



جامعة بجاية  
Tasdawit n'Bgayet  
Université de Béjaïa



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

# Mémoire de Master

Présenté par

**Mr. AREZOUG Mahfoud & Mr. AIT-OUALI Idir**

Pour l'obtention du Diplôme de Master  
en

**Génie des Procédés**

Option : Génie chimique

## THEME

**Valorisation de déchets textiles (coton et viscose)  
en charbons actifs en vue de l'élimination par  
adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline  
et le paracétamol**

Soutenu le: 30/ 06 /2015

Devant le jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

M<sup>r</sup> Idris YAHIAOUI

MCB UAM- Béjaïa

Président

M<sup>r</sup> Farouk BOUDRAHEM

MBA UAM-Béjaïa

Examineur

M<sup>me</sup> Lamia KHENNICHE

MAA UAM-Béjaïa

Examinatrice

M<sup>me</sup> Farida AISSANI

Prof. UAM-Béjaïa

Rapporteur

M<sup>me</sup> Nassima BOUDRAHEM

UAM-Béjaïa

Co-Rapporteur

Année Universitaire 2014/2015

## *Remerciements*

*Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'œuvre d'une seule personne, car il met en jeu la participation et l'aide de plusieurs personnes et organismes. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et sincère reconnaissance ainsi que nos*

*vifs remerciements :*

- *A dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour mener ce travail jusqu'au bout.*
- *A notre promotrice Mme F.AISSANI qui nous a accueilli au sein de son laboratoire LGE et qui nous a permis de travailler dans les meilleures conditions. Nous la remercions aussi pour la confiance qu'elle nous a accordée et surtout pour ses compétences scientifiques et sa rigueur qui nous ont permis de mener à bien cette étude.*
- *A notre Co-promotrice Mme N.BOUDRAHEM qui a fourni beaucoup d'efforts et qui nous a vraiment soutenu par ces précieux conseils et encouragements durant de long mois. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour son aide et pour sa disponibilité.*
- *Aux membres du jury Mr YAHIAOUI, Mr BOUDRAHEM et Mme KHENNICHE qui ont bien voulu consacrer un peu de leur précieux temps pour examiner notre travail. Qu'ils trouvent ici le témoignage de notre reconnaissance*
- *A tous les membres du laboratoire (LGE) pour leurs aides et leurs orientations*
- *A nos parents, en particulier pour leurs aides morales et financières tout au long de nos études*
- *A tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce mémoire*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

➤ *Mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu*

➤ *Mes très chères frères et sœurs : Anissa son mari et leurs fils en particulier Yanis, Ahcène et sa femme et leurs fils, Madjid et sa fiancée, Omar et sa femme et leurs fils, Ghania et son mari et leurs fils et à mon petit frère Djoumad*

➤ *La famille d'Idir*

➤ *Tous mes amis (es)*

**MAHFOUD**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- *Mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu*
  - *toute ma famille*
  - *La famille de Mahfoud*
  - *Tous mes amis (es)*

*IDIR*

## Liste des abréviations

AC : Acide clofibrique

TC : Tétracycline

PC : Paracétamol

AP : Acide phosphorique

AB : Acide borique

FCA : Fibres de carbone activées

CAG : Charbon actif en grains

CAP : Charbon actif en poudre

$pH_{PCZ}$  : pH de point de charge nulle

BET : Brunauer- Emmett-Teller

DR : Dubinin-Radushkevich

$\beta$ : Coefficient d'affinité dépendant de l'adsorbat

$V_{ads}$ : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P

$P_0$ : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé

$V_m$ : Volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat

$\rho$  : La masse volumique de l'adsorbat liquide ;

$\sigma$  : L'aire occupée par une molécule de gaz

C : Constante caractéristique du système gaz-solide

e: Constante liée à l'épaisseur de la couche limite

$N_A$  : Nombre d'Avogadro

$V_M$ : Volume molaire

$S_{BET}$  : Surface spécifique

$V_{tot}$  : Volume total

$V_{mic}$  : Volume de la microporosité

$V_{més}$  : Volume de la mésoporosité

IRTF : Analyse à la spectroscopie infra- rouge

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

$q_t$  : Quantité d'adsorption à l'instant t

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

$k_2$  : La constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

$k_d$ : Constante de vitesse de diffusion intra particulaire

$R$  : La constante des gaz parfait

$C_o$  : Concentration initiale

$C_e$  : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre

$K_f$  : Constante de Freundlich qui donne une indication sur la capacité d'adsorption

$n$  : Constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

$x$  : Quantité de soluté adsorbé

$m$ : Masse de l'adsorbant

$K_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir

$\Theta$  : Taux de recouvrement

$q_m$  : La capacité maximale d'adsorption

$R_L$  : Facteur de séparation

## **La liste des tableaux**

### **Chapitre I**

#### **Etude bibliographique**

Tableau I.1.Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.....	05
Tableau I.2.propriétés physico-chimiques de l'acide clofibrique .....	06
Tableau I.3.formes principales de la tétracycline.....	07
Tableau I.4.Caractéristiques physico-chimiques du paracétamol .....	09
Tableau I.5.Composition de la fibre de coton .....	29
Tableau I.6.Distribution de la taille des micropores d'une FCA .....	34

### **Chapitre III**

#### **Caractérisations des charbons actifs**

Tableau III.1.Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir du coton .....	54
Tableau III.2.Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir de la viscose.....	54
Tableau III.3.Caractéristiques texturales des charbons actifs préparés à partir de tissus.....	55
Tableau III.4.pH <sub>pcz</sub> des charbons activés avec l'acide phosphorique.....	59
Tableau III.5.pH <sub>pcz</sub> des charbons activés avec l'acide borique .....	60

### **Chapitre IV**

#### **Résultats et discussions**

Tableau IV.1.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu du coton activé avec l'acide phosphorique .....	74
Tableau. IV.2.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu du coton activé avec l'acide borique ....	75
Tableau IV.3.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique .....	75
Tableau IV.4.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide borique .....	75

Tableau IV.5.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu du coton activé avec l'acide phosphorique ..	76
Tableau IV.6.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu du coton activé avec l'acide borique.....	76
Tableau IV.7.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique .....	76
Tableau IV.8.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide borique ...	77
Tableau IV.9.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu du coton activé avec l'acide phosphorique .	77
Tableau IV.10.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu du coton activé avec l'acide borique.....	77
Tableau IV.11.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique .....	78
Tableau IV.12.Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide borique...	78
Tableau IV.13.Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes Acide clofibrique- charbons issus du coton et de la viscose activés avec les acides phosphorique et borique.....	83
Tableau IV.14.Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes Acide tétracycline- charbons issus du coton et de la viscose activés avec les acides phosphorique et borique.....	83
Tableau IV.15.Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes paracétamol-charbons issus du coton et de la viscose activés avec les acides phosphorique et borique.....	84



Tableau IV.16.Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption de l'acide clofibrique sur les différents charbons actifs préparés à base du coton et de la viscose.....	92
Tableau IV.17.Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption de La tétracycline sur les différents charbons actifs préparés à base du coton et de la viscose.....	93
Tableau IV.18.Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption du paracétamol sur les différents charbons actifs préparés à base du coton et de la viscose.....	94
Tableau IV.19.Modèles qui décrivent le mieux le processus d'adsorption.....	95

**La liste des figures**  
**Chapitre I**  
**Etude bibliographique**

Figure I.1. effet du pH sur l'adsorption de la tétracycline sur l'argile avec deux concentrations en tétracycline (200 et 500 mg/L) .....	13
Figure I.2. Influence du pH sur l'adsorption de la tétracycline sur BP-H <sub>2</sub> O et CAG .....	15
Figure I.3. différentes étapes de l'adsorption .....	16
Figure I.4. Différentes isothermes d'adsorption d'après Giles et al. 1960 .....	19
Figure I.5. Structure de la cellulose, modèle de Meyer et Misch, n : degré de polymérisation .....	30
Figure I.6. Schéma de synthèse de la viscosse .....	31
Figure I.7. Structure schématique des pores de la Fibre de Carbone Activé (FCA) et du Charbon Actif en Grains (CAG) .....	33
Figure I.8. Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption .....	35

**Chapitre II**  
**Matériels et méthodes**

Figure II.1. Four cylindrique .....	40
Figure II.2. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption .....	41
Figure II.3. Courbe d'étalonnage de l'acide clofibrique .....	44
Figure II.4. Courbe d'étalonnage de la tétracycline .....	44
Figure II.5. Courbe d'étalonnage du paracétamol .....	45
Figure II.6. Différentes formes de la t-plot les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides. ....	49

**Chapitre III**  
**Caractérisations des charbons actifs**

Figure III.1. Courbe de la TG et DTG .....	52
Figure III.2. Adsorption de l'azote à 77 K sur les trois adsorbants préparés .....	53

Figure III.3.Spectres IRTF du coton activé avec l'acide phosphorique.....	57
Figure III.4.Spectres IRTF du coton activé avec l'acide borique .....	58
Figure III.5.Spectres IRTF de la viscose activée avec l'acide phosphorique.....	58
Figure III.6.Spectres IRTF de viscose activée avec l'acide borique .....	59

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

Figure IV.1.Évolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir du coton .....	62
Figure IV.2.Évolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscose .....	62
Figure IV.3.Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir du coton .....	63
Figure IV.4.Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscose .....	63
Figure IV.5.Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir du coton.....	63
Figure IV.6.Évolution de la quantité du paracétamol adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscose .....	63
Figure IV.7.Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif préparés à partir du coton activé avec l'acide phosphorique en fonction du temps pour différentes concentration .....	65
Figure IV.8.Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif préparés à partir du coton activé avec l'acide borique en fonction du temps pour différentes concentrations.....	65
Figure IV.9.Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif préparé à partir de la viscose activée avec l'acide phosphorique en fonction du temps pour différentes concentrations.....	66
Figure IV.10.Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif à partir de la viscose activée avec l'acide borique en fonction du temps pour différent concentration .....	66

Figure IV.11.Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide phosphorique en fonction du temps pour différentes concentrations .....	66
Figure IV.12. Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide borique en fonction du temps pour différentes concentrations.....	66
Figure IV.13.Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide phosphorique en fonction du temps pour différentes concentrations.....	67
Figure IV.14.Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide borique en fonction du temps pour différentes concentrations .....	67
Figure IV.15.Évolution de la quantité de paracétamol adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide phosphorique en fonction du temps pour différentes concentrations .....	67
Figure IV.16.Évolution de la quantité de paracétamol adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide borique en fonction du temps pour différentes concentrations.....	67
Figure IV.17.Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide phosphorique) en fonction du temps pour différentes concentrations.....	68
Figure IV.18.Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide borique en fonction du temps pour différentes concentrations .....	68
Figure IV.19.Diagramme de spéciation de l'acide clofibrique en fonction du pH.....	69
Figure IV.20.Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH.....	70
Figure IV.21.Différentes formes de la tétracycline pour différents domaines du pH.....	71
Figure IV.22.Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparés à partir du coton activé avec de l'acide borique. Conditions : Tamb, C <sub>0</sub> =100 mg/l ; m=1 g/L et w= 300 tr/min) .....	72
Figure IV.23.Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparés à partir de la viscosse activée avec de l'acide borique. Conditions : Tamb, C <sub>0</sub> =100 mg/l ; m=1 g/L et w= 300 tr/min).....	72

Figure IV.24.Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparé à partir du coton activé avec de l'acide phosphorique sous les conditions de ( $T_{amb}$ ; $C_0=100$ mg/l ; $m=1$ g/L ; $w= 300$ tr/min).....	73
Figure IV.25.Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparés à partir de la viscose activé avec de l'acide phosphorique sous les conditions de ( $T_{amb}$ ; $C_0=100$ mg/l ; $m_{ad}=1$ g/L ; $w= 300$ tr/min) .....	73
Figure IV.26.modèle de la diffusion intra-particulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique ( $T_{amb}$ , pH=3) .....	79
Figure IV.27.modèle de la diffusion intra-particulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu du coton activé avec l'acide borique ( $T_{amb}$ , pH=3).....	79
Figure IV.28.modèle de la diffusion intra-particulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique ( $T_{amb}$ , pH=3) .....	80
Figure IV.29.modèle de la diffusion intra-particulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique ( $T_{amb}$ , pH=3).....	80
Figure IV.30.modèle de la diffusion intra-particulaire de la tétracycline sur le charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique ( $T_{amb}$ , pH7).....	80
Figure IV.31.modèle de la diffusion intra-particulaire de la tétracycline sur le charbon issu du coton activé avec l'acide borique ( $T_{amb}$ , pH5) .....	80
Figure IV.32.modèle de la diffusion intra-particulaire de la tétracycline sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique ( $T_{amb}$ , pH eau distillée) .....	81
Figure IV.33.modèle de la diffusion intra-particulaire de la tétracycline sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique ( $T_{amb}$ , pH eau distillée).....	81
Figure IV.34.modèle de la diffusion intra-particulaire du paracétamol sur le charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique ( $T_{amb}$ , pH eau distillée).....	81
Figure IV.35.modèle de la diffusion intra-particulaire du paracétamol sur le charbon issu du coton activé avec l'acide borique ( $T_{amb}$ , pH eau distillée) .....	81
Figure IV.36.modèle de la diffusion intra-particulaire du paracétamol sur le charbon issu de la viscose activé avec l'acide phosphorique ( $T_{amb}$ , pH eau distillé) .....	82
Figure IV.37.modèle de la diffusion intra-particulaire du paracétamol sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique ( $T_{amb}$ , pH eau distillé) .....	82
Figure IV.38.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique .....	86

Figure IV.39.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques modèles des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu du coton activée avec l'acide borique .....	86
Figure IV.40.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques modèles des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique .....	87
Figure IV.41.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique .....	87
Figure IV.42.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique .....	88
Figure IV.43.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton activé avec l'acide borique .....	88
Figure IV.44.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique .....	89
Figure IV.45.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique .....	89
Figure IV.46.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique .....	90
Figure IV.47.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton activé avec l'acide borique .....	90
Figure IV.48.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique .....	91
Figure IV.49.Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique .....	91

## SOMMAIRE

### Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre I

#### Étude bibliographique

I.1 Définition des substances pharmaceutiques.....	3
I.1.1. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques .....	4
I.2. Polluants d'origine pharmaceutique .....	6
I.2.1. L'acide clofibrique.....	6
I.2.1.1. Propriétés physico-chimiques de l'acide clofibrique .....	6
I.2.2. Les tétracyclines.....	6
I.2.2.1. Propriétés physico-chimiques de la tétracycline.....	7
I.2.3. Le Paracétamol.....	8
I.2.3.1. Propriétés physico-chimiques du paracétamol.....	8
I.3. Effets éco-toxicologiques des composés pharmaceutiques .....	9
I.4. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants Pharmaceutiques.....	11
a- Les procédés biologiques .....	11
b- Procédés physiques et physico-chimiques .....	11
c- L'incinération.....	12
I.5. Traitement des eaux contaminées par l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol .....	12
I.6. Définition de l'adsorption .....	15
I.6.1. différentes étapes de l'adsorption .....	16
I.6.2. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....	17
I.7. Cinétique de l'adsorption.....	17
I.7.1. modèle de pseudo-premier ordre .....	17
I.7.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	18
I.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	19
I.8 Isothermes d'adsorption .....	19

I.8.1 Isothermes de type L.....	20
I.8.1 Isothermes de type H .....	20
I.8.3 Isothermes de type S .....	20
I.8.4 Isothermes de type C.....	20
I.9 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	21
I.9.1 Modèle de Langmuir .....	21
I.9.2 Isotherme de Freundlich .....	23
I.9.3 Modèles mono-soluté à trois paramètres .....	24
I.9.3.1. modèle de sips .....	24
I.9.3.2 Modèle de Redlich-Peterson .....	24
I.9.3.3 Modèle Généralisé .....	25
I.10 Les adsorbants .....	25
I.10.1 les principaux adsorbants.....	26
I.11 Historique.....	26
I.12. Définition des charbons actifs.....	27
I.13. Différent types de charbons actifs.....	27
✓ Charbon actif en grain ou en poudre.....	27
✓ Les fibres de charbon activé .....	28
I.14.Origine des FCA .....	29
I.14.1 Les précurseurs naturels .....	29
✓ Le coton.....	29
I.14.2 Les précurseurs artificiels .....	30
✓ La viscose.....	30
I.15. Préparation des Charbon Actifs .....	31
I.15.1. La carbonisation(ou pyrolyse) .....	31
I.15.2 Activation.....	31
✓ L'activation physique .....	32
✓ L'activation chimique.....	32
I.15.3 Oxydation .....	33
I.16 Propriétés des charbons actifs .....	33
I.14.1 Structure poreuse des fibres de carbone activées.....	33
I.16.2 Propriétés chimiques.....	35
I.17 Régénération du charbon actif .....	36



✓ La régénération à la vapeur.....	36
✓ La régénération thermique.....	36
✓ La régénération chimique.....	36
✓ La régénération électrochimique.....	37
I.18 Préparation de charbons actifs à partir des tissus (fibre de carbone activé).....	37
Conclusion.....	38

## Chapitre II

### Matériels et méthodes

II.1 Préparation des charbons actifs.....	39
II.2 Préparation des solutions.....	40
II. 3. Tests d'adsorption.....	40
II.3.1 Procédure expérimentale.....	40
II.3.2 Mesure du pH des solutions préparées.....	41
II.3.3 Calcul des quantités adsorbées.....	41
II.3.4 Pourcentage d'adsorption.....	42
II.4 Différentes méthodes d'analyses utilisées.....	42
II.4.1 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible.....	42
II.4.1.1 Mesure de l'absorbance.....	43
II.4.1.2 Méthode expérimentale de dosage.....	43
II.4.1.3 Courbes d'étalonnages des composés étudiés.....	43
II.4.2 Analyse par spectrophotométrie Infrarouge.....	45
II.4.3 Détermination du pH charge point zéro.....	45
II.4.4 Texture du charbon actif.....	46
II.4.4.1 Surface spécifique (Analyse Brunauer- Emmett-Teller (BET)).....	46
II.4.4.2 Volume microporeux et taille des pores.....	47
II.4.4.3 Volume poreux total et volume mésoporeux.....	48
II.4.4.4 Surface externe et surface des micropores : méthode t-plot.....	48
II.4.5 Analyse ATG.....	50

**Chapitre III**

**Caractérisation des charbons actifs**

III. 1 Analyse thermogravimétrique .....51

III.2 Détermination de la texture des charbons actifs par BET .....52

III.2.1 Isothermes d’adsorption de l’azote à 77 K.....53

III.2.2 Influence du taux d’activation sur la texture des charbons actifs analysés .....54

III. 3 Analyse par spectroscopie IRTF .....56

III.4 Détermination du pH charge point zéro ( $pH_{pcz}$ ).....59

Conclusion.....60

**Chapitre IV**

**Résultats et discussion**

IV.1 influence du taux d’activation sur la quantité adsorbé.....61

IV.2 Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat .....64

IV.3 Influence de la concentration initiale des trois molécules (AC, TC, PC) .....64

IV.4 Influence du pH.....68

IV.4.1 Effet du pH sur l’élimination de l’acide clofibrrique .....69

IV.4.2 Effet du pH sur l’élimination de la tétracycline .....70

IV.4.3 Effet du pH sur l’élimination du paracétamol.....72

IV.5 Cinétique de l’adsorption .....73

IV.5.1 Modèle cinétique de pseudo-premier, pseudo-second ordre.....74

IV.5. 2 Modèle de diffusion intra-particulaire .....78

IV.6. Isothermes d’adsorption .....84

III.6. 1 Modélisation des isothermes d’adsorption .....85

Conclusion.....95

Conclusion générale .....97

# Introduction générale

## **Introduction générale**

## Introduction Générale

Depuis plusieurs années, on assiste à une pollution grandissante des eaux superficielles et souterraines. Les pollutions majeures, liées à l'activité humaine, sont constituées de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse). Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure.

