

**ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF NTOLA DE LA QUININE BICHLORHYDRATE
EN SOLUTIONS AQUEUSE OU CHLORHYDRIQUE**

**KIFUANI KIA MAYEKO¹, NOKI VESITULUTA¹, MUSIBONO EYUL'ANKI¹,
NDELO-DI-PHANZU², NZUZI PANZU, KUNYIMA BADIBANGA¹**

¹Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, Université de Kinshasa

²Laboratoire de Toxicologie, Faculté des Sciences pharmaceutiques, Université de Kinshasa,

RESUME

L'adsorption, de la quinine bichlorhydrate (QBC) en solution aqueuse ou en solution chlorhydrique sur le charbon actif Ntola (NP) a été étudiée afin de déterminer les capacités d'adsorption de ce charbon et la constante d'équilibre en fonction du temps d'adsorption, de la concentration en quinine bichlorhydrate et du pH.

Les capacités ultimes d'adsorption du charbon actif NP et les constantes thermodynamiques d'équilibre déterminées à partir des isothermes de Langmuir montrent une forte affinité du charbon actif NP vis-à-vis de la quinine bichlorhydrate. Le charbon actif NP est un bon adsorbant pour la quinine bichlorhydrate aux pH stomacaux. Il peut donc être avantageusement utilisé dans le cas de la désintoxication avec ce médicament.

Mots clés : charbon actif, adsorption, capacité ultime d'adsorption, constante d'équilibre, désintoxication.

ABSTRACT

Bichlorhydrate quinin was adsorbed onto NP activated carbon in water or chlorhydric acid solution at different pH. The studied was carried out by variation of adsorption time, initial concentration of bichlorhydrate quinin and pH. The ultimate capacity of activated carbon and thermodynamic constants obtain with Langmuir isotherms show great affinity of NP activated carbon for bichlorhydrate quinin at stomacal pH. This adsorbent can be used efficacely for desintoxication.

Keywords: Activated carbon, adsorption, ultimate capacity, equilibrium constant, desintoxication.

INTRODUCTION

La diversité des applications du charbon actif, son impact sur le développement industriel et la santé montrent l'importance du charbon actif à l'heure actuelle.

Le charbon actif est un adsorbant préparé de façon à avoir un haut degré de porosité, qui lui confère une surface spécifique considérable (1). Il fait partie des adsorbants les plus couramment utilisés pour l'épuration de l'eau, l'élimination des micropolluants organiques ou inorganique de l'eau (1 – 6), la décoloration et la désodorisation d'huile de palme (7 – 9). Diverses matières premières carbonées sont utilisées pour la préparation du charbon actif (1, 3 – 4, 10 – 18).

MUKANA et al (12 – 14) ont préparé des charbons actifs à haut pouvoir adsorbant à partir des sciures agro-industrielles de bois Ntola, Lifaki et de la Bagasse de canne à sucre.

KIFUANI et al (15) ont montré que le charbon actif obtenu à partir de Ntola, Lifaki ou de la bagasse de canne à sucre répond aux exigences de la pharmacopée ; il peut donc être utilisé en thérapeutique.

La présente étude porte sur l'adsorption in vitro de la quinine bichlorhydrate sur le charbon actif NP en milieu acide chlorhydrique (aux pH stomacaux) et en milieu aqueux afin de déterminer les capacités d'adsorption de ce dernier et différents paramètres thermodynamiques d'adsorption.

MATERIEL ET METHODES

1.1. Matériel

Le charbon actif NP (produit LACOP) que nous avons utilisé pour les essais a été préparé et caractérisé par KIFUANI et al. (15) par activation thermique après imprégnation des sciures de bois Ntola dans l'acide phosphorique selon le protocole mis au point antérieurement (14).

Le tableau 1 reprend les caractéristiques essentielles de ce charbon.

Tableau 1. Caractéristiques essentielles du charbon actif NP (15).

