart utilisés comme agents anti-inflammatoires, analgésiques, régulateurs de lipides, antibiotiques, antiépileptiques, antiseptiques ou désinfectants [3,4]. Pour éviter l'accumulation de ces produits pharmaceutiques dans le milieu aquatique, plusieurs groupes de chercheurs ont cessé d'améliorer les techniques d'élimination de ces composés en procédant soit par adsorption sur différentes formes de charbon actif, modifié ou non-modifié, dans différentes conditions opératoires [5,6], soit par des procédés d'oxydation avancés (AOP) où un réactif très puissant comme HO^{\bullet} est généré, pour détruire ces contaminants. L'application réussie de l'ozonation et d'autres AOP (O_3 / H_2O_2 , $H_2O_2 /$

UV, H₂O₂ / Fe⁺² / UV) pour l'oxydation de ces produits pharmaceutiques et de leurs métabolites a été rapportée [4]. Ces études de traitement conventionnels des eaux usées restent cependant insuffisantes et inefficaces pour éliminer et/ou dégrader la majorité de ces composés présents dans les eaux résiduelles et parfois même dans les eaux potables. Dans notre étude, on a utilisé le procédé d'élimination le plus simple et le plus économique basé sur le phénomène d'adsorption sur le charbon actif en bâtonnet.

2. METHODE EXPERIMENTALE

2.1 Matériels de laboratoire

Spectrophotomètre UV-visible, modèle « Shimadzu » piloté par ordinateur.

2.2 Matériaux utilisés

Le charbon actif en poudre commercial, fourni par le département de Chimie, est caractérisé par (données du fabricant), et le charbon actif en bâtonnet provenant de sonatrach de Skikda.

2.3 Substrat

Le paracétamol utilisé dans cette étude, fourni par SAIDAL d'Alger, est un solide blanc, soluble dans l'eau. Sa pureté est de 99,23 %.

2.4 Protocole opératoire

La solution mère de paracétamol a été préparée en dissolvant 80 mg du produit dans 500 ml d'eau distillée. A partir de cette solution, des solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution. La droite d'étalonnage obtenue ($DO = f(C)$) montre clairement la linéarité des points expérimentaux, dans la gamme des concentrations choisies. Le coefficient d'absorption spécifique, représenté par la pente de cette droite, est de **0.06548 mg⁻¹.L.cm⁻¹**. Cette valeur est identique à celle donnée dans la littérature [5].

Le protocole opératoire se traduit par la dispersion d'une quantité de 0,1 gramme de charbon actif en bâtonnet dans un bécher contenant du paracétamol (10 ppm) dans l'eau distillée. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps et après séparation de phases à l'aide d'un filtre 0,45 µm la concentration résiduelle du paracétamol a été déterminée en mesurant la densité optique (DO) à 243 nm.

3. RESULTATS

3.1. Cinétique d'adsorption

Les résultats relatifs à l'étude de la cinétique d'adsorption du paracétamol à 10.8 ppm sur le charbon actif granulaire (0,1 g) sont représentés sur la figure 1. D'après la courbe de cette figure, il est tout à fait clair que la mise en contact du substrat étudié avec une suspension du charbon actif en bâtonnet induit une interaction qui engendre une diminution du nombre de molécules dans la solution. Cette quantité diminue de plus en plus et la quantité adsorbée augmente.

3.2. Isotherme d'adsorption

Dans le but de tracer la quantité adsorbée en fonction de la concentration de paracétamol à l'équilibre, nous avons augmenté, de façon progressive, la concentration du substrat de 10 ppm à 160 ppm tout en gardant fixe la quantité du charbon actif utilisé (0,1 gramme). Les résultats des tests réalisés sont représentés sur la figure 2.

Le tracé de $q_e = f(C_e)$ oriente vers une isotherme d'adsorption de type (4) de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une sorption multimoléculaire. La première couche de paracétamol se fixe à la surface du matériau par des forces de Van Der Waals, le passage à la formation de la couche suivante s'effectuant probablement quand toute la surface est saturée.