Parce que les médicaments sont fabriqués et administrés dans le but de provoquer un effet biologique, leur présence dans les eaux n'est pas seulement d'un intérêt scientifique mais aussi d'un intérêt public. Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques sont détectées dans l'environnement et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, est établie à l'échelle mondiale.

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendrent des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques. Pour atteindre le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes, les médicaments doivent nécessairement être absorbables, hydrosolubles et liposolubles. De plus, ils doivent être assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés. Ces caractéristiques sont comparables à celles de nombreuses substances toxiques et xénobiotiques connus. En raison de l'usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques, ces substances constituent un vrai danger écotoxicologique.

Face à ces polluants très nombreux et présents à l'état de traces, il est donc crucial de développer des méthodes de plus en plus fines de purification de l'eau. Les charbons activés, connus pour leurs bonnes caractéristiques physico-chimiques sont d'excellents candidats en tant qu'adsorbants des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère mais aussi comme adsorbants de fin de filière pour la dépollution de l'eau. Ils présentent en effet, un large spectre d'adsorption et en particulier de très bonnes capacités d'adsorption en phase liquide, pour des polluants de taille nanométrique et à l'état de traces.

Les objectifs de cette étude sont :

- ✓ La valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs ;
- ✓ L'élimination de polluants d'origine pharmaceutiques (acide clofibrique, tétracycline et paracétamol) à partir de solutions aqueuses par adsorption sur les adsorbants d'origine textile.

Ce travail est scindé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique relative aux polluants pharmaceutiques, au phénomène d'adsorption en phase aqueuse et aux applications des charbons actifs dans le traitement des eaux et notamment pour l'adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présentés les protocoles expérimentaux de synthèse des charbons actifs et le mode de préparation de différentes solutions ainsi que les dispositifs expérimentaux et les différentes méthodes d'analyse auxquelles nous avons eu recours.

Le troisième chapitre de ce manuscrit, a été consacré à la caractérisation des charbons actifs préparés à partir du coton et de la viscose activés avec  $H_3PO_4$  et  $H_3BO_3$  par TFIR, ATG, BET et la mesure du pH point de charge zéro.

Dans le dernier chapitre (IV), nous avons présenté les résultats et leurs interprétations concernant l'adsorption de l'acide clofibrique, de la tétracycline et le paracétamol en solutions aqueuses par les charbons actifs préparés. L'étude paramétrique (taux d'activation des charbons, le pH et la concentration en polluant de la solution), la cinétique et les isothermes d'adsorption y sont présentées et discutées.

Le manuscrit se termine par une conclusion dans laquelle une synthèse des résultats est rapportée suivie de quelques perspectives.

Etude bibliographique  
**Etude bibliographique**

## Etude bibliographique

Au cours du siècle dernier, le développement rapide de l'industrie chimique a conduit à la production de milliers de substances chimiques, après le début de leur utilisation intensive à grande échelle, les conséquences néfastes de ces substances sur l'environnement mondial ont commencé à être observées [1]. Parmi les pollutions importantes et bien répertoriées, en plus des pesticides et autres, polluants organiques persistants (POP), les produits pharmaceutiques sont maintenant ciblés [2,3]. L'évaluation et la maîtrise du risque que présentent les médicaments pour ou via le milieu aquatique devraient tenir suffisamment compte des objectifs de l'union en matière d'environnement. L'intérêt de trouver des méthodes non coûteuses, efficaces et d'application facile, comme l'adsorption sur des matériaux considérés comme déchets d'origine naturelle et valorisés, s'avère important dans le contexte environnemental actuel du développement durable.

Actuellement, les principaux précurseurs pour la production charbon actif sont composés de matériaux synthétiques tels que d'acryliques, de nylon et de polyester et des fibres de matériaux naturels tels que la laine, le lin, viscosse et de coton. La préparation de charbon actif à partir de recyclage des déchets textile par l'activation physique ou chimique est très importante du point de vue industriel.

### I.1 Définition des substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. 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. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre [4].

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 [5]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi un grand potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [6]. En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique.

### **I.1.1 Sources de contamination par les produits pharmaceutiques**

Des études récentes font état de la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable.

Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction).

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le  $\mu\text{g/l}$  dans diverses matrices environnementales [7], incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc [8]. Tableau I.1 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.



**Tableau.I.1** Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [9].

<b>Groupe</b>	<b>Produits pharmaceutiques</b>
<b>Antibiotique</b>	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-Acety-Sulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin
<b>Antidépresseurs</b>	Mianserin
<b>Tranquillisants</b>	Diazépam
<b>Antiépileptiques</b>	Carbamazépine
<b>Anti-inflammatoires/ Analgésiques</b>	Acide acétylsalicylique(Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol
<b>Agent de contraste</b>	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine
<b>Estrogènes et Hormones</b>	17- $\beta$ -estradiol, 17- $\alpha$ -éthynylestradiol, Diéthylstilbestrol, Estrone, Diéthylstilbestrol acetate
<b>Beta- Bloquants</b>	Métoprolol, Propanolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol
<b>Anticancéreux</b>	Cyclophosphamide, Ifosfamide
<b>Diurétiques</b>	Furosémide
<b>Régulateurs lipidiques</b>	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

## I.2 Polluants d'origine pharmaceutique

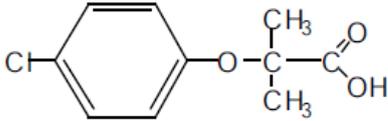
### I.2.1 L'acide clofibrique

L'acide clofibrique, un médicament hypolipémiant d'utilisation courante, empêche la falciformation des globules rouges et diminue également l'affinité de l'hémoglobine pour l'oxygène [10]. Les fibrates (acide clofibrique, gemfibrozil) stimulent l'absorption cellulaire des acides gras et leur conversion en dérivés de l'acétyl-CoA ainsi que leur catabolisme par oxydation. Les statines (fluvastatine, atorvastatine) sont des inhibiteurs compétitifs de l'HMG CoA réductase, qui catalyse l'étape précoce de la biosynthèse du cholestérol [11].

#### I.2.1.1 Propriétés physico-chimiques de l'acide clofibrique

Les caractéristiques physico-chimiques de l'acide clofibrique sont rassemblées dans le tableau I.2.

**Tableau.I.2** propriétés physico-chimiques de l'acide clofibrique

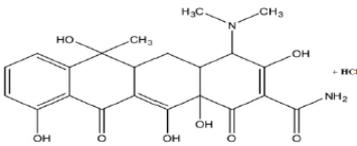
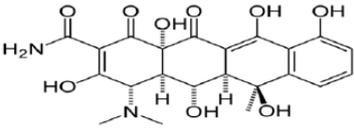
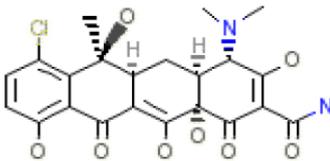
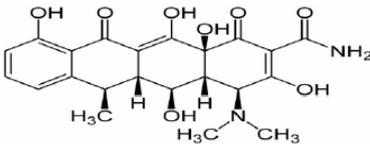
Nom	Acide clofibrique ou acide 2-(4-chlorophénoxy)-2-méthylpropanoïque
Structure	
Masse Molaire (g/mol)	<b>214.65</b>
$\lambda_{\max}$ (nm)	<b>227</b>
pK <sub>a</sub>	<b>3.16</b>
Formule chimique	<b>C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub></b>
Solubilité (mg/L) à 25 °C	<b>583</b>

### I.2.2 Les tétracyclines

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques qui pénètrent bien dans les cellules [12]. Découverte en 1948, la tétracycline est produite par une bactérie du genre streptomyces. Elle agit en empêchant la fixation de l'aminoacyl-ARNt sur l'accepteur constitué par le complexe ARNm-ribosome, ce qui arrête la synthèse protéique [13], et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication [14].

On distingue 4 molécules principales de la tétracycline (Tableau I.3): la chlortétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC).

**Tableau.I.3** formes principales de la tétracycline

Type de tétracycline	Structure
Tétracycline hydrochloride (TC)	
Oxytétracycline (OTC)	
Chlortétracycline (CTC)	
Doxycycline (DC)	

Selon le rapport de l'agence française de sécurité sanitaire des aliments (AFSSA) (2006), les tétracyclines sont les antibiotiques les plus utilisés en élevage.

En médecine vétérinaire, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline sont administrés aux élevages pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [14].

Quant à la médecine humaine, les tétracyclines sont utilisées pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [14].

### I.2.2.1 Propriétés physico-chimiques de la tétracycline

Les antibiotiques de la famille des tétracyclines sont des produits hydrophiles du fait qu'ils sont facilement solubilisés dans l'eau (230 à 630 mg/L) et qu'ils ont de faibles coefficients de partage octanol-eau ( $\log K_{oc}$  entre -0.62 et -1.22) (USEPA, 2000). Ces produits

sont présents dans les eaux naturelles sous forme dissoute tant en milieu aérobie que qu'anaérobie [14].

En milieu neutre ou basique, les tétracyclines sont principalement présentes sous forme anionique ( $pK_a$  de 3.3, 7.7 et 9.1). Malgré leur caractère lipophile, les antibiotiques tétracyclines ont des coefficients d'adsorption plutôt élevés ( $K_d$  variant de 420 à 3020) : ceci suggère qu'ils ont tendance à s'adsorber aux matières en suspension dans l'eau. De plus, les tétracyclines forment facilement des complexes avec les cations métalliques calcium ( $Ca^{2+}$ ), magnésium ( $Mg^{2+}$ ), zinc ( $Zn^{2+}$ ), fer ( $Fe^{3+}$ ) et aluminium ( $Al^{3+}$ ) présents dans le milieu [15]. Ces antibiotiques ont donc tendance à précipiter et s'incorporer aux sédiments.

### **I.2.3 Le Paracétamol**

Le paracétamol (ou acétaminophène), découvert il y a plus d'un siècle, est l'antalgique le plus utilisé au monde [16] 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 [17].

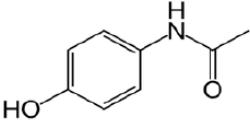
Il semble inhiber la cyclo-oxygénase (Cox) au niveau du système nerveux central sans action périphérique, raison pour laquelle il est dénué d'effets anti-inflammatoires [18].

Le paracétamol dispose d'une activité antipyrétique et analgésique, tout comme les salicylés sans avoir d'activité anti-inflammatoire, ni de toxicité sur la muqueuse gastroduodénale [19]. Malgré l'ancienneté de cette molécule, il demeure encore certaines incertitudes concernant son mode d'action.

#### **I.2.3.1 Propriétés physico-chimiques du paracétamol**

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Paracétamol sont regroupées dans le tableau I. 4.

**Tableau.I.4** Caractéristiques Physicochimiques du Paracétamol.

<b>Nom</b>	N-acétyl-para-aminophénol
<b>Structure</b>	
<b>Masse Molaire (g/mol)</b>	151.2
<b><math>\lambda_{\max}</math>(nm)</b>	243
<b>PK<sub>a</sub></b>	9.5
<b>Formule chimique</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Solubilité</b>	Soluble dans l'acétone, l'éthanol, le méthanol. Beaucoup plus soluble dans l'eau chaude

### I.3 Effets éco-toxicologiques des composés 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) [14].

Les antibiotiques, par exemple, peuvent induire le développement de résistances aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections [20]. La tétracycline, l'oxytétracycline et la chlortétracycline affectent aussi la croissance et la reproduction de différents organismes, bactéries terrestres et aquatiques, mais aussi des algues [14].

Les tests de toxicité aiguë permettent aussi de montrer de grandes différences selon l'antibiotique sur certaines cibles : l'ofloxacine par exemple est particulièrement toxique pour les bactéries, la sulfadiméthoxine l'est pour les invertébrés et la tylosine, la chlortétracycline ou l'érythromycine le sont plus pour les algues [9]. L'oxytétracycline possède des effets immunosuppresseurs et hépatotoxiques chez le poisson [21]. Pour ces raisons, il a été plus ou moins remplacé par d'autres antibactériens comme le florfenicol [22].

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène et l'aspirine exercent une inhibition sur certaines fonctions (dont la croissance)

chez les vertébrés (non mammifères) et les invertébrés [14]. Fent et al. [23] ont effectué une revue sur la toxicité de différentes molécules pharmaceutiques, dont cette classe de médicaments. La toxicité aiguë à court terme a été analysée pour les algues, les invertébrés, le phytoplancton et le zooplancton. Il ressort de leur étude que le diclofénac aurait la toxicité la plus aiguë parmi les AINS, avec pour tous les tests des seuils inférieurs à 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Richards et al. [24] ont évalué en mésocosme les effets de l'ibuprofène, la fluoxétine et la ciprofloxacine sur le phytoplancton, le zooplancton, les algues, une communauté benthique et des juvéniles de poisson après une exposition de 35 jours. Le phytoplancton et le zooplancton ont été affectés à partir de concentrations moyennes (60 -110 µg/L de chaque composé) par une diminution de la diversité. Une réduction de la croissance des végétaux a été observée. Une importante létalité est apparue chez les poissons aux doses moyennes et élevées (100-600 µg/L). Les auteurs concluent à une faible probabilité pour que ces trois médicaments couramment présents dans les eaux de surface, affectent négativement les communautés aquatiques.

Une étude sur l'impact environnemental des médicaments et produits cosmétiques et d'hygiène, effectuée par l'agence suédoise des produits médicaux, classait neuf substances comme dangereuses pour l'environnement aquatique (SMPA, 2004) : Diclofénac, Ethinylestradiol, 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.

Boulassel et al. [25] se sont intéressés à l'évaluation de la toxicité de deux médicaments en l'occurrence l'antipyrétique : le Paracétamol et un anti-inflammatoire non stéroïdien : l'Ibuprofène, sur un modèle cellulaire *Paramecium sp.* Leurs résultats montrent une cytotoxicité des deux xénobiotiques, suite à l'observation d'une inhibition de la croissance et un taux de mortalité élevé. Ils ont également mis en évidence des changements morphologiques qui se sont manifestés par des bourgeonnements, une invagination au niveau de la membrane plasmique des paramécies en plus de la diminution du nombre de vacuoles digestives. Ils ont évalué les effets de certains facteurs environnementaux sur le potentiel toxique des deux substances pharmaceutiques via le calcul des CI50. Il a été montré que le pH, la température et les UV, augmentent la toxicité du Paracétamol et de l'Ibuprofène

sur les paramécies. L'utilisation du paracétamol et d'autres substances analgésiques par les femmes pendant la grossesse augmentent le risque d'avoir des enfants masculins stériles [26].

Le traitement avec l'acide clofibrique peut avoir comme conséquence quelques troubles gastro-intestinales, telles que les vomissements et la diarrhée. On peut observer quelques cas très rares de chute de cheveux, d'impuissance et de douleurs musculaires. Des maladies peuvent surgir en suivant un long traitement avec des régulateurs de lipide du sang. Le principal effet secondaire connu chez l'homme est l'apparition de rhabdomyolyse [27]. D'après Mimeault et al. [28], l'acide clofibrique diminue le taux de Testostérone et dérègle les défenses anti-oxydantes des poissons. L'acide clofibrique est déclaré comme étant très toxique pour les bactéries.

Les effets d'exposition des organismes aquatiques à des mélanges de substances pharmaceutiques sont encore mal connus et évalués [29] de même que ceux portant sur des interactions possibles entre les molécules pharmaceutiques et les autres polluants environnementaux [30, 31].

#### **I.4 Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques**

Des procédés de traitements multiples existent pour traiter les eaux polluées. Ils forment une chaîne de traitements, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées.

##### **I.4.1 Les procédés classiques**

###### **a- Les procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux polluées par des produits pharmaceutiques. 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 [32, 33].

###### **b- Procédés physiques et physico-chimiques**

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et

concentrer les polluants pour les éliminer ensuite par incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur [34].

### **c- 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 [34].

## **I.5 Traitement des eaux contaminées par l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol**

En raison de leur résistance à la biodégradation, peu de travaux relatifs à l'élimination de l'acide clofibrique, le paracétamol et la tétracycline ont été publiés. Certaines études rapportées dans la littérature concernant l'élimination de ces molécules par adsorption sont présentées ci-après.