Paramètres	Valeurs
Granulométrie	$\leq 44 \mu\text{m}$
P.A.	438 mg/g (Langmuir)
K	$2,35 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$
$S_{\text{B.M.}}$	1386 m ² /g
P.D.	6,0 ml ($> 0,7 \text{ ml}$)
Cendres	1,36 %

P.A. : pouvoir adsorbant vis-à-vis de bleu de méthylène (BM)

K : constante thermodynamique d'adsorption vis-à-vis de B.M.

$S_{\text{B.M.}}$: surface spécifique déterminée à partir de BM

P.D. : pouvoir décolorant vis-à-vis de B.M.

Les fonctions acides de surface représentent $9,7 \cdot 10^{-3}$ méq/g et les fonctions basiques de surface $0,3 \cdot 10^{-3}$ méq/g.

Ce charbon est conforme aux normes de la pharmacopée (15). La quinine bichlorhydrate utilisée comme adsorbant est un produit Pharmakina (Lot HD03 – L0010).

1.2. Essais d'adsorption et dosages

L'étude de l'adsorption de QBC sur charbon actif NP a été réalisée pour évaluer la capacité ultime d'adsorption (Γ^∞), le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption (t_e) entre l'adsorbant en solution et l'adsorbant fixé par le charbon actif (pseudo – équilibre d'adsorption rapide) et la constante d'équilibre d'adsorption (K).

Les essais d'adsorption ont été effectués en système discontinu en fonction du temps et en fonction de la concentration initiale de la solution en QBC. 1mg de charbon actif est ajouté à 50ml de solution de QBC $28 \cdot 10^{-6}$ M (C_i) contenus dans un adsorbent LACOP X-2. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique HANNA instruments à des temps variables (1 à 60 minutes). Après adsorption, le charbon actif est séparé de la suspension par centrifugation (Centrifugeuse MLWT54) à 300 rpm.

Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie UV (Spectrophotomètre UV – VIS PERKIN ELMER Lambda 2) à une longueur d'onde requise déterminée expérimentalement pour en déduire la concentration résiduelle (C_r).

La capacité d'adsorption du charbon actif Γ (mg/g) est calculée à l'aide de la relation ci-dessous (5) :

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r)MQBC \cdot V}{mC} \quad [1]$$

où Γ = capacité apparente d'adsorption (mg/g) du charbon actif vis-à-vis de l'adsorbant.

C_i = concentration initiale (mol/l) de la solution de quinine bichlorhydrate(QBC).

C_r = concentration résiduelle (mol/l) de la solution de QBC

MQBC = masse molaire de QBC (= 355,89 g)

V = volume de la solution de BM (= 100 ml)

mC = masse (g) du charbon actif utilisée.

La cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre adsorbant en solution – adsorbant fixé sur le charbon actif et aussi d'évaluer la capacité d'adsorption ($\Gamma^\infty_{\text{exp}}$)

Les essais d'adsorption en fonction de la concentration initiale ont été effectués à temps fixé (40 minutes) dans les mêmes conditions que ceux en fonction du temps mais avec des solutions de QBC de 10^{-6} M à $28 \cdot 10^{-6}$ M.

Les résultats de la capacité d'adsorption du charbon actif ont été analysés à l'aide de l'isotherme de Langmuir modifié par Stum et Morgan (6), représenté par l'équation ci-après :

$$\Gamma = \frac{\Gamma^{oo} Cr}{K^{-1} + Cr} \quad [2]$$

Où

Γ est la capacité d'adsorption (mg/g) du charbon actif ; Γ^{∞} la capacité ultime d'adsorption du charbon actif ; Cr la concentration résiduelle (mol/l) de l'adsorbant dans la phase liquide et K la constante thermodynamique de Langmuir.

Cette équation a été traitée sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma^{oo}} + \frac{K^{-1}}{\Gamma^{oo} Cr} \quad [3]$$

En portant $\frac{1}{\Gamma}$ en fonction de $\frac{1}{Cr}$, on obtient une droite permettant de déterminer deux importants paramètres d'adsorption : K et Γ^{∞}

RESULTATS ET DISCUSSION

Les capacités d'adsorption déterminées en fonction du temps sont reprises dans le tableau 2. Les figures 1 et 2 donnent la cinétique d'adsorption de QBC sur charbon actif NP. Chaque point de la courbe est une moyenne de trois valeurs expérimentales.