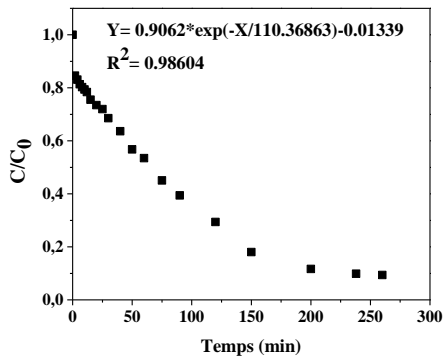


FIGURE 1 : Evolution du taux de paracétamol résiduel en fonction du temps de contact

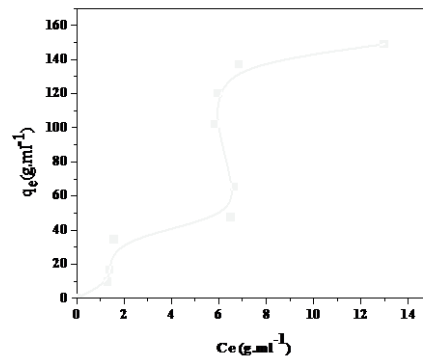


FIGURE 2 : Isotherme d'adsorption du paracétamol par le charbon actif. $m_{CAG} = 0.1$ g

3.3 Modélisation

Les modèles testés dans ce procédé de fixation du paracétamol en solution sur le charbon actif en bâtonnet sont l'équation de Langmuir -basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire- et l'équation de Freundlich.

3.3.1. Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir -dérivée à partir de considérations cinétiques où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz- et la relation du facteur de séparation adimensionnel (R_L) sont, dans le cas de l'adsorption en solution, données par les deux équations suivantes :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (1)$$

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (2)$$

Q_{max} : quantité maximale adsorbée en $mg \cdot g^{-1}$, C_0 : concentration initiale (en $mg \cdot L^{-1}$), K_L : constante de Langmuir. Quoique le coefficient de détermination ajusté soit proche de 1 ($R^2 = 0,91$), l'adsorption ne peut pas être exprimée par le modèle de Langmuir car la valeur négative de la capacité maximale d'adsorption n'a pas de sens physique. En plus, la valeur du facteur de séparation adimensionnel, défini par R_L , qui égale à 7,18 (donc supérieur à 1), indique que le processus d'adsorption est thermodynamiquement défavorable (TABLEAU 1) est en contradiction avec l'observation expérimentale.

3.3.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est généralement bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule linéaire est donnée par :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

q_e représente la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant, (mg/g), C_e est la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L), K_F et n sont les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité respectivement. Le coefficient de détermination ajusté R^2 indique que l'isotherme de Freundlich peut raisonnablement représenter les données expérimentales relatives à l'équilibre d'adsorption du paracétamol. Les paramètres relatifs aux deux modèles d'adsorption sont regroupés dans le tableau 1.

3.3.3 Processus de diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est l'une des nombreuses étapes du processus de sorption. Elle est limitant lorsque le tracé de la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps donne une droite qui passe par l'origine, comme l'indique l'équation de Weber et Morris (équation 4).

$$q = k_{d,int} \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

avec : q : quantité sorbée au temps t (mg/g), t : temps (min), $k_{d,int}$: constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g.min^{1/2}).

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich			
q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	R_L	K_F (mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ .l ⁿ .g ⁻¹)	n	R^2
-1490,15	-0.0797	0,91	7,1818	12.322	0.962	0.77

TABLEAU 1. Paramètres des Isothermes de Langmuir et Freundlich

Nous remarquons que les droites tracées ne passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion du paracétamol dans les pores de charbon actif n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique de sorption. Pour confirmer ce résultat l'introduction du modèle de Boyd est nécessaire.