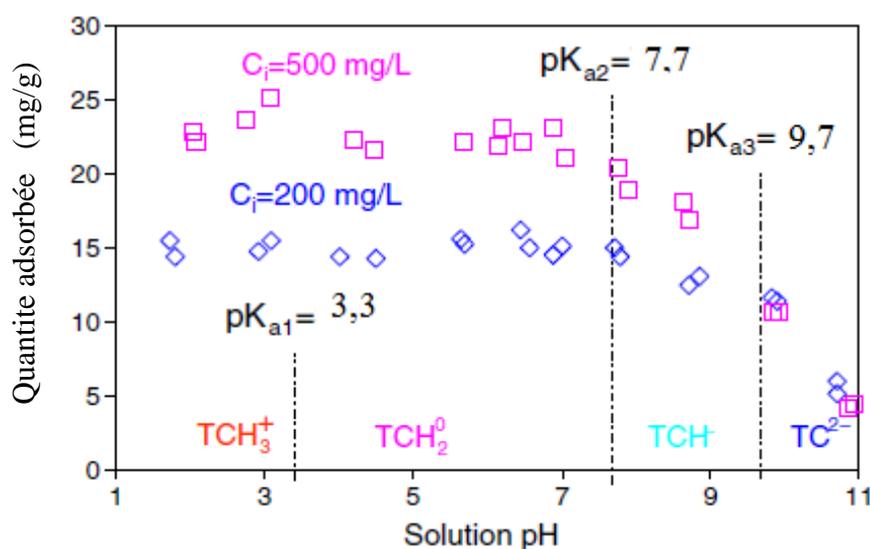
A.S Mestre et al. [35] ont étudié l'influence du pH de la solution sur l'élimination de l'acide clofibrique par des charbons actifs préparés à partir du liège activé chimique avec  $K_2CO_3$  et physiquement avec de la vapeur d'eau. Ils ont constaté que les rendements les plus importants ont été obtenus pour un pH de 2,0 et que la cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique est de pseudo-second-ordre. L'énergie d'adsorption caractéristique a révélé que l'acide clofibrique a une forte affinité avec l'adsorbant et que l'isotherme d'adsorption de l'acide clofibrique sur les charbons actifs étudiés à 30 ° C et pour un pH 3.6 est de type S.

Liu et al. [36] ont utilisé dans leur étude la paille provenant de la récolte de riz pour éliminer l'acide clofibrique. L'adsorption de l'acide clofibrique est de nature physique et elle suit le modèle de Freundlich. Quant à la cinétique d'adsorption celle-ci suit le modèle de pseudo-second-ordre.

Les travaux de Po-Hsiang et al. [37] rapportent le comportement de l'adsorption de la tétracycline (TC) sur une d'argile en fonction du pH. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de l'élimination de la TC suit le modèle de pseudo-second ordre. D'autre part, les quantités de TC éliminées au bout de 8 h à partir de deux solutions de concentrations 200 et 500 mg/L sont de 14 et 21 mg/g à pH 5, respectivement, et 16 et 25 mg/g à pH 6, respectivement (Fig.I.1). La tétracycline présente une adsorption maxima à pH neutre donc



sous sa forme non dissociée. Au-dessus de  $pK_{a2} = 7.7$  l'adsorption de la TC diminue de manière très significative jusqu'à environ 5 mg/g à pH 11. A pH fortement basique, les répulsions électrostatiques sont très fortes car la TC et l'argile sont chargées négativement. A pH très acide ( $pH < 3$ ), une compétition des ions  $H^+$  pour l'occupation des sites d'adsorption de l'argile semble être à l'origine de la faible quantité de TC adsorbée. En outre, une concentration élevée en ions  $Ca^{+2}$  et  $Mg^{2+}$  a été observée avec une diminution du pH de la solution. Ces concentrations élevées de  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  peut être à l'origine de la faible élimination de la TC si cette dernière forme des complexes avec ces cations bivalents. Les résultats ont également montré que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type Freundlich.

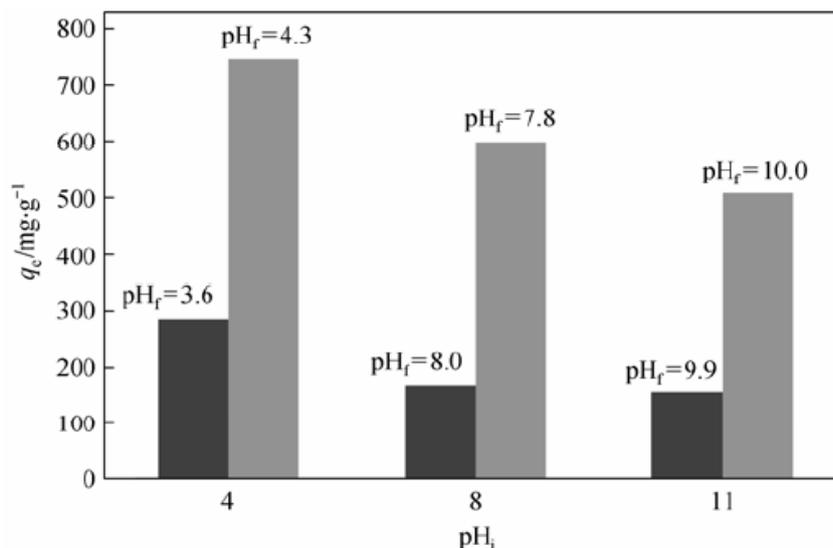


**Fig.I.1** effet du pH sur l'adsorption de la tétracycline sur l'argile avec deux concentrations en tétracycline (200 et 500 mg/L)

A.S Mestre et al. [38] ont étudié la préparation de charbon actif à partir de résidu de sisal par activation chimique avec  $K_2CO_3$  pour éliminer le paracétamol et l'ibuprofène. Leurs résultats révèlent qu'il y a un développement de supermicropores avec une surface BET de  $1038 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  et un volume totale des pores de  $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . La comparaison du charbon actif préparé à un charbon actif commercial a montré que leurs surfaces spécifiques sont très proches et que les quantités adsorbées dans les mêmes conditions sur les deux charbons sont pratiquement identiques (124 mg/g et 120 mg/g pour l'ibuprofène et le paracétamol, respectivement).

Torres-Pérez et al. [39] ont préparé deux charbons actifs par activation directe à la vapeur d'eau de pulpes de betteraves et de coques d'arachide en vue d'éliminer la tétracycline par adsorption. Le but étant de déterminer les principales caractéristiques des charbons préparés (surface spécifique, porosité, groupements fonctionnels de surface,...) afin de mieux comprendre la relation qui existe entre la structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Les surfaces spécifiques des charbons actifs préparés à partir de la pulpe de betteraves et des coques d'arachide sont de 821 et de 829  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  et leurs  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  sont de 9 et 8, respectivement. Le charbon actif de coques d'arachide est principalement microporeux (84%) avec un volume total poreux de  $0.403 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  tandis que le charbon issu de la pulpe de betteraves est de type mésoporeux. Le volume des mésopores est de  $0.361 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ce qui représente 50% du volume poreux total.

Les résultats concernant l'adsorption de TC est justifié par un mécanisme qui implique les forces dispersives très prépondérantes par rapport aux interactions électrostatiques. Les auteurs rapportent également une influence notable du pH sur les quantités de TC adsorbées. En effet, les quantités de TC éliminées par un charbon actif en grain (CAG) et le charbon préparé à partir de la pulpe de betteraves (PB-H<sub>2</sub>O) ont été déterminées pour à différentes valeurs de pH (Fig. I.2). Si on tient compte de la spéciation de la molécule de la TC ( $\text{p}K_{\text{a}1}=3,3$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2}=7,8$  et  $\text{p}K_{\text{a}3}=9,6$ ), les 3 pH initiaux examinés (4, 8 et 11) correspondant aux groupes principaux d'espèce  $\text{TCH}_2$  (moléculaire), mélange de  $\text{TCH}^-$  et de  $\text{TC}^{2-}$ . D'après la Fig. I.2, il apparaît que l'adsorption de la TC diminue avec l'augmentation du pH initial de la solution et le pH optimal est proche de 4. D'après le diagramme de spéciation de la TC, la forme moléculaire est préférentiellement adsorbée par les charbons actifs.



**Fig.I.2** Influence du pH sur l'adsorption de la tétracycline sur BP-H<sub>2</sub>O et CAG

Conditions : C<sub>0</sub> = 200 mg.L<sup>-1</sup>, temps d'équilibre 5 jour, ■ BP-H<sub>2</sub>O, ■ CAG

## I.6 Définition de l'adsorption

Phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface d'un solide selon divers processus. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes. Ils sont conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solide adsorbant, aussi appelés colonnes d'adsorption. Un mélange fluide s'écoule le long de ce lit dans lequel les différents constituants sont séparés.

L'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption [40].

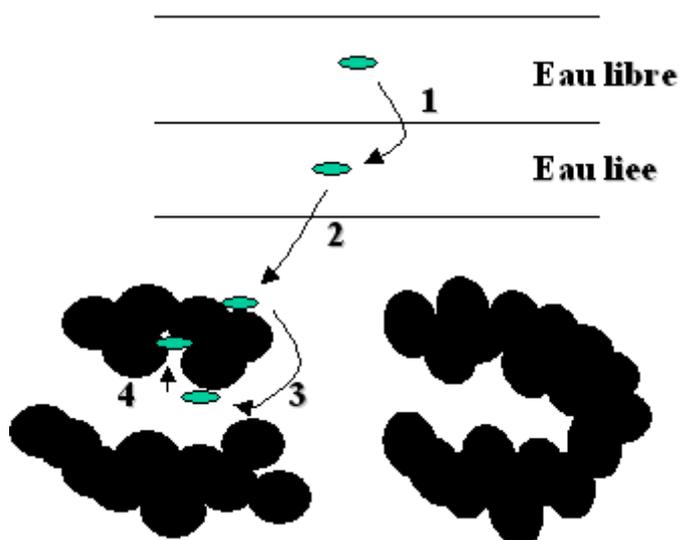
D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption s'effectue à pression et température constantes; il lui correspond en général une diminution d'enthalpie : elle s'accompagne d'un certain dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption). La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux formes d'adsorption tout à fait différentes [41].

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et des forces dues aux

interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [42]. Les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol [43].

L'adsorption chimique [41] est associée à des forces de liaisons de natures chimiques (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. L'énergie d'interaction mise en jeu est élevée (de 40 kJ/mole à 400 kJ/mole) [44].

### I.6.1 différentes étapes de l'adsorption



**Fig.I.3** différentes étapes de l'adsorption

Le transfert d'un soluté d'une phase liquide sur une phase solide (Fig. I.3) suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres ou simultanées [45].

**La première :** représente la migration du soluté à partir de la phase liquide vers la surface du solide.

**La deuxième :** représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe).

**La troisième :** concerne la diffusion intraparticulaire (diffusion interne),

**La quatrième :** 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.

### **I.6.2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [46-47] :

- les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.... ;
- les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire.. ;
- les paramètres physiques : température, pH.

### **I.7 Cinétique de l'adsorption**

La cinétique de l'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact [48].

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [41].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire [47].

#### **I.7.1 modèle de pseudo-premier ordre**

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse

d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (1898). La loi de vitesse s'écrit : [48]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq.I.1})$$

Où :

$k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre ;

$q_t$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g)

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

L'intégration de l'équation 1 donne :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq.I.2})$$

### I.7.2 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre (Eq.I.3) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [48].

Le modèle de pseudo-second ordre (Eq.I.3) a été établi par (HO et MCKAY, 1999) [44, 45].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.I.3})$$

$k_2$  : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

$q_t$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre

L'intégration de l'équation 3 donne :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{Eq. I. 4})$$

### I.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Conformément aux travaux de Srivastava et al. (2006), le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présenté simplement par l'équation (Eq.I.5) [46]

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + c \quad (\text{Eq.I.5})$$

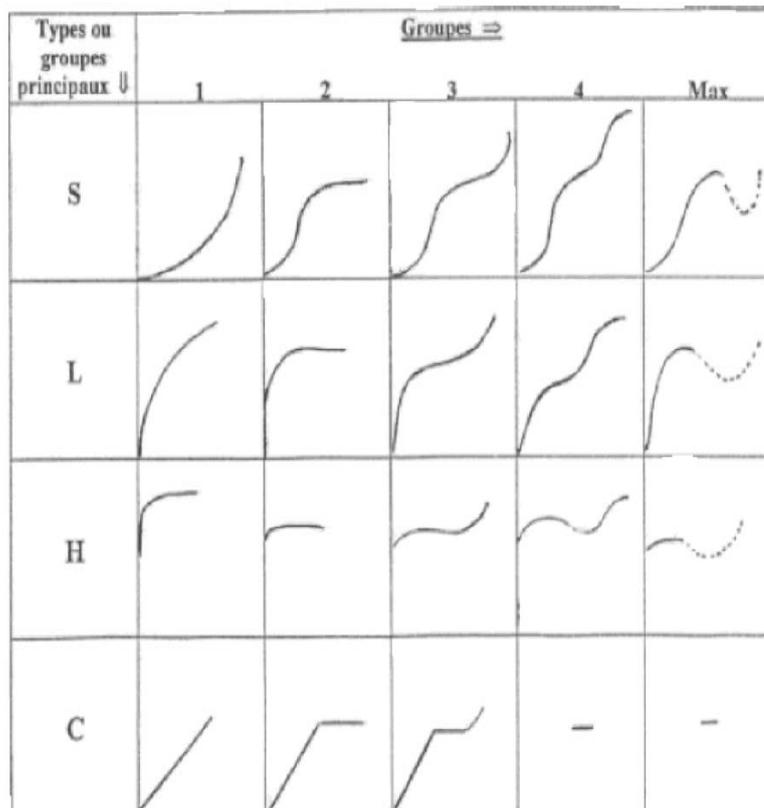
Où:

$k_d$  : constante de diffusion intra-particulaire en  $(\text{mg/g min}^{1/2})$ .

La constante  $k_d$  est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant  $t$  en fonction de  $t^{1/2}$

### I.8 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorba-adsorbant. Quatre classes principales ont été établies par Giles et al. (1960) (Fig.I.4) [50].



**Fig.I.4** Différentes isothermes d'adsorption d'après Giles et al. 1960

### **I.8.1 Isothermes de type L**

Les isothermes de type L à faible concentration de l'adsorbat en solution présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libre au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérales [49].

Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich [50].

### **I.8.2 Isothermes de type H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée est importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [50].

### **I.8.3 Isothermes de type S**

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

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [51].

### **I.8.4 Isothermes de type C**

Ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [50].



Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption. Ces isothermes sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas préalablement ouverts [49].

## I.9 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs équations mathématiques permettant de modéliser les isothermes d'adsorptions, que ce soit en phase liquide ou en phase gaz existent. Les deux équations les plus largement utilisées sont celles de Langmuir et de Freundlich pour la description d'un grand nombre de systèmes d'adsorption en phase liquide. D'autres modèles plus complexes, ont été aussi proposés pour modéliser l'équilibre d'adsorption en phase liquide [52].

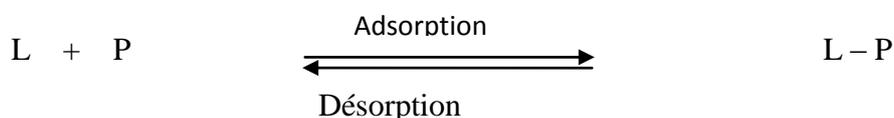
### I.9.1 Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [47].

Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée  $q_{\max}$  (couche monomoléculaire) [53] liée à un nombre limité de sites d'adsorption. En outre, tous les sites d'adsorption sont supposés :

- être identiques (possédant la même énergie) ;
- ne pouvant retenir chacun qu'une molécule ;
- avoir une énergie de liaison avec la molécule qui reste constante, quelle que soit la quantité adsorbée ;
- ne pas être spatialement limités par l'adsorption d'une autre molécule (pas d'interaction entre les molécules adsorbées).

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé [47].



Où :

L représente une molécule d'adsorbat et P un site d'adsorption.

A l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption des molécules sont identiques et après réarrangement de l'équation obtenue, on obtient :

$$\theta = \frac{K_a.C_e}{K_d + K_a.C_e} = \frac{K_L.C_e}{1 + K_L.C_e} \quad (\text{Eq.I.6})$$

Avec :  $K_L = \frac{K_a}{K_d}$  (coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir)

or

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{x/m}{q_m} \quad (\text{Eq.I.7})$$

Donc

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e} \quad (\text{Eq.I.8})$$

où :

$q_e$  = quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

$C_e$  = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

$x$  = quantité de soluté adsorbé (mg) ;

$m$  = masse de l'adsorbant (g).

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme  $K_L.C_e$  est très inférieur à 1 et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m.K_L.C_e \quad (\text{Eq.I.9})$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté,  $K_L C_e$  devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m \quad (\text{Eq.I.10})$$

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre,  $R_L$ , très utilisé dans le domaine du génie chimique pour le dimensionnement des adsorbants industriels [46] et dont l'utilité est la connaissance du type d'équilibre (favorable ou défavorable à l'adsorption) qui a lieu entre les phases liquide et solide. Ce paramètre s'exprime comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq.I.11})$$

L'équilibre est dit :

- ✓ Favorable si  $0 < R_L < 1$  ;
- ✓ Défavorable si  $R_L > 1$  ;
- ✓ Linéaire si :  $R_L = 1$  ;
- ✓ Irréversible si  $R_L = 0$ .

### I.9.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906) [47]. Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition qui peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir [47].

Le modèle de Freundlich est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Les expériences ont montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [54]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.I.12})$$

$K_F$  : constante de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente.

$n$  : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption.

si :

- ✓  $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile;
- ✓  $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- ✓  $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

#### I.9.4 Modèles mono-soluté à trois paramètres

Le domaine d'application des modèles à deux paramètres est souvent limité, c'est pourquoi des modèles à plus de deux paramètres sont proposés dans la littérature [47]. La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich [55].

Deux exemples d'isothermes à trois paramètres les plus utilisées sont le modèle de Sips et de Redlich-Peterson.

##### I.9.4.1. modèle de sips

Ce modèle valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbant-adsorbant [56] a pour équation :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}} \quad (\text{Eq.I.13})$$

Où :  $q_m$  (mg/g),  $K_L$  (L/mg) et  $n$  sont les trois paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

La différence avec le modèle de Langmuir est que, dans ce modèle, il n'est plus question d'une interaction centre adsorbant-adsorbant de type 1 :1.

Dans le domaine de faible concentration, cette équation se réduit à celle de Freundlich. De même que pour l'isotherme de Freundlich, cette isotherme a une pente à l'origine infinie lorsque  $n < 1$  [57].