Le tableau 3 reprend les valeurs de Γ en fonction de la concentration initiale à différents pH.

Le tableau 4 donne les valeurs de Γ^{∞} exp (déterminé expérimentalement), Γ^{∞} cal(calculé à partir de l'équation de Langmuir linéarisée) ainsi que celles de la constante thermodynamique d'équilibre.

Tableau 2. Capacité d'adsorption (Γ) du charbon actif NP vis-à-vis de QBC en milieu HCl et H2O en fonction du temps à différents pH ; Ci = $28 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Milieu	HCl	HCl	HCl	H2O
pH=>	0,76	1,78	2,90	3,98
T(min)	Γ (mg/g)	Γ (mg/g)	Γ (mg/g)	Γ (mg/g)
1	323,00 ± 1,99	299,76 ± 1,99	248,31 ± 0,01	320,03 ± 0,01
2	328,96 ± 2,01	305,71 ± 0,01	249,31 ± 0,01	322,01 ± 0,99
3	328,98 ± 2,01	307,70 ± 0,01	252,28 ± 0,01	323,99 ± 0,01
4	330,94 ± 0,01	308,70 ± 0,01	254,27 ± 0,99	324,00 ± 0,01
5	330,96 ± 0,01	309,70 ± 0,01	256,26 ± 0,66	324,98 ± 1,33
10	336,24 ± 1,54	331,68 ± 1,03	264,20 ± 0,66	327,37 ± 0,01
20	336,90 ± 1,32	313,67 ± 1,98	272,15 ± 2,56	329,96 ± 0,66
30	339,55 ± 1,91	315,65 ± 1,99	274,15 ± 0,66	337,90 ± 0,02
40	340,87 ± 3,97	317,64 ± 0,01	284,04 ± 0,67	351,81 ± 0,66
50	340,87 ± 2,05	317,64 ± 0,03	284,04 ± 0,12	351,81 ± 0,08
60	340,87 ± 3,97	317,64 ± 0,01	284,04 ± 0,02	351,81 ± 0,66

Tableau 3. Capacité d'adsorption du charbon actif NP en fonction de la concentration initiale de QBC à différents pH

pH=> Ci10 ⁶ (mol.l ⁻¹)	0,76	1,78	2,90	3,98
	Γ(mg/g)	Γ(mg/g)	Γ(mg/g)	Γ(mg/g)
8	121,18±0,01	105,08±1,99	94,34±0,03	94,37±0,06
12	186,73±1,99	197,79±1,99	162,89±0,01	155,94±0,02
16	202,62±1,99	195,07±1,99	210,17±0,01	167,89±0,01
20	244,33±1,98	204,21±1,98	221,69±0,01	220,50±1,98
24	254,27±1,99	241,35±0,01	223,68±0,01	250,10±1,98
28	340,87±1,98	317,64±0,01	284,9±1,95	351,81±0,01

Tableau 4. Valeurs de Γ^{exp}, Γ^{cal} et K pour l'adsorption de QBC sur charbon actif NP

Milieu pH=>	Γ ^{exp}		Γ ^{cal}		K.10 ⁻⁵
	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	(l.mol ⁻¹)
0,76±0,01	340,87±1,98	0,850±0,02	384,61±1,35	0,368±0,020	2,59
1,78±0,02	317,64±0,01	0,799±0,010	416,67±1,92	1,048±0,010	1,20
2,90±0,02	284,09±1,95	0,718±0,030	454,55±1,35	1,144±0,050	1,10
3,98±0,01	351,81±1,95	0,885±0,010	476,19±1,93	1,195±0,010	1,05