- Modèle de Boyd :

L'équation de la cinétique de Boyd est donnée par :

$$F = 1 - [(6/\pi^2)\exp(-Bt)] \quad (5)$$

F : fraction du soluté adsorbé à l'instant t ; F est donné par : $F = \frac{q_t}{q_e}$ (6)

L'expression de la cinétique de Boyd peut être représentée par : $Bt = -0,4977 - \ln(1-F)$ (7)

Si la courbe tracée de $Bt = f(t)$ est une droite qui passe par l'origine, on conclura que le processus de sorption est gouverné par la diffusion intraparticulaire.

Les droites obtenues ne passent pas par l'origine (Figure 4), ce qui confirme une fois encore que la diffusion du paracétamol dans les pores (feuillet) du charbon actif utilisé n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption.

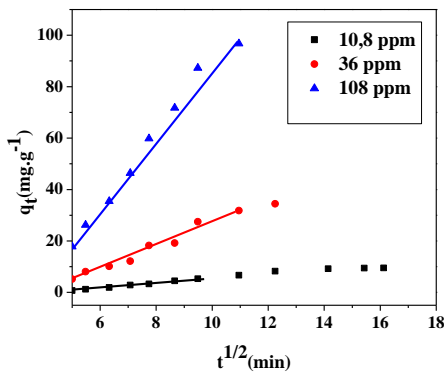


FIGURE 3 : Modèle de la diffusion intra particulaire

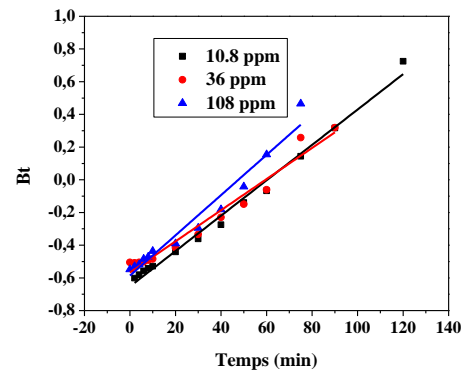


FIGURE 4 : Modèle de BOYD : Courbe de Bt en fonction du temps

3.3.4. Processus de diffusion externe

Nous avons aussi examiné la diffusion externe. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 5. Les faibles valeurs de l'ordonnée à l'origine indiquent que le transport de masse externe est le facteur gouverne la cinétique de l'adsorption.

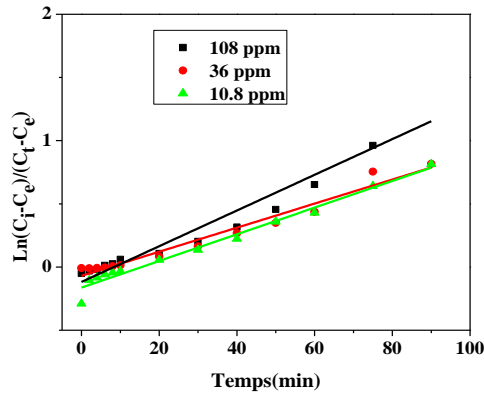


FIGURE 5 : Modèle de la diffusion externe

3.3.5. Cinétique de pseudo premier ordre : Modèle de Lagergren.

En vue de la détermination de la cinétique d'adsorption du paracétamol sur le charbon actif en bâtonnet deux ordres de cinétique ont été testés. Le modèle de Lagergren de pseudo-premier ordre est représenté par la relation linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q)/q_e = -k_1 t \quad (8)$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), q : Quantité adsorbé au temps t (mg/g), k_1 : Constante de vitesse de sorption de pseudo premier-ordre (1/s), t : Temps du processus d'adsorption. En traçant $\ln(q_e - q)$ en fonction du temps t (Figure 6), nous calculons les paramètres cinétiques du modèle Lagergren. Le coefficient de régression est acceptable, ce qui montre que l'adsorption peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre.