##### I.9.4.2 Modèle de Redlich-Peterson

C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est annoncé comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration [47]. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Son expression est de la forme

$$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F C_e^\beta} \quad (\text{Eq.I.14})$$

Où :  $A_R$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ),  $K_F$  ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ) et  $\beta < 1$  sont les trois constantes de ce modèle. On peut retrouver la signification de ces paramètres en procédant à une simplification de l'équation précédente. Lorsque le taux de recouvrement est élevé, celle-ci peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A_R}{K_F} C_e^{(1-\beta)} \quad (\text{Eq.I.15})$$

Dans ce cas,  $(A_R/K_F)$  et  $(1-\beta)$  représentent les paramètres  $K_F$  et  $n$  de l'équation de Freundlich.

#### I.9.4.3 Modèle Généralisé

Trois appellations sont utilisées pour ce modèle à trois paramètres : Généralisé, Freundlich généralisé et Langmuir généralisé [47]. Son expression est de la forme :

$$q_e = q_m \left( \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \right)^{1/n} \quad (\text{Eq.I.16})$$

### I.10 Les adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [41].

Les adsorbants sont en règle générale des matériaux poreux. De manière approximative, les pores peuvent être assimilés à des canaux cylindriques de diamètre  $d$ . Selon la valeur de  $d$  les pores sont classés dans l'une des trois catégories suivantes : les micropores si  $d$  est inférieur à 2 nm, les mésopores si  $d$  est compris entre 2,5 et 50 nm et les macropores si la valeur de  $d$  excède 50 nm [58].

### I.10.1 les principaux adsorbants

Les critères de performance d'un adsorbant sont sa capacité d'adsorption, sa sélectivité, son aptitude à la désorption et enfin son prix.

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ... [58].

Il se fabrique annuellement environ 75000 t.an<sup>-1</sup> des alumines activées, 25000 t.an<sup>-1</sup> de gels de silices, 150000 t.an<sup>-1</sup> des zéolites, 400000 t.an<sup>-1</sup> d'argile activées et 420000 t.an<sup>-1</sup> de charbon actifs [58-59].

Nous nous intéresseront aux charbons actifs qui seront utilisés dans notre travail.

### I.11 Historique

C'est en allumant son premier feu que l'homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable [58].

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence du début du XX<sup>ème</sup> siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz. Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs a atteint 420000 tonnes. Le caractère non sélectif des charbons actifs leur assure une place de choix sur le marché des adsorbants en dépit de l'apparition récente de nombreux concurrents en particulier les zéolites, principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite [58].

### III.11.1 Définition des charbons actifs

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbantes. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse [60].

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus employés dans l'industrie. Ils sont obtenus par des processus de carbonisation suivis d'une activation à partir de nombreux matériaux carbonés tels que le bois, le charbon, la noix de coco.... Plus récemment, les résidus des industries ont également été employés dans un souci de développement durable. Ces traitements donnent naissance à un matériau dont la structure poreuse est très développée, le volume des pores représentant 40 à 80% du volume total. Les charbons actifs sont généralement employés sous forme de poudre ou de grains selon l'application [61, 62].

### I.11.2 Différent types de charbons actifs

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iode, de phénols et de détergents, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité etc.), d'après leur origine (bitume, tourbe, lignite, charbon, etc.), ou d'après leurs aspect commercial. Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres [63].

#### ✓ **Charbon actif en grain ou en poudre**

Les charbons actifs en poudre (CAP) ou en grain (CAG) sont fabriqués à partir des mêmes matériaux et se différencient surtout par la granulométrie. Alors que le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 0.5 à 5 mm, le CAP est composé de particules de 1 à 45 microns. Leur mode d'utilisation est également fort différent. Le CAP est dispersé dans l'eau dans laquelle il se maintient en quasi-suspension, le CAG joue le rôle d'un milieu filtrant continuellement traversé par un écoulement. Le choix entre les deux produits se fait après une comptabilisation d'un ensemble de critères tels que la nature du problème, ses caractéristiques (charge et durée), les objectifs de traitement (à court, moyen ou long terme) ou le débit de production [64].

### ✓ Les fibres de charbon activé

Une forme nouvelle de charbon actif, dont le large spectre d'utilisation va de la fabrication de vêtements contre les vapeurs toxiques au traitement et l'épuration des fluides, a fait son apparition. Sa capacité à piéger les composés organiques semble prometteuse (LI et al., 2002). Cette forme nouvelle consiste en une Fibre de Carbone Activé (FCA) d'origine naturelle ou synthétique ; et semble être une bonne alternative à l'utilisation des charbons actifs en grains [65].

Les Fibres de Carbone Activé (FCA) sont apparues dans les années 1970. Elles constituent une nouvelle forme de matériau carboné poreux présentant de nombreux avantages par rapport aux charbons actifs en grains. Leur surface spécifique élevée associée à leur microporosité très développée, confèrent aux FCA une grande capacité à adsorber les molécules organiques. Elles sont capables de piéger un large spectre de polluants allant des composés organiques volatils aux substances toxiques non biodégradables (pesticides, détergents,...). Toutes ces caractéristiques font des FCA des matériaux aux propriétés adsorbantes et catalytiques intéressantes [65].

Les FCA sont faciles à fabriquer et ceci dans des formes variées : brutes ou imprégnées d'agents chimiques tels que les métaux et oxydes métalliques. De plus, étant compactes et malléables, elles peuvent s'intégrer dans des installations existantes tels que les systèmes de climatisation, les appareils d'air conditionné, les filtres à air d'habitacles automobiles, les filtres domestiques ou industriels.

Les FCA sont souvent préférées au charbon actif en grains car elles possèdent un certain nombre d'avantages : une grande surface spécifique (1 300 à 2 000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), une vitesse d'adsorption élevée, une structure microporeuse développée (de 0,5 à 2,5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>), une réactivité de surface et une capacité de régénération *in situ* par chauffage avec un courant électrique. Elles sont capables de piéger un large spectre de polluants allant des COV aux substances toxiques non biodégradables tels que les tensioactifs, les pesticides et les détergents. Il a été montré que ces fibres avaient de meilleures capacités d'adsorption que le charbon actif en grains [62].



## I.12 Origine des FCA

Les FCA sont obtenues à partir de précurseurs naturels (coton) ou synthétiques (viscose, polyacrylamide, polyacrylamine, fibres phénoliques...) contenant une part importante de carbone dans leur composition élémentaire chimique [62].

### I.12.1 Les précurseurs naturels

#### ✓ Le coton

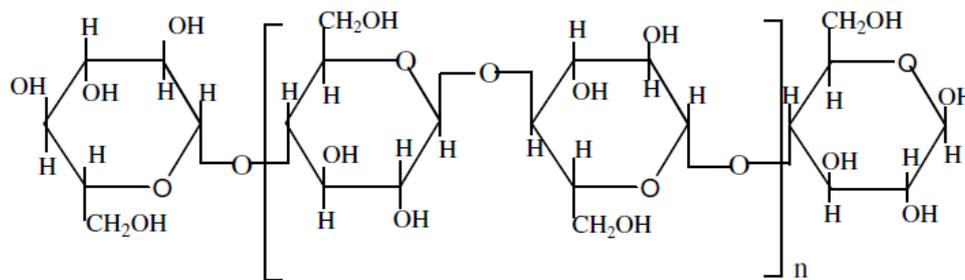
Le coton est fourni par le duvet soyeux qui recouvre la graine d'un arbuste appelé « genus gossypium » [66]. On distingue 3 types de fibres de coton ayant différentes longueurs:

- Type 1: longueur de 25 à 60 mm : grande finesse et grande surface interne (coton d'Egypte et du Soudan) ;
- Type 2 : longueur de 13 à 33 mm (coton Américain) ;
- Type 3 : longueur de 9 à 25 mm (coton Asiatique).
- 

**Tableau.I.5** Composition de la fibre de coton [66]

Constituants	Fibre entière	Première couche
Cellulose	94	54
Proteine	1,3	14
Pectine	1,2	9
Cire	0,6	8
Cendres	1,2	3
Autres substances	1,7	12
Matières colorante		Traces
% en poids sec		

La cellulose constitue la principale composante de la matière textile du coton et du lin. C'est un polysaccharide formé de monomères D-glucopyranose anhydre ( $C_6H_{10}O_5$ ) liés entre eux par des liaisons  $\beta$ -glucoside 1-4 suivant le modèle de Meyer et Misch (liaisons  $\beta$ -glucoside se situent dans le plan et perpendiculaires à la position axiale de l'atome de carbone) [66].



**Fig.I.5** Structure de la cellulose, modèle de Meyer et Misch,  
n : degré de polymérisation [66]

### I.12.2 Les précurseurs artificiels

#### ✓ La viscose

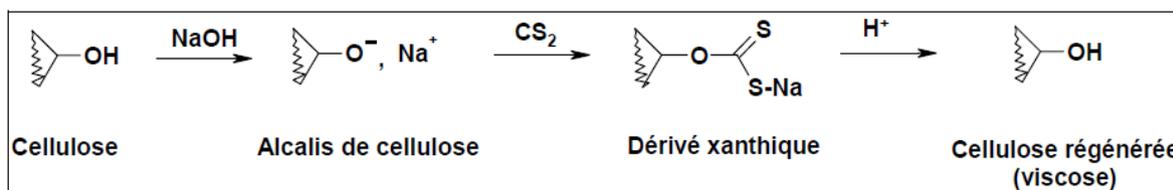
Les fibres artificielles ont fait leur apparition lorsque la production des fibres naturelles est devenue insuffisante pour couvrir les besoins. Les fibres artificielles étaient à l'origine issues de la mise en solution suivie de l'extrusion à travers des trous de filière d'une substance macromoléculaire, produite par la nature sous une forme non fibreuse, pour lui donner une forme filamenteuse. Aujourd'hui les produits macromoléculaires peuvent être des produits de synthèse : polyamides, polyesters, polyacryliques ; on parle alors de fibres synthétiques.

Les fibres artificielles sont des fibres de cellulose régénérée issue principalement de la cellulose extraite de bois. Il existe différents types de celluloses régénérées : la viscose, la rayonne cupro-ammoniacale, l'acétate... classées selon leurs procédés de fabrication. Au cours de ces procédés, la cellulose est transformée en un autre composé chimique puis réapparaît sous forme de cellulose à l'état final, d'où le nom de cellulose régénérée.

Dans le procédé cupro-ammoniacal, la cellulose est dissoute dans une solution d'hydroxyde de cuivre ammoniacale (solution basique), un de ses rares solvants. Le filage est réalisé en milieu acide (filage au mouillé) pour neutraliser la base et précipiter la cellulose qui est ensuite lavée et séchée.

Le procédé acétate consiste en une acétylation de la cellulose suivie d'un filage à sec. Dans le procédé viscose, la cellulose est transformée en un ester soluble, l'alcali-cellulose, par réaction avec l'hydroxyde de sodium. L'alcali-cellulose réagit à son tour avec du sulfure de carbone pour former le xanthate de cellulose, solution très visqueuse d'où son nom : la

viscose. Cette viscose est ensuite filée par voie humide dans un bain de précipitation à base de sulfate de zinc, de sodium et d'acide sulfurique. Les filaments sont étirés, lavés puis séchés. Ces filaments issus du filage de la viscose sont appelés rayonne. Autrefois, le mot rayonne désignait de nombreux polymères mais de nos jours son usage s'est restreint aux fibres issues de la viscose (Fig I.6).



**Fig.I.6** Schéma de synthèse de la viscose [27].

L'intérêt des fibres de rayonne par rapport aux fibres naturelles réside dans leur aspect lisse et brillant qui se rapproche de celui de la soie. La rayonne est de ce fait utilisée pour la confection de vêtements, chemises en particulier, mais aussi de linges de maison.

### I.13. Préparation des Charbon Actifs

La fabrication des charbons actifs peut se faire de deux façons, soit par activation physique où l'étape de carbonisation précède celle de l'activation, soit par activation chimique où la carbonisation et l'activation se font simultanément.

#### I.13.1. La carbonisation(ou pyrolyse)

La carbonisation (ou pyrolyse) est la décomposition thermique des matières carbonées pendant laquelle les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 400 et 1000°C et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée avec une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils [67]. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [62]

#### I.13.2 Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à

l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

#### ✓ **L'activation physique**

L'activation physique sert à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores (développer les pores existants et en créer d'autres) mais aussi à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [62, 68]. Elle consiste en une oxydation thermique (750 à 1000 °C) en présence de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz [55, 69].

Selon Arriagada et al. [70] la structure poreuse de charbons actifs obtenus à partir de noyaux de pêche et de bois d'eucalyptus est microporeuse lorsque le CO<sub>2</sub> est utilisé comme agent d'activation alors que l'utilisation de la vapeur d'eau favorise l'apparition d'une porosité aux dimensions plus larges.

La carbonisation du précurseur entraîne une importante perte de masse (environ plus de 80% par rapport au poids originel) et une perte considérable de flexibilité et de résistance des charbons actifs préparés [71]. Afin de limiter ces effets négatifs, une méthode alternative a été proposée : l'activation chimique.

#### ✓ **L'activation chimique**

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue sous gaz inerte mais à des températures relativement faibles (entre 400°C et 600°C) après imprégnation du précurseur par un agent activant qui peut être un acide de Lewis (ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>...), l'acide phosphorique, ou même des carbonates de métaux alcalins. On utilise également des agents basiques tels que la soude (NaOH) et la potasse (KOH). Ces agents sont ajoutés en grandes quantités, puis éliminés par lavage. La taille des pores dans le charbon actif final est liée au degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [64].

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés que d'autres) et par les propriétés désirées pour le produit final. Dans le cas de la viscose rayonne (ou cellulose régénérée) l'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions venant contre balancer la pyrolyse, et permettre entre autre d'éviter la perte de masse trop

importante observée lors de l'activation physique. Les charbons actifs issus de tissus (FCA) activés chimiquement sont plus résistants et avec une porosité mieux développée [65].

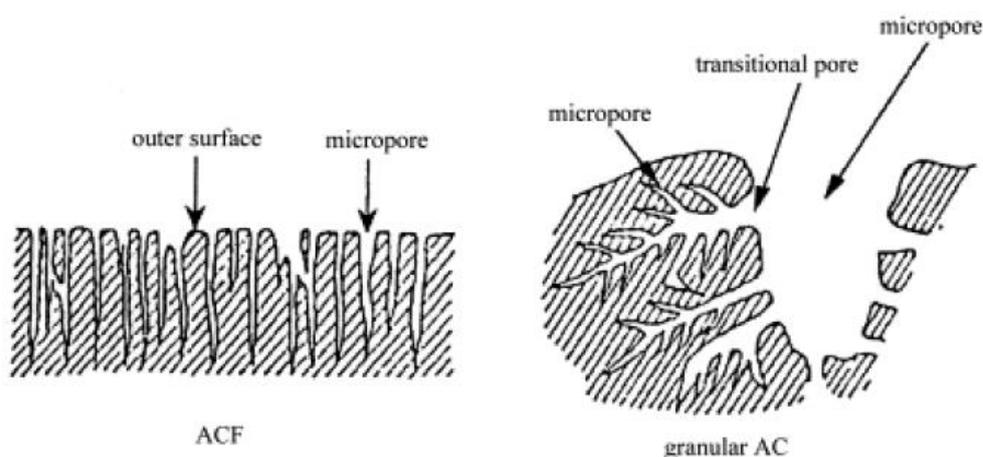
### I.13.3 Oxydation

L'oxydation des charbons actifs est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels (modification des fonctions de surfaces de l'adsorbant) à la surface du charbon. Cette étape peut se faire après l'activation soit par des agents oxydants en solution (eau oxygénée ( $H_2O_2$ ), acide nitrique ( $HNO_3$ ), ou peroxydisulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ )...) ou gazeux (air, vapeur d'eau, ou dioxyde de carbone); le peroxydisulfate d'ammonium oxyde la surface sans modifier la structure poreuse de charbon actif [64]. Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation de sites carboxyliques ou à la transformation des sites oxygène en sites carboxyliques.

## III.14 Propriétés des charbons actifs

### I.14.1 Structure poreuse des fibres de carbone activées

La structure poreuse est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le charbon actif en grain ou en poudre, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores. Pour les FCA, cette structure poreuse est beaucoup plus homogène ; on retrouve surtout des micropores disposés de façon uniforme (Fig. I.8) [72].



**Fig.I.8** Structure schématique des pores de la Fibre de Carbone Activé (FCA) et du Charbon Actif en Grains (CAG) [73].

Les pores peuvent être ouverts donc en contact direct avec l'extérieur ou fermés. La taille et la distribution de ces pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau [72]. Au

niveau de la FCA, qui comporte essentiellement des micropores, on peut distinguer trois sous-catégories de pores [74,75].

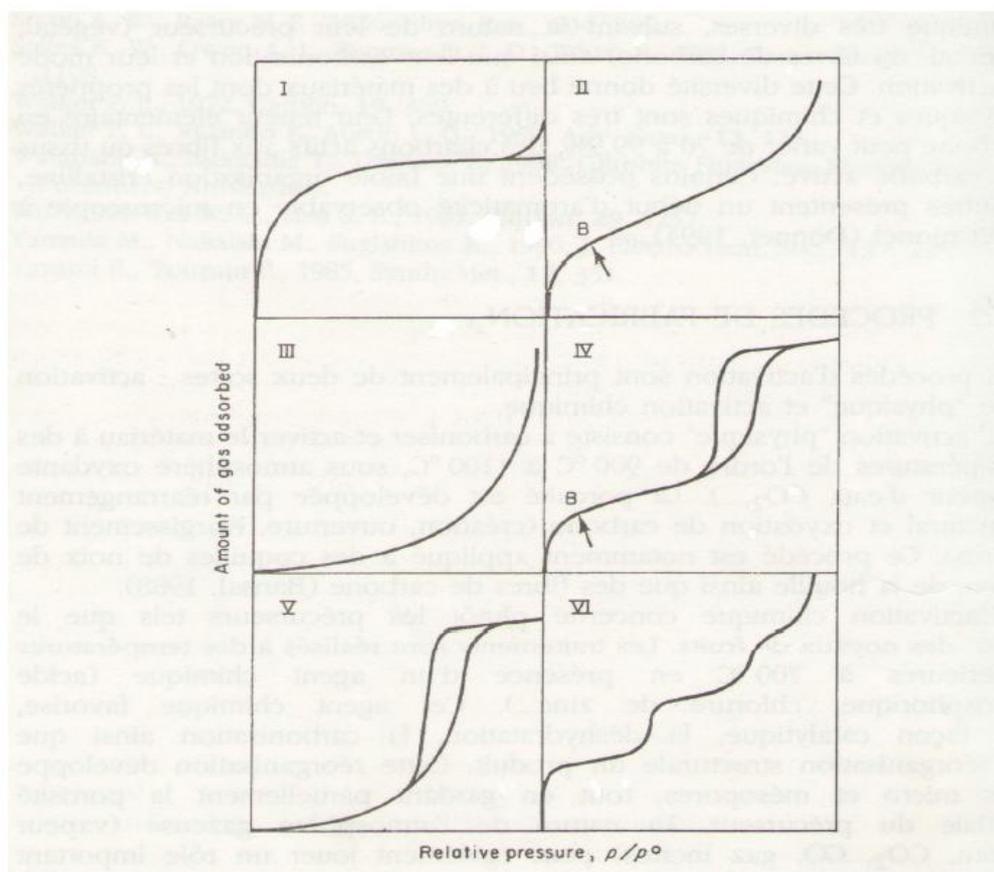
**Tableau.I.6** Distribution de la taille des micropores d'une FCA.