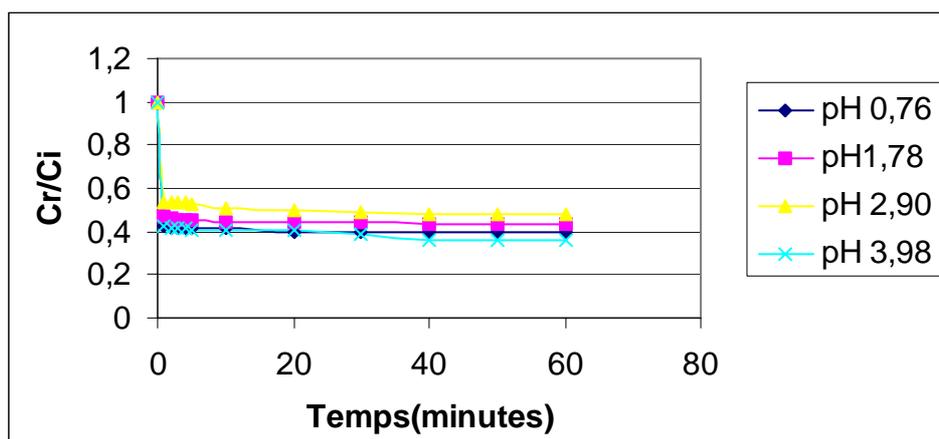


Figure1. Variation du rapport de concentration en fonction du temps(zone étendue) et du pH

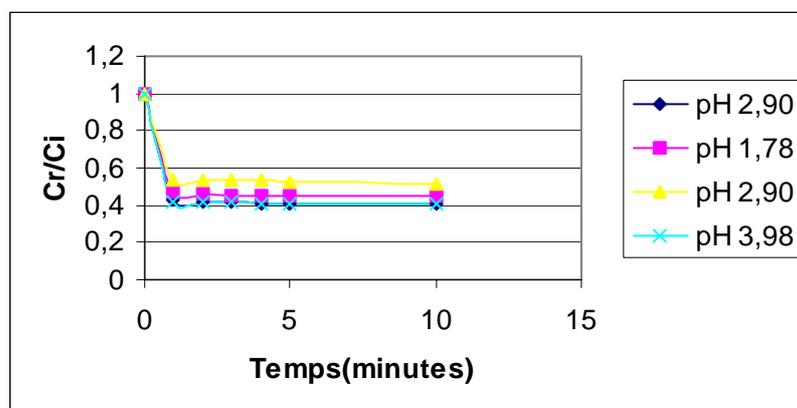


Figure2. Variation du rapport de concentration en fonction du temps(zone réduite) et du pH

La cinétique d'adsorption de QBC sur charbon actif NP montre que l'équilibre d'adsorption est atteint entre 30 et 40 minutes quelque soit le pH (tableau 2 et figure 4). La capacité d'adsorption augmente rapidement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur maximale constante au-delà de 30 minutes. Cette valeur maximale représente la capacité ultime d'adsorption (Γ_{exp}^{oo}) et traduit un recouvrement total de la surface du charbon actif. Elle est de (340,87±2,01) mg/g à pH 0,76 ; (317,64±0,02) mg/g à pH 1,78 ; (284, ±0,24) mg/g à pH 2,90 et (351,81±0,47) mg/g à pH 3,98.

Le charbon actif NP présente une réactivité élevée vis-à-vis de QBC ; ainsi à une minute d'adsorption, ce charbon a déjà adsorbé 87,40% à 94,75% de QBC, dans les domaines de pH étudiés. A l'équilibre, la capacité d'adsorption du charbon actif NP vis-à-vis de QBC est nettement meilleure dans l'eau (pH 3,98) qu'en milieu acide chlorhydrique (pH 0,76 ; 1,78 ; 2,90).

La diminution de Γ^{oo} en milieu acide chlorhydrique résulterait essentiellement de la coadsorption de QBC et de HCl créant ainsi une compétition de ces deux adsorbats vis-à-vis des pores de l'adsorbant comme le montrent aussi ALLALI et al. (2) qui étudient l'adsorption sur charbon actif du NP8 (nonylphénoxyheptaéthoxyéthanol) en présence du DSS (Dodécylsulfate de sodium).