3.3.6 Pseudo second ordre : Modèle de Blanchard L'application du modèle de Blanchard, nous permet de définir le pseudo-seconde ordre de la réaction dans un procédé de sorption. L'équation du pseudo-second ordre est présentée par l'équation 9 suivante:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Dans ce cas, les données sont adaptées selon le modèle de pseudo second ordre de Blanchard. La figure 7 montre clairement la validité de cette cinétique.

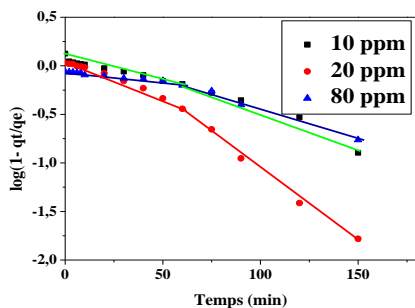


FIGURE 6: Modèle de pseudo-premier ordre

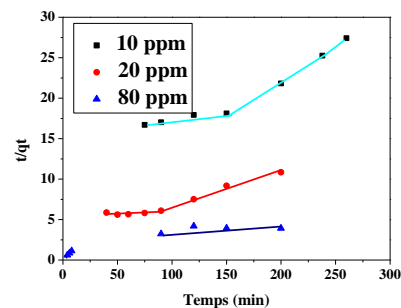


FIGURE7:Modèle de pseudo -second ordre

Le modèle d'adsorption-pseudo second ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du paracétamol sur le charbon actif utilisé.

3.3.7. Determiration des parametres thermodynamique de l'adsorption

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de l'inverse de la température (equa 11) nous a permis de calculer facilement le ΔH° , ΔS° et ΔG° .

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_d) \quad 10$$

$$\ln(K_d) = -(\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R) \quad 11$$

K_d : constante d'équilibre, ΔG° : l'enthalpie libre standard en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔH° : l'enthalpie standard en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et ΔS° : l'entropie standard en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

T (°K)	Ln K_d	ΔS° ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ΔH° ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG° ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
294	1.18966			-2.907904
313	1.38132	0.174	50.38	-3.5945953
323	2.16188			-5.8055592

TABLEAU 2 : Paramètres thermodynamiques

La valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures est inférieure à zéro ($\Delta G^\circ < 0$), ce qui prouve que le processus est spontané. La valeur calculée de l'enthalpie est positive, ce qui montre que ce procédé est endothermique. La valeur positive de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial s'est produit dans la structure interne du charbon durant l'adsorption de paracétamol.

4. CONCLUSIONS

Notre travail expérimental nous a permis de mieux comprendre le processus de l'adsorption. Le modèle de Freundlich peut convenir pour décrire la rétention du paracétamol sur le charbon actif en bâtonnet. Une étude thermodynamique nous a permis de déterminer l'enthalpie standard, l'enthalpie libre et l'entropie. L'adsorption est chimique et spontanée. Le signe positif de l'enthalpie standard signifie que le processus est endothermique. La cinétique d'adsorption de l'acétaminophène sur le charbon actif en bâtonnet obéit à une équation de pseudo-second ordre. Elle se déroule en deux étapes dont l'une est très lente et constitue l'étape limitante. Cette étape correspond à la diffusion des molécules à travers le film externe. Ce résultat a été confirmé par le modèle de Boyd.

REFERENCES

- [1] C.G. Daughton, Environmental stewardship and drugs a pollutant, *The Lancet*, 360, 1035-1036, 2002.
- [2] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1202-1211, 2000.
- [3] K. Kümmerer, Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate and Risks, *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 2008.
- [4] J.P. Bound, N. Voulvolis, Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies, *Chemosphere*, 56, 1143-1155, 2004.
- [5] Artur. P.Terzyk, the influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of paracétamol, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 23-45, 2001.
- [6] Artur. P.Terzyk, gerhardrychlicki, stanislawbiniak, and jery p. lukaszewicz, new correlation of the surface layer of charbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol it's adsorbed at different temperatures and pH, *JCIS*, 257, 13 -30, 2003.