Dénomination	Diamètre (Å)
Micropore	14-20
Supermicropore	7-14
Ultramicropore	< 7

La surface spécifique dépend directement de la porosité (tableau I.6): plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante [60].

La caractérisation texturale des charbons actifs est effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes obtenues sont généralement du type I, typiques des solides microporeux [76]. Cependant, on observe que, dans plusieurs cas, la branche linéaire présente une dérivée plus ou moins accentuée pour des pressions relatives hautes, résultant de la présence de mésopores.

La fig I.8 récapitule une classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants [53]. Nous rappelons qu'une isotherme d'adsorption représente la quantité d'adsorbat retenu en fonction de la pression relative  $P/P^0$  de l'adsorbat à l'équilibre, à une température fixe. L'isotherme de type I traduit une adsorption de type monocouche sur le plateau. L'isotherme de type II étend cette adsorption monocouche à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions, au-delà du point caractéristique B. Pour le type III, l'adsorption croît sans limite jusqu'à la pression saturante. Les interactions adsorbat/adsorbat sont plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant. Les types IV et V présentent des boucles d'hystérèses : elles correspondent à l'isotherme de désorption. Pour une même quantité d'adsorbat retenu sur l'adsorbant, il faut descendre à une pression plus faible de désorption. Ce phénomène est dû aux forces capillaires qui retiennent les molécules. En effet, ce domaine de pression correspond à la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores. Enfin, l'isotherme de type VI illustre plusieurs adsorptions monocouches successives par palier.



**Fig.I.8** classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption [53].

### I.14.2 Propriétés chimiques

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs, cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation. Le taux de

condensés est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon [62].

### III.15 Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant [67]. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

- La régénération à la vapeur : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon [77].
- La régénération thermique : cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. La régénération thermique consiste en un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à température élevée (650 à 980 °C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène. Ce type de régénération, efficace à 100%, reste le procédé le plus appliqué actuellement, bien que la consommation d'énergie soit importante et que la manipulation du charbon saturé entraîne 5 à 10% de perte en masse par cycle de régénération [77].
- La régénération chimique : Il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction. Les travaux de Martin et al. [78] ont permis de montrer que les solvants organiques, sont généralement plus efficaces que les composés inorganiques oxydants, que la régénération est d'autant



plus efficace que l'adsorbat est de grande taille et le régénérant de petite taille. Dans certains cas, la régénération chimique est plus économique que la régénération thermique. Les pertes de masse de charbon étant de l'ordre de 0,5% de la masse traitée. Toutefois, l'utilisation fréquente de réactifs chimiques pose le problème des éluas pollués par la substance extraite du charbon actif régénéré.

- La régénération électrochimique : elle consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé un charbon actif par l'application sur ce dernier d'un potentiel électrique en présence d'un électrolyte conducteur. Le charbon, placé dans une colonne, est porté à un potentiel anodique ou cathodique. La nature de l'électrolyte et sa concentration, les valeurs du courant électrique et du temps d'application du potentiel ainsi que le pH, jouent un rôle important dans la variation du taux de régénération. Ayranci et al. [79] ont publié un travail très complet sur l'électrosorption et la désorption du phénol, du phénoxyde et des chlorophénols sur un tissu de carbone activé. L'électrolyte support choisi est le sulfate de sodium, complètement inerte puisque les ions sulfates ne montrent qu'une très faible adsorption. La réduction cathodique de l'eau donne lieu à des variations de pH qui entraînent des conversions du phénol en phénate et donc des modifications spectrales. Quand l'électrode de carbone est polarisée positivement, des ions  $\text{OH}^-$  sont produits à la contre-électrode; l'équilibre est déplacé vers la formation du phénate qui s'adsorbe sous l'effet du champ électrique. A l'inverse, en polarisation négative, le phénate est désorbé de la surface du carbone par répulsion électrostatique, assisté par la présence en solution de protons produits à la contre-électrode, assurant la conversion phénate – phénol.

### **I.16 Préparation de charbons actifs à partir des tissus (fibre de carbone activé)**

Les Fibres de Carbone Activé (FCA) constituent une nouvelle forme de charbon actif aux propriétés absorbantes beaucoup plus intéressantes que celles des charbons actifs en grains. Certains chercheurs ont démontré leur efficacité dans un milieu aqueux pour l'élimination de composés organiques et inorganiques.

En effet, de la rayonne ou viscosse a été utilisée en tant que précurseur de charbon actif par Babic et al. [80] pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du zinc du cadmium et du mercure. Le tissu a été carbonisé et activé chimiquement, en utilisant un mélange de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{ZnCl}_2$ . Les résultats rapportés attestent que la quantité de zinc et de cadmium adsorbés

augmente alors que la quantité du mercure adsorbée reste constante avec l'augmentation du pH de la solution.

Rahimeh et al. [81] se sont intéressés à l'adsorption des benzothiophène (BT), dibenzothiophène (DBT) et 4,6-dimethyldibenzothiophène (DMDBT) sur des charbons actifs préparés à partir de tissus fonctionnalisés par  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{NaOH}$ . Leurs résultats ont montré que l'adsorption de ces composés thiophéniques dépend des fonctions de surface des FCA.

## Conclusion

Cette synthèse bibliographique nous a permis tout d'abord d'identifier les différents travaux de recherche sur la préparation du charbon actif à partir de divers matières premières, ce qui est confirme l'importance de ce type de matériaux dans l'industrie d'adsorption des composés organiques et /ou minéraux et la purification de l'air.

Ces travaux de recherche montrent qu'il y a plusieurs facteurs mis en joue sur la préparation du charbon actif par différentes méthodes dans le but de la valorisation des ressources naturelles.

La préparation du charbon actif issu de déchet textile et la caractérisation de ce matériau ainsi que l'évaluation de la capacité adsorbante de ces adsorbants sera abordée dans la partie expérimentale.

## Références bibliographiques

- [1] **A. MEILLERE**, Niveaux et Effets des polluants organiques persistants chez un prédateur supérieur : le Skua antarctique, *Catharacta maccormicki*, mémoire master, Université de Lorraine, (2012).
- [2] **N. MESSIKH**, Application des réseaux de neurones pour prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol, thèse doctorat, Université d'Annaba, (2008).
- [3] **F. A. VELICHKOVA**, Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, thèse doctorat, Université de Toulouse, (2014).
- [4] **M. BOCALY**, Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, synthèse documentaire, ((O.N.E.M.A), (O.I.E), (2010).
- [5] **M. KLAVARIOTI, D. MANTZAVINOS, D. KASSINOS**, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35 (2009) 402-417.
- [6] **N. PAXEUS**, 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* 50 (2004) 253-260.
- [7] **T. HEBERER**, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, vol. 131 (2002) 5-17.
- [8] **M. GROS, T. M. PIZZOLATO, M. PETROVIĆ, M. J. L DE ALDA, D. BARCELO**. Trace level determination of  $\beta$ -blockers in waste waters by highly selective molecularly imprinted polymers extraction followed by liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1189 (2008) 374-384.
- [9] **M. D. Hernando, M. Mezcua, A.R. Fernandez-Alba, et D. Barcelo**, Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69 (2006) 334-342.
- [10] **H. R. BUSER, T. POIGER, M. D.M'ULLER**, Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake, *Environmental Science & Technology*, 32(22) (1998) 3449-3456.

- [11] **M. COLLETTE-BREGAND, A. JAMES, C. MUNSHY, G. BOCQUENÉ**, Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques, Direction Centre de Nantes (2009).
- [12] **D. YALA, A.S. MERAD D. MOHAMEDI, M.N. OUAR KORICH**, Classification et mode d'action des antibiotiques, Médecine de Maghreb, 2001.
- [13] **L. BOULTIF**, Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC), mémoire Magister, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [14] **J. M. PEPIN**, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, maître en environnement (M.Env.), Sherbrooke, Québec, Canada, 2006.
- [15] **C. G. DAUGHTON ET T. A. TERNES**, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives*, 107(1999) 907-938.
- [16] **B. BANNWARTH, AND F. PEHOUCQ**, Pharmacologic basis for using paracetamol: pharmacokinetic and pharmacodynamic issues. *Drugs*, 63 (2003) 5-13.
- [17] **C. REMY, E. MARRET, AND F. BONNET**, Actualité du paracétamol. Évaluation et traitement de la douleur 2006.
- [18] **J. ZOU, N.F. NEUMANN, J.W. HOLLAND, M. BELOSEVIC, C. CUNNINGHAM, C.J. SECOMBES ET A.F. ROWLEY**, Fish macrophages express a cyclo-oxygenase-2 homologue after activation. *Biochemical Journal* 340(1999), 153-159.
- [19] **BIAM** (Banque de Données Automatisée sur les Médicaments), En substance: paracétamol 2004.
- [20] **S. SHAFIANI, A. MALIK**, Tolerance of pesticides and antibiotic resistance in bacteria isolated from wastewater irrigated soil, *World Journal Microbiology Biotechnology* 19 (2003) 897-901.
- [21] **D.W. BRUNO**, An investigation into oxytetracycline residues in atlantic salmon, *Salmo salar* L.J. fish, *Fish Dis*, 12 (1989) 77-86.
- [22] **C.S.G. FERREIRA, B.A. NUNES, DE J.M MELO HENRIQUES-ALMEIDA, L. GUILHERMINO**, Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*, *Ecotoxicol Environ Saf*, 67 (2007) 452-458.
- [23] **K. FENT, A. WESTON, D. CAMINADA**, Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 22-159.

- [24] **S. M. RICHARDS, S.E. KELLY, M.L. HANSON**, Zooplankton chitobiase activity as an Endpoint of pharmaceutical effect. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 54 (2008) 637- 644.
- [25] **A. BOULASSEL**, évaluation de la toxicité de deux médicaments :le paracétamol et l'ibuprofène sur un modèle cellulaire paraciumtexturelia. Essai à l'échelle subcellulaire,thèse doctorat, université badji Mokhtar Annaba, 2013
- [26] **M.ZAKI, S.RASHID, R.RAMZI, D.BAZAN, S.SAMY, MA.OLLAEK**, pracetamol, Kasr Alainy Drug Information Center newsletter, volume 1 issu 3, (2010).
- [27]**D. ABBAS, D. MAKHLOUFI**, Valorisation de déchets textiles en vue de l'élimination d'un composé d'origine pharmaceutique (Acide Clofibrique) par adsorption, mémoire master, Université de Bejaia, 2014.
- [28] **C. MIMEAULT, V.L.TRUDEAU, T.W. Moon**, Waterborne gemfibrozil challenges the hepatic antioxidant defense system and down-regulates peroxisome proliferator-actived receptor beta (PPAR $\beta$ ) mRNA levels in male goldfish (*Carassiusauratus*), *Toxicology*, 228 (2006) 140-150.
- [29] **M. CLEUVERS, 2004**, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, et acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59 (2004) 309-315.
- [30] **R. A BRAIN, D. J. JOHNSON, S. M. RICHARDS, M. L. HANSON, H. SANDERSON, M. LAM, W. YOUNG, C. MABURY, S. A. SIBLEY, P. K. SOLOMON**, Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemnagibba* and *Myriophyllumsibiricum*. *Aquatic Toxicology* 70, (2004) 23-40.
- [31]**R. THIBAUT, S. SCHNELL, C. PORTE**, The interference of pharmaceuticals with endogenous and xenobiotic metabolizing enzymes in carp liver: An in-vitro study. *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 5154-5460.
- [32] **A. DIRANY**, Studies on oxidation/mineralization kinetics and mechanism of antibiotics sulfamethoxazole (SMX), amoxicillin (AMX) and sulfachloropyridazine (SPC) in aqueous media by electrochemical advanced oxidation processes. Measuring and monitoring the evolution of toxicity during treatment, thèse doctorat, Université Paris, 2010.
- [33]**C. BLIEFFERT, R. PERRAUD**, «Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets», Editions DeBoek Université, Paris, 2001.
- [34] **M. BISSON, R. DUJARDIN, M. ROSE, C. LAMBRE, M. GABARDA**, «Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux», Agence de

l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME, 1995.

[35] **A.S. MESTRE, M. L. PINTO, J.PIRES, J. M. F. NOGUEIRA, A.P CARVALHO**, Effect of solution pH on the removal of clofibrac acid by cork-based activated carbons, 48(4) (2010) 972-980.

[36] **L. ZHANGUANG , X. ZHOU, X.CHEN , C.DAI , J.ZHANG , Y.ZHANG ,** Biosorption of clofibrac acid and carbamazepine in aqueous solution by agricultural waste rice straw, Journal of Environmental Sciences, 25(12) (2013) 2384–2395.

[37] **PH CHANG, Z. LI JS JEAN, WT. JIANG, CJ. WANG, KG LIN**, Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite , Applied Clay Science 67–68 (2012) 158–163.

[38] **AS. MESTRE, AS. BEXIGA, M. PROENÇA, M. ANDRADE, ML. PINTO, I.MATOS, MI. FONSECA, AP. CARVALHO**, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, Bioresource Technology 102 (2011) 8253–8260.

[39] **J. TORRES-PÉREZ, C. GÉRENTE, Y. SUSTAINABLE ,** Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, Chinese Journal of Chemical Engineering 20 (2012) 524-529.

[40] **VE. FERNANDEZ IBAÑEZ**, étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous , thèse doctorat, université de Granada, 2002.

[41] **E. KOLLER**, aide-mémoire génie chimique, 3<sup>e</sup> Ed. dunod, paris, 2009.

[42] **T. CHOUCANE**, synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques, thèse doctorat, université de Annaba, 2009.

[43] **GP. ATHEBA**, traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé », thèse doctorat, université paul verlaine, metz, 2009.

[44] **H. AKSASS**, étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse doctorat, université de boumerdes 2013.

[45] **B. KUMAR. Dj. BELAID, S. KACHA**, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 24 (2011) 131-144.

[46] **L. KHENNICHE**, adsorption des molécules aromatique sur des charbons actif , mémoire magister, université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2008.

- [47] **F. BOUDRAHEM**, Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale, thèse doctorat, université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2012.
- [48] **M. DJEBBAR**, Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants, thèse doctorat, université d'Oran, 2014.
- [49] **N.YAHYAOU**, étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbaonate de calcuim, hydroxuapatite et charbon actif, mémoire magister, université Mouloud Mammeri Tizi ouzou, 2012.
- [50] **G.LIMOUSIN, J.P.GAUDET, L.CHARLET, S.SZENKENET, V.BARTHESE, M.KRIMISSA**, Sorption isotherme: a reviw on physical bases. Modelling and measurement, applied geochemistry, 22 (2011) 249-275.
- [51] **N. BARKA**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté , thèse doctorat, université Ibn Zohr Agadir, 2008.
- [52] **N. CHAOUATI**, Élimination des polluants organiques par des zéolithes modifiées, mémoire magister, Abderrahmane Mira de Bejaia, 2011.
- [53] **A.B. REFFAS**, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse doctorat, universite mentouri-constatine, 2010.
- [54] **S.EL ASRI**, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, thèse doctorat, Université Mohammed V – AGDAL, 2009.
- [55] **F. AL MARDINI**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles » thèse doctorat, Universite de poitiers, 2008.
- [56] **A.KHELIPA, A.HASNAOUI, Z.DERRICHE, A.BENGUEDDACH**, Adsorption de CO<sub>2</sub> par des Zéolithes X échanges par des cations bivalents ; Ann. Chim. Sci. Mat, 26 (2001), 55-66.
- [57] **O. TALU, A. L. MYERS**, Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption, AiChE. Journal 34 (1988) 1887-1893.
- [58] **L. MELJAC** Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, thèse doctorat Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2004.

- [59] **N. ETTLILI**, procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post combustion, thèse doctorat, institut national polytechnique de lorraine, 2008.
- [60] **H. LE PAPE**, étude des propriétés germicides de fibres de carbone active « Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », thèse doctorat, 2003.
- [61] **J. REUNGOAT** Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. » Thèse doctorat, Université de toulouse, 2007.
- [62] **S. MOUMENINE**, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire ingénieur, université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [63] **C. MANOLE CREANGĂ** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) , thèse doctorat, institut national polytechnique de toulouse, 2007.
- [64] **M. L. SEKIRIFA**, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse doctorat, Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [65] **S. LAURLETTE**, Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, thèse doctorat, université de limoge, 2004.
- [66] **Y. CHEMCHAME**, Caractérisation, mise en évidence et quantification des formes des colorants réactifs bifonctionnels, thèse de doctorat UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL, 2011.
- [67] **C. AYRAL**, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse, l'Institut National Polytechnique de Toulouse –France, 2009.
- [68] **A. M. SLASLI, M. JORGE, F. STOECKLI, N. A.** Seaton, Modeling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content, Carbon 42 (2004) 1947 –1952.
- [69] **H. F. STOECKLI**, Microporous carbons and their characterization. The present state of the art, Carbon, 28 (1990) 1-6.
- [70] **R. ARRIAGADA, R. GARCÍA, M. MOLINA-SABIO, F. RODRIGUEZ-REINOSO**, Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from Eucalyptus globulus and peach stones, Microporous Materials 8(1997)123–130.