Γ_{cal}^{oo} augmente avec l'augmentation du pH (tableau 4). La diminution de la quantité de HCl dans le milieu favorise donc l'adsorption de QBC.

Les valeurs de Γ^{oo} obtenues pour le charbon actif NP sont consignées dans le tableau 4. Le tableau 4 donne aussi les valeurs de la constante thermodynamique, K, à l'équipe : $2,59.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 0,76), $1,20.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 1,78), $1,10.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 2,90) et $1,05.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 3,98). Ces résultats indiquent une diminution de la constante d'équilibre avec l'augmentation du pH. La coadsorption renforce donc l'affinité entre le charbon actif NP et l'adsorbat QBC. Les valeurs élevées de K enregistrées traduisent une forte affinité du charbon actif NP vis-à-vis de QBC.

La capacité d'adsorption du charbon actif NP augmente avec la concentration initiale en QBC et tend vers un palier. Ce qui confirme une adsorption en monocouche décrite par Langmuir. Les valeurs des coefficients de corrélation calculées à partir de l'équation de Langmuir linéarisée sont 0,93, 0,92, 0,91 respectivement pour le pH 0,76, 1,78, 2,90 et 3,98. Ces valeurs confirment le fait que l'adsorption de QBC sur charbon actif NP se fait selon le modèle de Langmuir comme le montre ALVAREZ – MERINO M. et al. qui étudient l'adsorption des ions Zn (II) dans l'eau sur des matériaux carbonés (19).

L'augmentation de Γ en passant de la concentration de 8.10^{-6} à 28.10^{-6} mol/l s'explique par le fait qu'en présence d'une masse élevée de soluté les forces de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant deviennent plus grandes, d'où l'accroissement de l'adsorption observée par effet de masse de l'adsorbat comme le signalent également Kifuani et al. (15,20) qui étudient l'adsorption de B.M. ou de β -carotène sur charbon actif.

CONCLUSION

Nous avons effectué une étude d'adsorption de la Quinine bichlorhydrate (QBC) dans l'eau distillée ou en milieu acide chlorhydrique sur le charbon actif Ntola (NP) afin de déterminer les capacités d'adsorption de ce charbon et la constante d'équilibre en variant soit le temps d'adsorption, soit la concentration en quinine bichlorhydrate, soit aussi le pH.

Les résultats obtenus au cours de cette étude appellent les conclusions générales suivantes : Pour le système adsorbant – adsorbat, il y a un temps d'établissement de l'équilibre d'adsorption. Ce temps se situe entre 30 et 40 minutes pour le système quinine bichlorhydrate – charbon actif Ntola. Quelque soit le milieu, lorsque la concentration initiale (Ci) en soluté QBC augmente, la capacité d'adsorption (Γ) du charbon actif NP ainsi que la concentration résiduelle (Cr) en soluté augmente également. Les isothermes d'adsorption obtenues suivent le modèle de Langmuir.

Lorsque nous utilisons le milieu chlorhydrique comme solvant ou l'eau distillée la capacité d'adsorption du charbon actif NP en fonction du temps augmente jusqu'à atteindre une valeur limite correspondant à la capacité ultime d'adsorption, Γ^{oo} . Les valeurs ainsi obtenues sont de 340,87mg/g à pH 0,76, 317,64mg/g à pH 1,78, 284,04mg/g à pH 2,90 et 351,81mg/g.

Γ^{oo} déterminée dans l'eau est plus élevée par rapport aux valeurs enregistrées en milieu acide chlorhydrique, on observe une augmentation de la capacité d'adsorption du charbon actif NP vis-à-vis de la quinine bichlorhydrate lorsque le pH diminue.

Cette augmentation est due à une compétition entre la quinine bichlorhydrate et l'acide chlorhydrique au niveau des pores du charbon actif NP (coadsorption) qui se cristallise en une promotion de l'affinité du charbon actif NP et de la quinine bichlorhydrate. Les constantes de Langmuir calculées se présentent de la manière suivante : $2,59.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 0,76), $1,20.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 1,78), $1,10.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 2,90) et $1,05.10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ (pH 3,98). Ces résultats indiquent une augmentation de la constante d'équilibre avec la diminution du pH. La coadsorption de QBC et de HCl renforce donc l'affinité entre le charbon actif et la quinine bichlorhydrate par rapport à l'adsorption de QBC seul en milieu aqueux.