- [71] **A. C. PASTOR, F. RODRIGUEZ-REINOSO, H. MARSH, M. A. MARTINEZ** (1999), Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon* 37, (1999)1275 – 1283.
- [72] **L. LI, P. A. QUINLIVAN, D. R. U. KNAPPE**, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40(2002)2085-2100.
- [73] **Y. M. MEYTAL, M. SHEINTUCH**, Catalytic fibers and cloths, *Applied Catalysis A: General* , 231(2002)1-16.
- [74] **D. CHERET**, Elaboration et caractérisation d'un tissu de carbone activé. Thèse de Doctorat en Sciences Appliquées, Mulhouse -France. 1996.
- [75] **Y.K.RYU, K.L.KIM, C.H.LEE**, Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry*, 39(2000)2510-2518.
- [76] **J. SILVESTRE-ALBERO, A. SILVESTRE-ALBERO, F. RODRÍGUEZ-REINOSO, M. THOMMES**, Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry, *Carbon* 50 (2012) 3128-3133.
- [77] **E. AYRANCI, B. E. CONWAY**, Adsorption and electrosorption at high area carbon – felt electrodes for waste water purification systems evaluation with inorganic containing anions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(2001), 257-266
- [78] **G. MARTIN, P. LE CROIREC, M. BAUDU**, first approach of desorption energies of water and organic molecules onto activated carbon by differential scanning calorimetry studies, printed in Great Britain 27(1993) 69-96
- [79] **O. DUMAN, E. AYRANCI**, Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, *Journal of Hazardous Materials*, B124(2005)125–132.
- [80] **B. M. BABIC, S. K. MILONJIC, M. J. POLOVINA, S. CUPIC, B. V. KALUDJEROVIC**, Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth. *Carbon*, 40(2002)1109-1115.
- [81] **R. N. FALLAH, S. AZIZIAN**, Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths, *Fuel Processing Technology*, 93(2012)45–52.

# Matériels et méthodes

## **Matériels et méthodes**

## Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous allons décrire le protocole expérimental ayant permis de préparer les charbons actifs (fibres de carbone activées) à partir des déchets de tissus, le mode de préparation des solutions, le dispositif expérimental ainsi que les méthodes d'analyse effectuées.

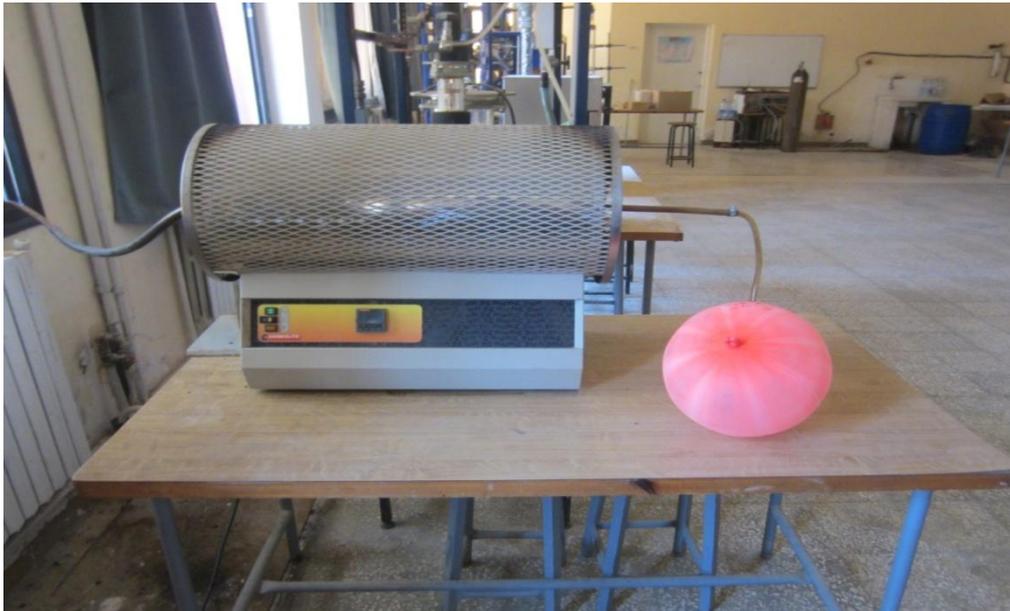
### II.1 Préparation des charbons actifs

On a préparé deux charbons actifs l'un à partir d'un tissu en coton et l'autre de la viscose en utilisant une activation chimique. Pour cette dernière, deux acides ont été testés : l'acide phosphorique et l'acide borique, selon le mode opératoire suivant :

1. imprégner d'une masse de 40 grammes de précurseur (coton ou viscose) avec une solution de ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) de concentration désirée. Le taux d'activation est défini par :

$$\text{Taux d'activation (\%)} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ou } \text{H}_3\text{BO}_3)}{m_{\text{tissu}}} * 100 \quad (\text{Eq.II.1})$$

2. le mélange précurseur-solution est placé dans une étuve réglée à 85 °C pendant 7 heures ;
3. l'échantillon est réparti dans des creusets en porcelaine qui seront introduits dans l'étuve réglée à 110 °C et ce pendant 24 heures;
4. les creusets sont ensuite placés dans un four tubulaire (Fig II.1) de type CTF 12/65/550 avec une Température maximale de chauffage de 1200 °C pour y subir une pyrolyse d'une heure à 600 °C sous azote avant de subir un refroidissement toujours sous azote. La vitesse de chauffe du four entre la température ambiante et 600 °C est de 10 °C/min.
5. le matériau pyrolysé est pesé (Balance électrique de marque Radwag Wagi Elektroniczne modèle PS 600/C/2) avant d'être abondamment lavé;
6. séchage du charbon activé à l'étuve.



**Fig.II.1** Four cylindrique

## II.2 Préparation des solutions

Les solutions d'acide clofibrique, tétracycline et de paracétamol ont été préparées comme suit :

0.2, 0.258 et 0.5 g d'acide clofibrique, de tétracycline et de paracétamol sont dissous dans 1; 0.5 et 1L d'eau distillée respectivement, afin de préparer des solutions mères de concentrations égales à 200 mg/L pour l'acide clofibrique et 500 mg/L pour la tétracycline et le paracétamol. C'est à partir de ces solutions mères qu'on obtient des solutions filles de concentrations pouvant varier de 5 mg/L à 100 mg/L par dilution.

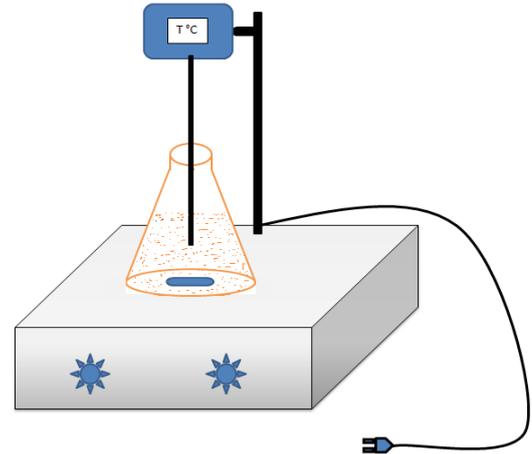
## II. 3. Tests d'adsorption

### II.3.1 Procédure expérimentale

Quel que soit le paramètre testé, les expériences se déroulent comme suit :

- ✓ On prépare une solution d'acide clofibrique, de tétracycline ou de paracétamol de concentration connue qu'on verse dans un Erlenmeyer puis on met en route l'agitation (Fig.II.2).
- ✓ Une fois que la température de la solution est stabilisée, on introduit une masse connue de charbon actif et on déclenche le chronomètre.
- ✓ On prélève un échantillon après les 5 premières minutes de contact solution charbon puis toutes les 10 min pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons sont immédiatement filtrés à l'aide d'un filtre seringue.

- ✓ On détermine à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis. et la courbe d'étalonnage adéquate
- ✓ la concentration de chaque échantillon en mesurant son absorbance à la longueur d'onde de 227, 360 et 243 nm pour l'acide clofibrigue, la tétracycline et le paracétamol respectivement.



**Fig.II.2** Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption

### II.3.2 Mesure du pH des solutions préparées

La mesure du pH des solutions préparées s'est faite au moyen d'un pH mètre de type HANNA INSTRUMENTS pH 210, préalablement étalonné à l'aide de solutions tampon adéquates. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) 1M, et en utilisant la soude (NaOH) 0.1M pour les milieux basiques.

### II.3.3 Calcul des quantités adsorbées

Afin de calculer la quantité adsorbée à un instant t, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{Eq.II.2})$$

$q_t$  : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) ;

m: masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

$C_t$  : concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L) ;

### II.3.4 Pourcentage d'adsorption

L'estimation du pourcentage d'adsorption s'est faite en utilisant l'équation suivante :

$$R(\%) = 100 * (C_0 - C_t)/C_0 \quad (\text{Eq.II.3})$$

## II.4 Différentes méthodes d'analyses utilisées

### II.4.1 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert. C'est une loi additive qui s'applique à différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule à la différente forme qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour des solutions diluées.

#### Loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\lambda)C_iL \quad (\text{Eq.II.4})$$

Où

A : l'absorbance ;

$I_0$  : l'intensité du rayon incident ;

I : l'intensité du rayon transmis ;

L : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

$C_i$  : la concentration molaire du composé i ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;

$\varepsilon(\lambda)$  : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ( $\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

$\lambda$  - la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance.

Le coefficient  $\varepsilon(\lambda)$  est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

### II.4.1.1 Mesure de l'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- ✓ La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- ✓ Les concentrations doivent être faibles ;
- ✓ La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- ✓ Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

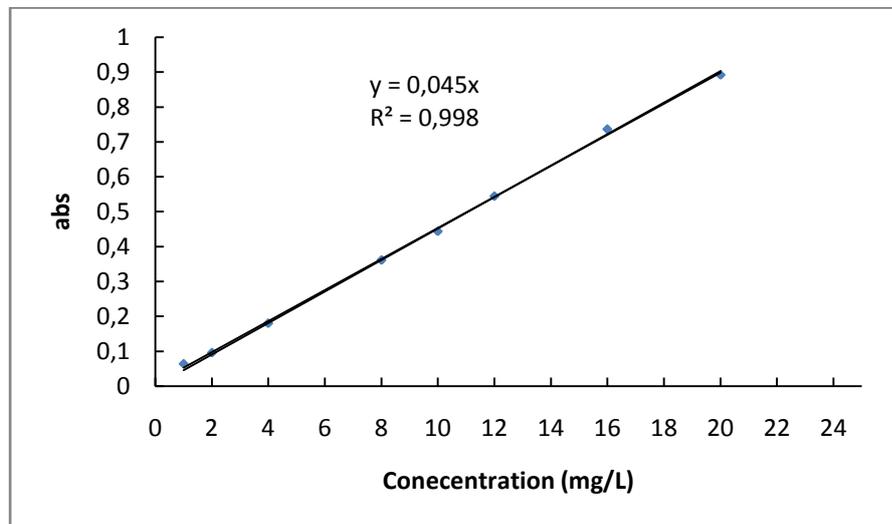
### II.4.1.2 Méthode expérimentale de dosage

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude, de marque MACHEREY-NAGEL, permet de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde.

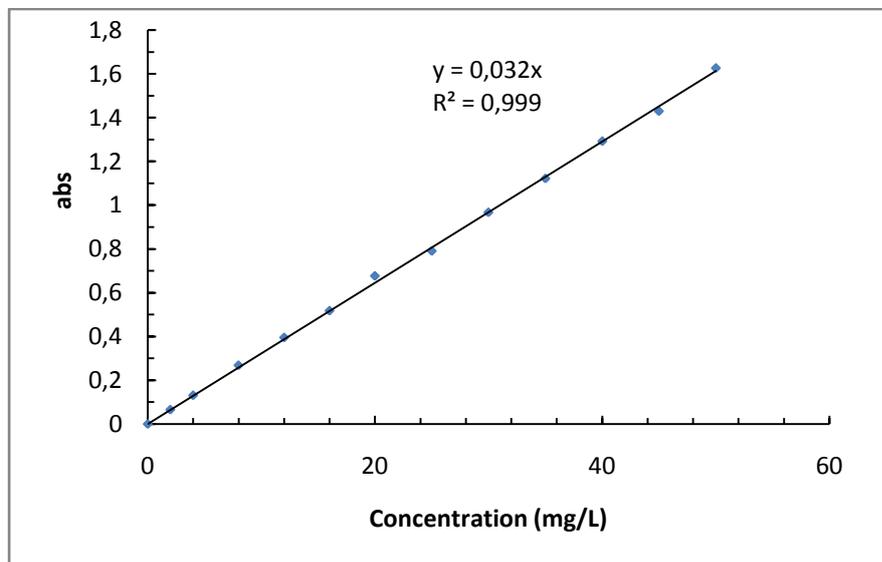
La cuve utilisée est une cuve en quartz puisque l'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV. Pour les molécules utilisées (acide clofibrique, tétracycline et paracétamol), la longueur d'onde pour chaque composé est déterminée en faisant un balayage dans l'intervalle situé entre 200 et 800 nm. Le maximum d'absorption qu'on a obtenu pour les différents molécules sont :  $\lambda_{\max} = 227$  nm pour l'acide clofibrique,  $\lambda_{\max} = 360$  nm pour la tétracycline et  $\lambda_{\max} = 243$  nm pour le paracétamol. Dans la gamme de concentrations étudiées (5, 10, 30, 50, 70, 100 mg/L), les échantillons à fortes concentrations doivent être dilués afin de ramener la concentration de la solution dans le domaine de validité de la loi de Beer Lambert. La concentration de la solution analysée est déterminée en utilisant la droite d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution.

### II.4.1.3 Courbes d'étalonnages des composés étudiés

Les courbes d'étalonnages ( $A = f(C)$ ) des trois composés étudiés ont été déterminées en mesurant l'absorbance de solutions de concentrations connues. Les courbes d'étalonnage des trois molécules sont présentées en Fig. II.3 à II.5.



**Fig.II.3** Courbe d'étalonnage de l'acide clofibrique



**Fig.II.4** Courbe d'étalonnage de la tétracycline



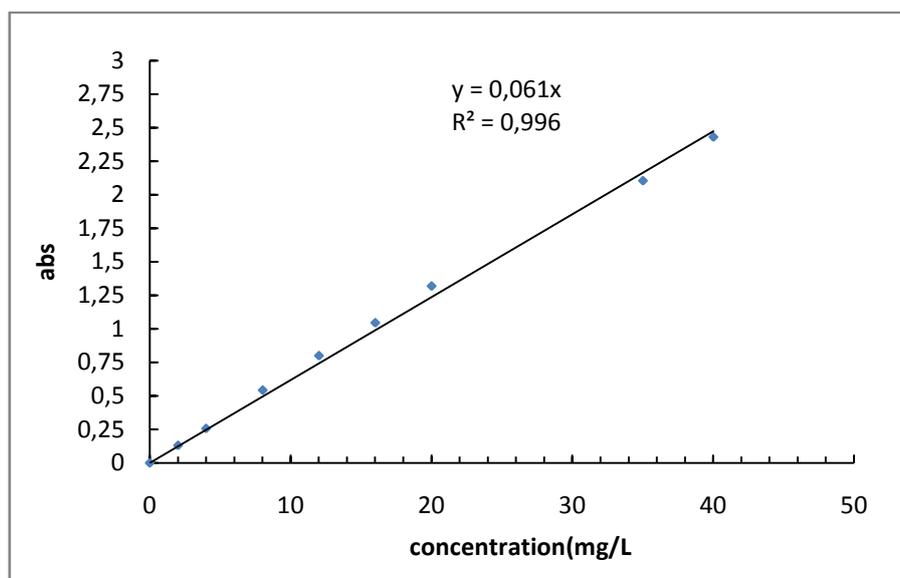


Fig.II.5 Courbe d'étalonnage du paracétamol

#### II.4.2 Analyse par spectrophotométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Des pastilles de différents échantillons ont été préparées à partir d'un mélange de charbon (1% massique) et de KBr (99% massique). Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été réalisés avec un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier de modèle SHIMADZUFTIR 8000 piloté par ordinateur. Les spectres sont enregistrés dans la région allant de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  et avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

#### II.4.3 Détermination du pH charge point zéro

Le pH point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ou pH at the point of zero charge) est le pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les Charbons Actifs [1].

La méthode utilisée est inspirée des travaux de F. Villacanãs et al. [2]. Des solutions à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl et de  $\text{pH}_i$  compris entre 3 et 12 (ajustés par ajout de NaOH ou de HCl à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont d'abord préparées. On introduit 0.15 g de charbon activé dans 50 mL de chacune des solutions puis on laisse l'ensemble pendant 24 heures sous agitation à température ambiante. Les échantillons sont ensuite filtrés et une nouvelle mesure du pH ( $\text{pH}_f$ ) est effectuée. Le pH point charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) correspond au point où  $\text{pH}_i = \text{pH}_f$  [3].

#### II.4.4 Texture du charbon actif

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption.

##### II.4.4.1 Surface spécifique (Analyse Brunauer- Emmett-Teller (BET))

Le procédé de détermination que nous avons utilisé est celui de Stephen Brunauer, Emmet et Teller (BET). Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote et les mesures ont été effectuées à 77 K, température de l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de désorber toutes les impuretés adsorbées à la surface du support. En partant de ces hypothèses, l'équation de BET se présente comme suit [4] :

$$\frac{p}{V_{\text{ads}}(P_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{P_0} \quad (\text{Eq.II.5})$$

Où :

P est la pression partielle du gaz qui s'adsorbe ;

P<sub>0</sub> est la pression de vapeur du gaz à la température d'adsorption ;

V<sub>m</sub> est le volume nécessaire pour adsorber une monocouche de gaz adsorbé ;

C est la constante qui dépend de la température de condensation et de l'adsorption du gaz ;

V<sub>ads</sub> est le volume de gaz adsorbé à la pression P.