Remerciements - Cette étude a été finalisée avec l'appui logistique et financier accordé à M. Kifuani Kia Mayeko dans le cadre de son projet de thèse sur l'« Agriculture urbaine et qualité des eaux d'irrigation ». Les Auteurs remercient ainsi l'IDRC/ CANADA pour ce financement.

BIBLIOGRAPHIE

- Othmer K., *Encyclopedia of chemical technology*, Vol 4, 2nd edition, Paris, 1964.
- Allali-Hassani M., Dusart O. et Mazet M., *Elimination des micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau : cas d'un tension actif non ionique, influence de co-adsorbats*, Wat. Res., 1990, 24, 6, 699 – 708.
- Le beau P. et Janot M.M., *Traité de pharmacie chimique, tome II, Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1956.
- Edeline F., *Epuration physico-chimique des eaux*, Cebedoc éditeur, Liège, 1985.
- Albert Godet, *Chimie et industrie*, Vol.29, Janvier, 1933.
- Badies Girgis et al., J, Techn.Biotechnol., 1994, 61, 87-92.
- Mc Graw-Hill, *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edition, Vol. 4, 1960.
- Muller H.G., *Produits agricoles en zone tropicale*, 2eme édition, Paris, 1990.
- Bernard L.O., *Volatil compounds in heated oleic*, J.A.C.S., 1998, 75 ,6.
- Fiessinger F., *Progrès récents dans l'utilisation de charbon actif pour le traitement des eaux potables*, L'eau et l'industrie, 1981, 53, 23 – 33.
- Mozart M., Farkhani B. et Baudu M., *Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques*, Wat. Res., 1994, 28, 7, 1609-1617.
- Mukana W.M., Kifuani K.M., et Mvondo M.G., *Préparation des charbons actifs pour l'industrie alimentaire : charbons actifs à base de la Bagasse de canne à sucre, du Ntola et du Lifaki imprégnés à l'acide sulfurique ou phosphorique*, Rev. Zaïr. Sci. Nucl., 1988, 9, 1/2, 74 – 86.
- Mukana W.M. et Kifuani K.M., *Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne à sucre, des bois Ntola et Lifaki impégnées dans des solutions de soude caustique*, Rev. Cong. Sci. Nucl., 2000, 16, 1, 84 – 92.
- Mukana W.M. et Kifuani K.M., *Préparation des charbons actifs des sciures de Bagasse de canne à sucre, du bois Ntola et du Lifaki imprégnés dans des solution d'acide phosphorique ou de soude caustique*, Rev. Cong. Sci. Nucl., 2000, 16, 1, 93 – 102.
- Kifuani K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S., *Caractérisation des charbons actifs de Bagasse, Ntola et Lifaki après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique*, Rev. Cong. Sci. Nucl., 2002, 18, 1/2 , 135 – 144.
- Wery M., Coosemans M. et Alissadro U., *Le paludisme de l'Afrique tropicale*, BERPS, Kinshasa, 1999.
- Dorvaukt F., *L officine*, 21eme édition, Vigot, Paris, 1982.
- Pahud R., *Considération sur la capacité d'adsorption des charbons actifs*, Thèse de doctorat, Université de Lausanne, 1956.
- Alvarez – Merino M., Lopez Ramon V. et Moreno – Castilla C., *A study of static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions*, Journal of colloid and Interface Science, 2005, 288, 335 – 341.
- Kifuani K.M., Mukana W.M., Mvunzu Z. D. et Ndelo D.P., *Décoloration de l'huile de palme par thermoadsorption de la de β -carotène sur charbon actif Lifaki*, Rev. Cong., Sci. Nucl., 2002, 18, 1/2, 129-134.