Si on a les données qui correspondent à la formation de la monocouche, la courbe donnant P/V<sub>ads</sub>(P-P<sub>0</sub>) en fonction de P/P<sub>0</sub> est une droite dans l'intervalle 0 et 0,35. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer C et V<sub>m</sub>. Lorsque le volume de la monocouche est connu, la surface spécifique est donnée par l'équation qui suit :

$$S_{\text{BET}} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (\text{Eq.II.6})$$

Où :

N est le nombre d'Avogadro ;

V<sub>M</sub> est le volume molaire (22,4L/mol dans les conditions TPN) ;

V<sub>m</sub> est le volume de gaz adsorbé quand la monocouche est complète ;

σ est la surface occupée par une molécule d'azote soit 0,162 nm<sup>2</sup>.

Dans un solide poreux, aux pressions inférieures à la pression de vapeur, la vapeur peut se condenser dans les pores (selon sa taille) après la formation de la monocouche. Les données expérimentales du volume adsorbé en fonction de la pression relative permettent de déterminer la distribution poreuse de l'adsorbant [5].

### II.4.4.2 Volume microporeux et taille des pores

L'adsorption de gaz par des solides microporeux peut être explicitée par l'équation de Dubinin Astakhov basée sur la théorie de remplissage des volumes des micropores :

$$V = V_0 * \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta * E_0} \right)^n \right] \quad (\text{Eq.II.7})$$

Avec

$V_0$ : Volume total du système microporeux (mmol/g)

$V$ : Volume rempli à  $P/P_0$  (mmol/g)

$E_0$ : Energie d'adsorption caractéristique pour un gaz standard

$\beta$ : Coefficient d'affinité dépendant de l'adsorbat ( $\beta = E/E_0$ )

$E$  : Energie d'adsorption

$A = - \Delta G = RT \cdot \log (P_0/P)$

$R$  : Constante des gaz parfaits

$T$  : Température d'adsorption en kelvin

$n$ : Dépend du type d'adsorption,  $1 < n < 3$ .

L'équation de Dubinin Radushkevich (D-R), dérivant de l'équation de Dubinin-Astakhov, est classiquement utilisée sous forme linéaire pour l'analyse des charbons actifs avec  $n=2$ . L'équation DR est appliquée à l'isotherme d'adsorption obtenue avec l'azote (77K) dans le domaine de pressions relatives ( $p/p_0$ ) de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ .

$$V = V_0 * \exp \left[ \left( \frac{RT * \log \frac{p_0}{p}}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq.II.8})$$

A partir de cette formule, la taille des micropores ( $L$ ) et le volume microporeux ( $V_0$ ) peuvent être déterminés graphiquement par la forme linéarisée suivante :

$$\log(V) = \log(V_0) + M * \log^2 \left( \frac{p_0}{p} \right) \quad (\text{Eq.II.9})$$

Le tracé de  $[\log (V)]$  en fonction de  $[\log^2 (P_0/P)]$  est appelé courbe de Dubinin-Radushkevich (courbe D-R). Le volume microporeux  $V_0$  est déterminé à l'intersection de la courbe DR avec l'axe des ordonnées. La valeur de la pente  $M (= -2.303 \cdot (RT/E)^2)$  est liée à l'énergie d'adsorption  $E$ . La taille des micropores ( $L$ ) peut être déterminée par l'équation  $L = 2(\beta k)/E$ , avec  $\beta = 0.33$  ( $\beta = E/E_0$ ) et  $k$  (paramètre structural) = 13 nm kJ/mol lorsque l'on utilise l'azote à 77K [6].

### II.4.4.3 Volume poreux total et volume mésoporeux

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitsch correspond à la quantité d'adsorbant adsorbé à saturation en supposant que l'adsorbant dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume. Quant au volume mésoporeux, il est obtenu par soustraction du volume microporeux donné par l'équation de D-R au volume poreux total [5].

### II.4.4.4 Surface externe et surface des micropores : méthode t-plot

La méthode t-plot, lorsqu'elle est utilisée avec la surface de BET permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide. Cette méthode nécessite de définir une isotherme standard à partir d'un échantillon de référence non poreux de même nature que l'échantillon étudié.

La représentation du volume gazeux adsorbé ( $V_{ads}$ ) à différents  $p/p_0$  en fonction de l'épaisseur statistique ( $t$ ) de la multicouche formée, conduit à une droite passant par l'origine et de pente  $S_{BET}$  (figure II.6(a)). Connaissant le volume de gaz adsorbé ( $V_{ads}$ ) à  $P/P_0$  et le volume nécessaire pour recouvrir le solide d'une couche monomoléculaire ( $V_m$ ) calculé par l'équation BET, l'épaisseur de la couche adsorbée ( $t$ ) peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$t = (V_{ads} / V_m) e \quad (\text{Eq.II.10})$$

Avec

$e = M / (\sigma \rho N_A)$  : l'épaisseur d'une couche monomoléculaire ;

$M$  : la masse moléculaire ;

$P$  : la masse volumique de l'adsorbant liquide ;

$\sigma$  : l'aire occupée par une molécule d'adsorbant ;

$N_A$  : le nombre d'Avogadro.

Dans le cas de l'azote liquide à 77 K,  $e$  est de l'ordre de 3.54 Å.

Si l'échantillon de référence n'est pas disponible, on peut utiliser les équations de Halsey ou de Harkins-Jura pour calculer ( $t$ ).

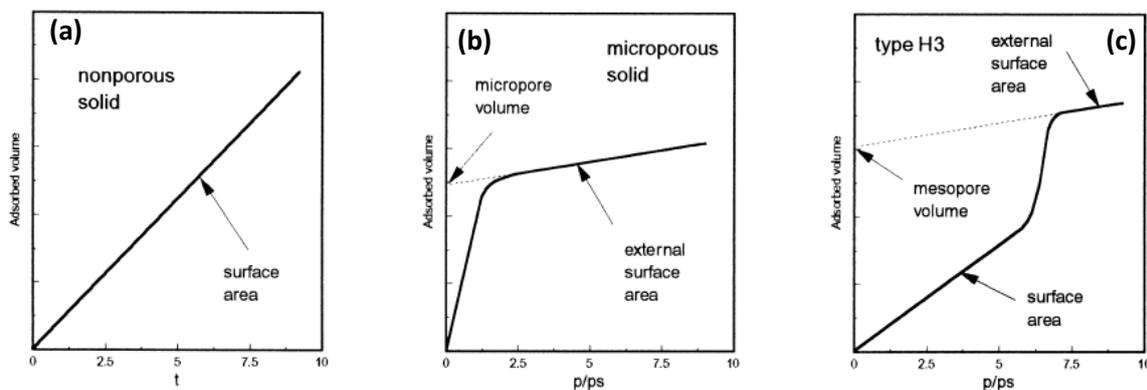
Formule de Halsey :

$$t = 3.54 \left[ \frac{5}{-\ln p/p_0} \right]^{1/3} \quad (\text{Eq.II.11})$$

Formule de Harkins-Jura :

$$t = \left[ \frac{13.99}{(0.034 - \log(p/p_0))} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.II.12})$$

Dans le cas de solide poreux, plusieurs cas de figure peuvent se présenter. En effet, en présence d'un solide microporeux avec une surface externe, la courbe t-plot présente deux domaines (figure II.6 (b)). La première partie de la courbe passant par l'origine correspond au remplissage des micropores, quant à la seconde partie de la courbe, elle correspond à la surface externe du solide. La pente de cette dernière permet d'accéder à la surface externe du solide et son ordonnée à l'origine permet de connaître le volume microporeux. La différence entre la valeur de la surface totale ( $S_{\text{BET}}$ ) et la surface externe permet de connaître la valeur de la surface microporeuse du solide. Le troisième cas de figure (figure II.6 (c)) est obtenu avec des solides mésoporeux ayant une surface externe. Cette courbe présente à partir d'une certaine pression relative une pente plus importante que celle donnée par la référence. Cet accroissement dans la quantité adsorbée est dû à la condensation capillaire dans les pores dont le diamètre est compris entre 20 et 200 Å. Après remplissage total des mésopores, une nouvelle ligne droite est obtenue dont la pente correspond à la surface externe du solide. L'ordonnée à l'origine de cette même droite correspond au volume mésoporeux du solide [5].



**Fig.II.6** Différentes formes de la t-plot les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides.

#### II.4.5 Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG, ATD)

L'analyse thermique se base sur la mesure d'une propriété particulière qui varie en fonction de la température et du temps [7].

L'ATG est une technique expérimentale qui permet la caractérisation d'un échantillon par mesure en continu de la variation de sa masse lorsque celui-ci est soumis à un changement de température. Ainsi, la calibration porte sur la masse, la température et le temps [8].

L'analyse thermique différentielle (ATD), permet de suivre les modifications d'état physicochimique de l'échantillon à analyser en mesurant les échanges énergétique résultants d'un changement de phase pouvant se produit lors du chauffage de cet échantillon [9].

L'échantillon à analyser est placé dans le creuset porte échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffe 10°C. Cette technique permet de détecter les différentes transformations thermiques Susceptibles de se produire lorsque le matériau subit le processus de pyrolyse [7].

## Références bibliographiques

- [1] **A. REFFAS**, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [2] **F. VILLACANÃS, M.F.R. PEREIRA, J.J.M. ÓRFÃO AND J.L. FIGUEIREDO**, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science. 2931 (2006) 128–136.
- [3] **L.KHENNICHE, F.AISSANI**, Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons, Chemical Engineering Journal, 55 (2010) 728–734.
- [4] **S. BRUNAUER, C. EMMETT, E.J.TELLER**, Adsorption of Gases in Multimolecular Layer, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.
- [5] **B. MUZATTIZ**, Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés, thèse doctorat, université de Toulouse –France (2010).
- [6] **M. MOSINIAK, R. PRAT**, Les textiles d'origine végétale, Thèse doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie –France, (2005).
- [7] **L.KHENNICHE**, Adsorption de molécules aromatiques sur des charbons actifs, mémoire de magister, université de Bejaia, 2008.
- [8] **F.YATAGHANE, N.FERGUENE**, Préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : Application pour l'adsorption du plomb, mémoire fin d'études, Université de Bejaia, (2009).
- [9] **W.F.NEUMAN, M.W.NEUMAN**, The chemical dynamics of bone mineral, university of chicago press, 1958.

# Caractérisation des charbons actifs

## Caractérisation des charbons actifs



## Caractérisation des charbons actifs

Les matériaux adsorbants préparés à partir du coton et de la viscose activés avec  $H_3PO_4$  et  $H_3BO_3$  ont été caractérisés par TFIR, BET et ATG et la mesure du pH point de charge zéro a été réalisée. Il y a lieu de préciser que seuls les charbons actifs activés avec l'acide phosphorique ont fait l'objet d'une caractérisation par BET.

L'utilisation de l'Infra Rouge a permis de mettre en évidence les fonctions de surface développées par le processus d'activation quant au BET, celui-ci nous a permis de déterminer la surface spécifique (BET) et le volume poreux des adsorbants par adsorption d'azote à 77 K.

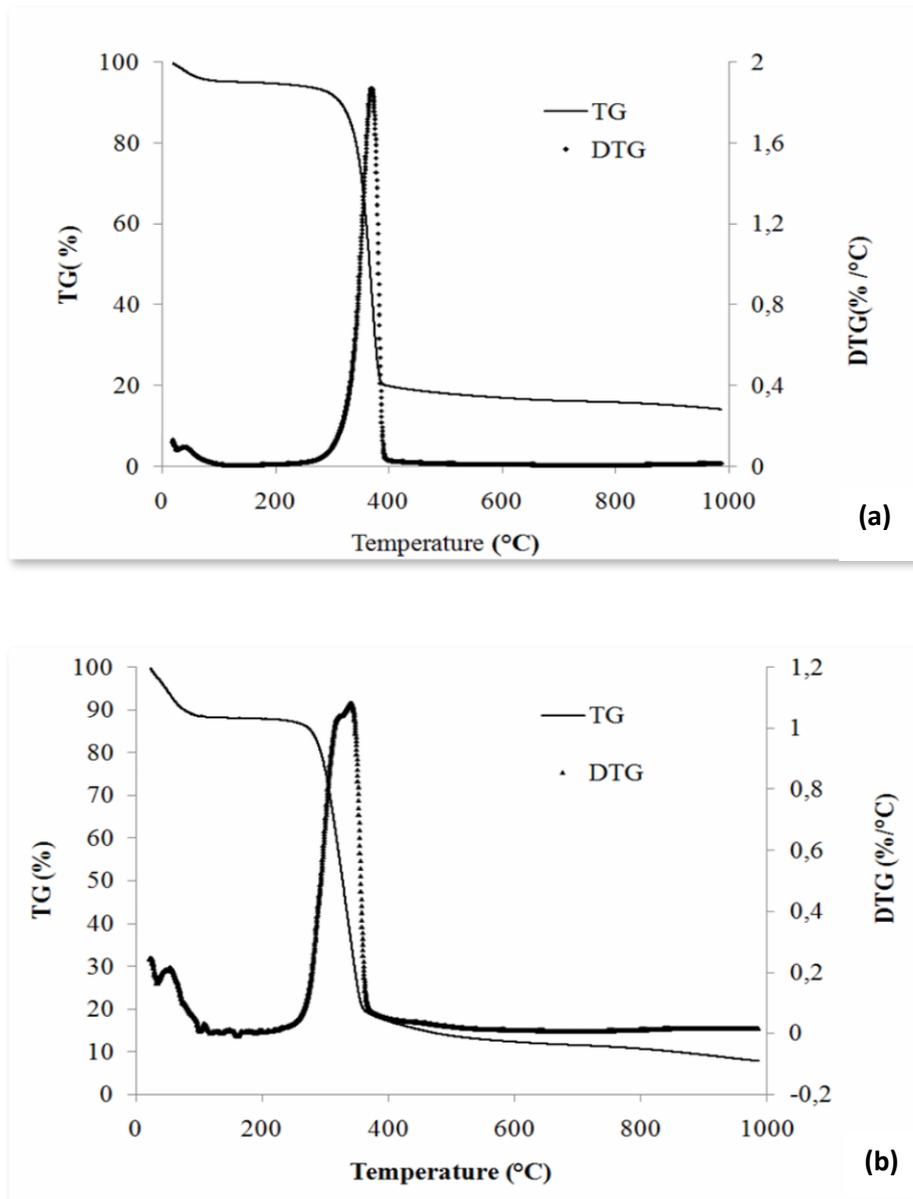
Nous avons également déterminé le pH point de charge zéro, facteur important permettant de prévoir la charge de surface des adsorbants utilisés.

### III.1 Analyse thermogravimétrique

Sachant que notre matériau a été soumis à un traitement thermique, lors de cette étape, une modification de ses propriétés physico-chimiques comme par exemple, un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume etc, peut survenir d'où la nécessité de réaliser une analyse thermogravimétrique qui consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température.

Les Figures (III.1.a-b) présentent les thermogrammes de la TGA et la DTG du coton et de la viscose non activés. On distingue trois domaines de transformation thermiques :

- ✓ dans le domaine 0– 40°C, une perte de masse égale à 5 % pour le coton et 10% pour la viscose ont été enregistrée. Le pic sur les thermogrammes DTG situé autour de 40 °C correspond à l'évaporation de l'eau libre présente dans le matériau.
- ✓ une perte de masse importante estimée à 75 % est enregistrée dans le domaine de température allant de 300°C jusqu'à 400°C. Le pic observé à 375 °C dans la DTG témoigne de la décomposition de la cellulose du matériau suivie de la disparition des composés volatils tels que  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ . Au-delà de 400 °C, aucune autre perte de masse n'est observée (matériau est totalement carbonisé) et la structure de base du charbon actif se trouve donc formée.



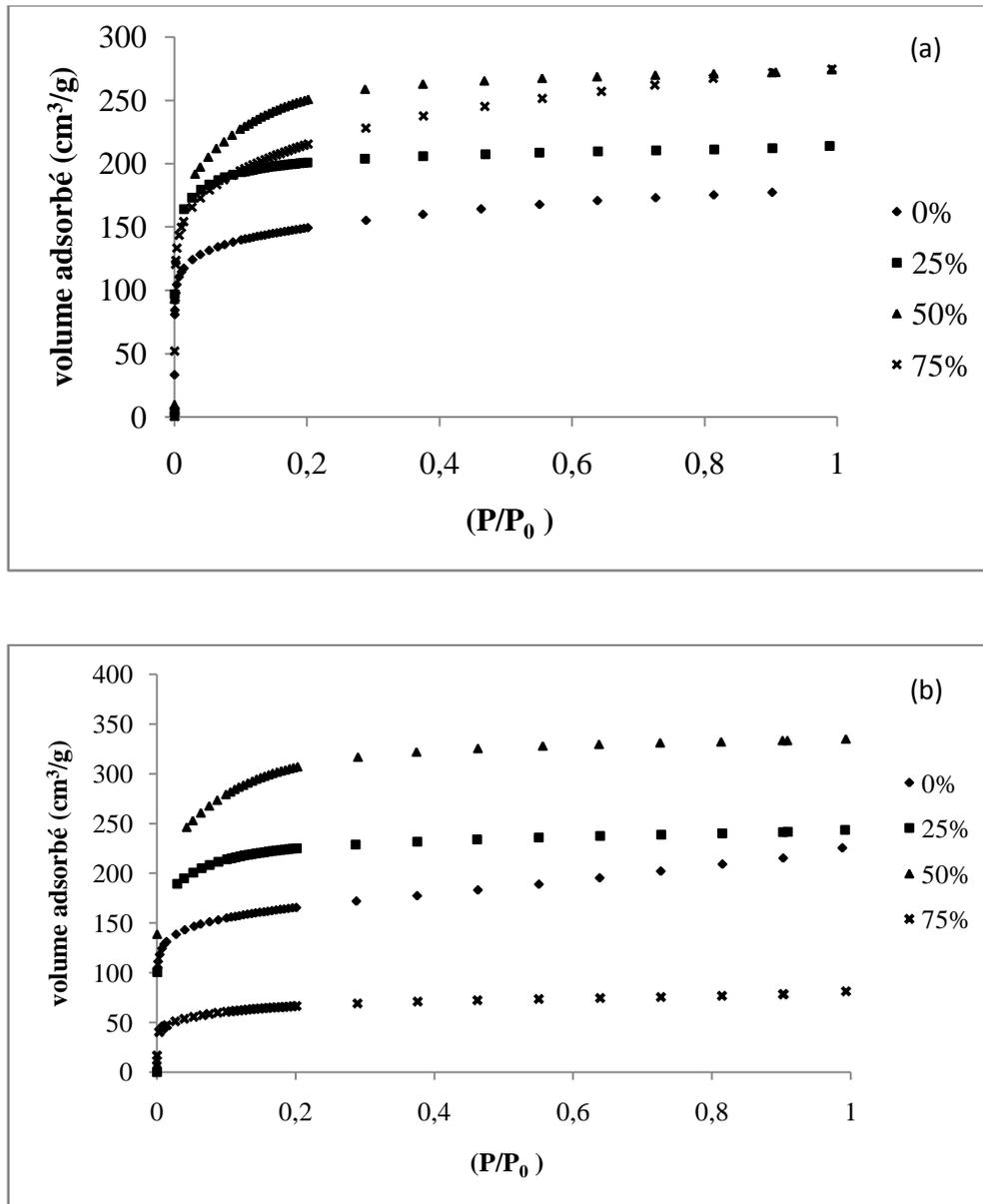
**Fig.III.1** Courbe de la TG et DTG du coton (a) et de la viscose (b)

### III.2 Détermination de la texture des charbons actifs par BET

Avant de tenter d'avoir des informations quantitatives sur une adsorption donnée, une étude de la forme et des caractéristiques texturales s'impose. La connaissance de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores définie est importante dans l'étude du phénomène d'adsorption en général.

### III.2.1 Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K pour les adsorbants préparés aussi bien à partir du coton que de la viscose avec différents taux d'activation avec l'acide phosphorique (0%, 25%, 50% et 75%) sont présentées dans la Figure III.1. Ces courbes donnent la quantité d'azote adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative en azote.



**Fig.III.2** Adsorption de l'azote à 77 K sur les trois adsorbants préparés à partir :

(a) coton. (b) viscose

l'allure des courbes obtenues (Figure III.2 (a-b)) indique que les isothermes d'adsorption de l'azote sur les deux matériaux sont de type I (isotherme de Langmuir) selon la classification de l'IUPAC [1]. Ce type d'isotherme suggère que les adsorbants sont de type microporeux. La rapidité d'atteindre le plateau est une indication sur la distribution en taille des pores et la présence du plateau horizontal suggère une très faible surface externe [2].

### III.2.2 Influence du taux d'activation sur la texture des charbons actifs analysés

Les résultats des isothermes d'adsorption des charbons actifs sont consignés dans le tableau III.1 et III.2 dans ce tableau, nous avons consigné les paramètres de texture des charbons actifs : la nature des échantillons, la surface BET ( $S_{BET}$  m<sup>2</sup>/g), la surface externe ( $S_{ext}$  m<sup>2</sup>/g), le volume totale des pores ( $V_{tot}$  cm<sup>3</sup>/g), le volume microporeux ( $V_{mic}$  cm<sup>3</sup>/g), le volume mésoporeux ( $V_{més}$  cm<sup>3</sup>/g) et le diamètre moyen de pore ( $d_p$  A°).

**Tableau III.1.** Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir du coton

Taux d'activation / Paramètre	$V_{tot}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{\mu}$ (DR) (cm <sup>3</sup> /g)	microporosité $V_{\mu}/V_{TOT}\%$	$V_{meso}$ cm <sup>3</sup> /g	Mesoporosité $V_{més}/V_{tot}\%$	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$S_{ext}$ m <sup>2</sup> /g	$S_{micro}$ m <sup>2</sup> /g	$d_p$ $=2V_{tot}/S$ (A°)
0%	0.283	0.228	80.63	0.054	19.37	609.36	215.44	393.92	22.93
25%	0.363	0.340	93.85	0.022	6.15	847.43	198.15	649.27	17.84
50%	0.504	0.501	99.44	0.002	0.57	1149.71	518.3	631.42	18.05
75%	0.112	0.088	78.88	0.023	21.12	247.15	107.87	139.27	20.43

**Tableau III.2.** Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir de la viscosse

Taux d'activation / Paramètre	$V_{tot}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\mu}$ (DR) (cm <sup>3</sup> /g)	Microporosité $(V_{\mu}/V_{tot})\%$	$V_{més}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Mesoporosité $(V_{mes}/V_{tot})\%$	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_p$ $=2V_{tot}/S$ (A°)
0%	0.254	0.215	84.58	0.039	15.42	551.15	215.11	336.04	18.48
25%	0.321	0.314	97.79	0.007	2.21	756.23	171.24	584.99	17.02
50%	0.411	0.39	94.84	0.021	5.16	937.18	440.62	496.50	17.57
75%	0.38	0.29	76.29	0.09	23.71	787.94	424.61	363.33	19.32

En se référant aux résultats obtenus (tableaux III.1 et III.2), les charbons actifs issus du coton et de la viscose ont des caractéristiques texturales similaires. La surface BET des charbons actifs préparés à partir du coton et de la viscose passe de 609 m<sup>2</sup>/g et 551 m<sup>2</sup>/g respectivement, pour des charbons non activés (0%) à un maximum de 1150 m<sup>2</sup>/g et 937 m<sup>2</sup>/g respectivement, pour à un taux d'activation 50%.

Le taux de microporosité ( $V_{\mu}/V_t$ )% des adsorbants préparés à partir du coton passe de 84% valeur correspondant au charbon non activé (0%) à 99% pour un taux d'activation en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 50%. Quant à la viscose le taux de microporosité passe de 84% avec le charbon non activé (0%) à 98% pour un taux d'activation en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 25%. Ces résultats confirment bien la nature microporeuse des adsorbants préparés. L'utilisation de l'acide phosphorique comme agent d'activation contribue non seulement à la création de nouveaux micropores mais aussi à l'élargissement des pores déjà existants dans le précurseur. Les mêmes observations ont été rapportées par Ramos [3].

Nahil et al. [4] ont tenté de donner une explication au processus d'activation en proposant que H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> réagit à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume poreux et donc à une expansion du volume global. En outre, ces auteurs ont montré que quand la quantité d'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> utilisé pour l'activation augmente, le volume auquel il accède et la teneur en divers polyphosphates associés sont également augmentés si bien qu'il en résulte un plus grand volume poreux avec une taille des pores élargis et donc la formation des mésopores est favorisée.

Dans le Tableau III. 3 sont rassemblés les résultats rapportés dans la littérature par d'autres auteurs concernant les caractéristiques de quelques charbons actifs préparés à partir des mêmes substrats que ceux que nous avons utilisés. Les charbons actifs que nous avons préparés présentent une surface BET et un volume poreux total légèrement inférieurs, ce qui est attribué à la faible température de carbonisation utilisée comparée à celles des autres auteurs.

**Tableau III.3** Caractéristiques texturales des charbons actifs préparés à partir de tissus

tissus	Temperature (°C)	Agent activant	Surface BET	V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Structure des Pores	Référence
Regenerated cellulose (RCL)	800	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1183	0.67	Microporeux	[3]
Cellulose 37% +polyester73% (CLP)	800	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1156	0.59	Microporeux	[3]
Viscose (satin 8)	800	CO <sub>2</sub>	1689	/	Microporeux	[5]
Viscose (satin 8)	1200	CO <sub>2</sub>	2311	/	Microporeux	[5]
Cotton	600	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1149.71	0.504	Microporeux	notre étude
Viscose	600	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	937.18	0.321	Microporeux	notre étude

### III. 3 Analyse par spectroscopie IRTF

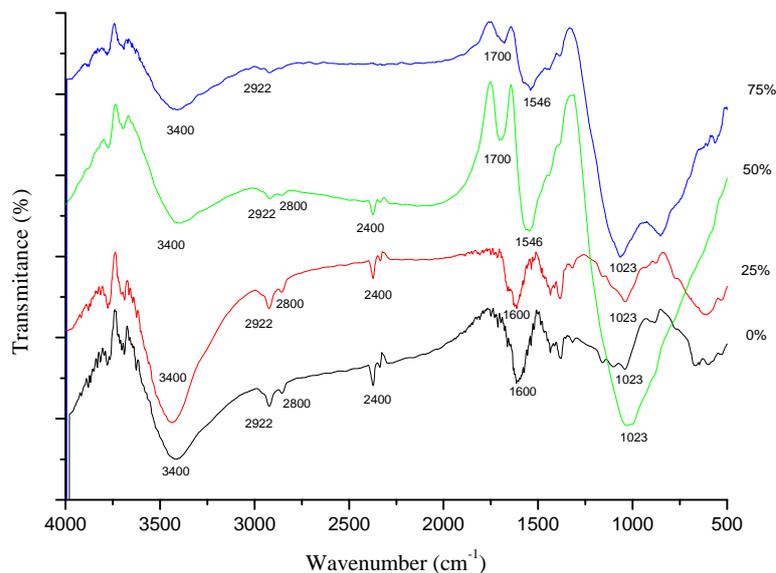
Les spectres infra-rouge des matériaux utilisés sont représentés sur les Figures III.3 à III.6 On remarque que ces spectres correspondants aux différents charbons issus du coton et de la viscose activés avec différents taux d'activation sont similaires par rapport au type de fonctions. La différence entre ces spectres réside seulement dans l'intensité des pics. Plus le taux d'activation est élevé, plus les pics sont intenses. L'examen de tous ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes:

- ✓ une large bande d'absorption observée entre 3600–3300 cm<sup>-1</sup> avec un maximum vers 3400 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupements hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée par les matériaux analysés [6].
- ✓ Les bandes observées à 2922 cm<sup>-1</sup> et à 2852 cm<sup>-1</sup> sont des bandes d'absorption attribuées à la vibration de valence asymétrique et symétrique du groupement –CH<sub>3</sub> et –CH<sub>2</sub>, respectivement [7].
- ✓ L'apparition d'une nouvelle bande autour de 1700 cm<sup>-1</sup> dans les charbons activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et une bande observée à 1600 cm<sup>-1</sup> appariés dans tous les charbons. Le premier est habituellement causé par la vibration d'élongation de C=O dans les groupes de cétones, d'aldéhydes, de lactones, et de carboxyle [8] et la seconde est attribuée à la

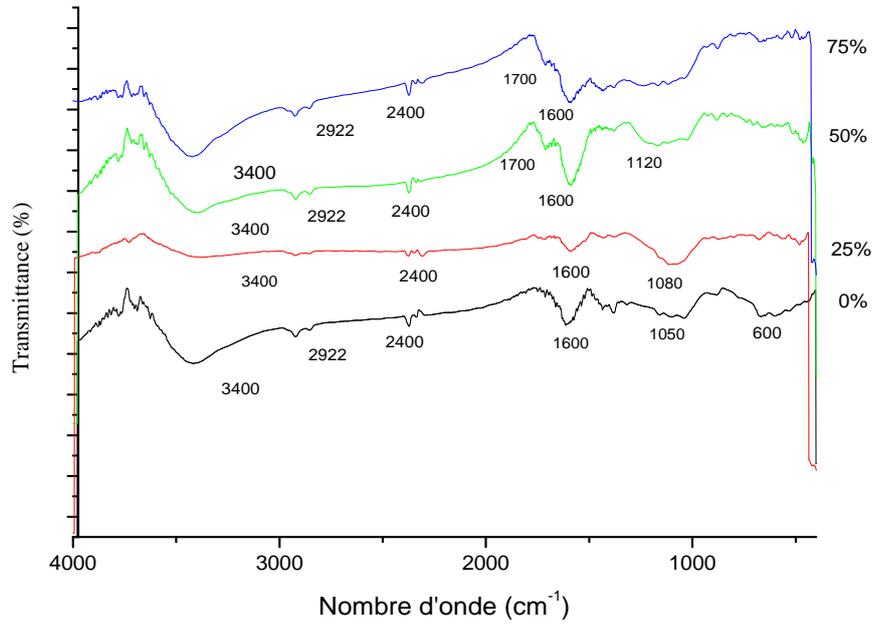
vibration d'élongation du cycle aromatique. Ceci indique la formation de groupements contenant un carbonyle.

- ✓ 1546  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de la liaison C=O du groupement carbonyle [9].
- ✓ Une bande autour de 1300 -1000  $\text{cm}^{-1}$  est communément décrite dans les carbones oxydés, et elle a été attribuée à l'élongation de C–O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters [7], mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les charbons actifs activés par l'acide phosphorique [10,11].
- ✓ Les bandes à 885, 818, 756, 700  $\text{cm}^{-1}$  sont dues au mode de déformation hors du plan de C–H dans des cycles aromatiques différemment substitués et elles sont élargies quand le rapport d'imprégnation augmente [12].

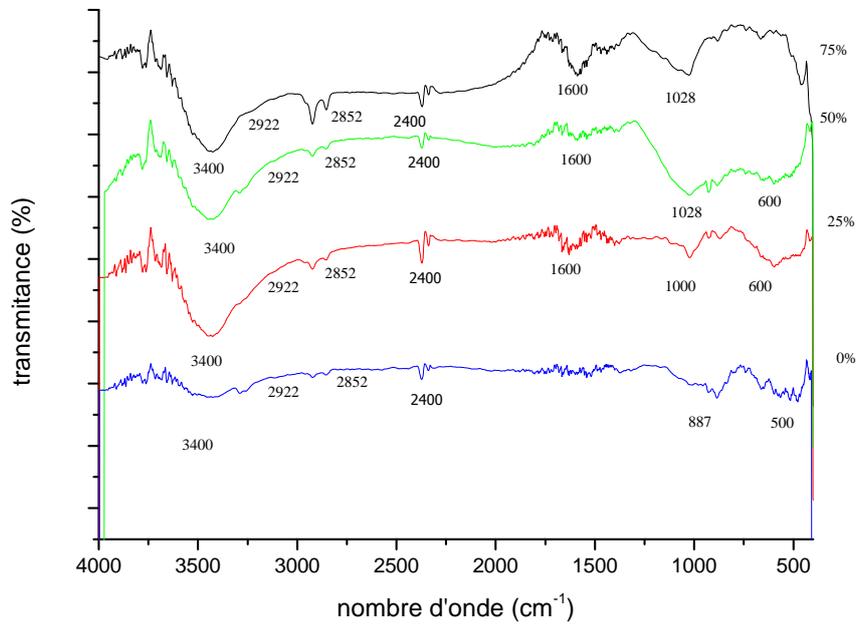
La présence de groupement hydroxyle de la fonction phénolique et la fonction carboxylique offrent à la surface des charbons un caractère acide, tandis que la fonction carbonyle donne un caractère basique à la surface des charbons. Par conséquent, les charbons exhibent des groupements de surface acide et basique mais le caractère acide l'emporte sur le basique.



**Fig.III.3.** Spectres IRTF du coton activé avec l'acide phosphorique



**Fig.III.4** Spectres IRTF du coton activé avec l'acide borique



**Fig.III.5** Spectres IRTF de la viscose activée avec l'acide phosphorique



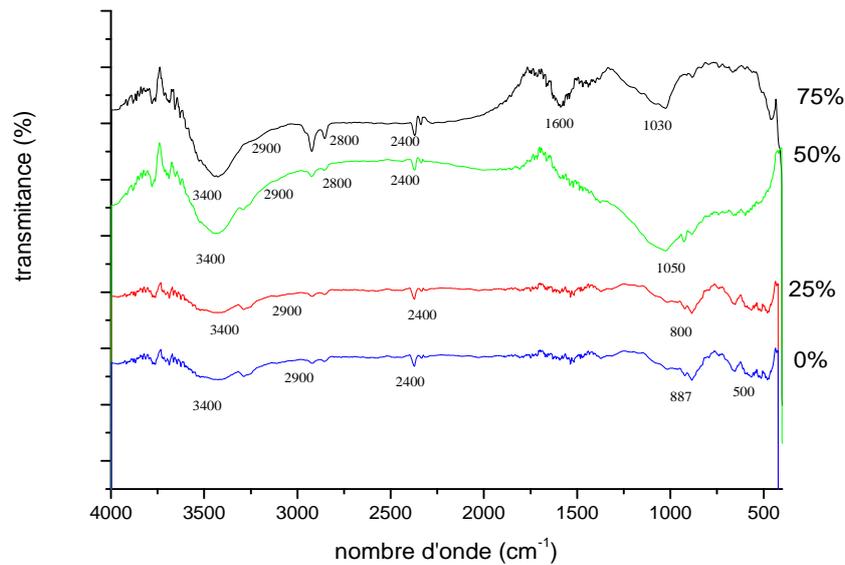


Fig.III.6 Spectres IRTF de viscose activée avec l'acide borique

#### III.4 Détermination du pH charge point zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  est un autre paramètre très important pour la caractérisation des charbons actifs car il permet de connaître la charge superficielle d'un adsorbant en fonction du pH de la solution où il se trouve. Le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels de surface. Il dépend de l'origine du précurseur et du mode d'activation envisagée (chimique ou bien physique).

Les Tableaux (III.3 à III.4) Présentent le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  des différents charbons actifs préparés à partir du coton et de la viscose activés avec les acides phosphoriques et borique à différents taux d'activation.

Tableau III.3  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  des charbons activés avec l'acide phosphorique

Taux d'activation	Coton	Viscose
00%	7.40	5.20
25%	4.10	4.00
50%	3.70	3.87
75%	3.40	3.60

**Tableau.III.4**  $pH_{pzc}$  des charbons activés avec l'acide borique

Taux d'activation	Coton	Viscose
00%	7.40	5.20
25%	5.00	6.30
50%	4.00	4.70
75%	5.20	5.50

Les résultats montrent que plus le taux d'activation augmente, plus le  $pH_{cpz}$  diminue. Pour les matériaux (coton/viscose) imprégnés par l'acide phosphorique, les  $pH_{pzc}$  sont de l'ordre 4 et par conséquent, ces charbons ont un caractère acide ce qui confirme les résultats de l'infrarouge. Les valeurs de  $pH_{PZC}$  des charbons activés avec l'acide borique sont légèrement plus élevées que ceux obtenus avec l'acide phosphorique. Tous les charbons actifs préparés présentent un caractère acide excepté pour le charbon issu du coton non activé qui présente un caractère légèrement basique.

### Conclusion

Les matériaux que nous avons synthétisés par l'activation chimique ont montré des propriétés excellentes pour les phénomènes d'adsorption.

Du point de vue de la chimie de surface et de la texture, différentes méthodes ont été utilisées. Les matériaux activés avec  $H_3PO_4$  ont des  $pH_{pzc} < 4$  donc un caractère acide qui est confirmé par TFIR. La caractérisation par spectroscopie infrarouge a également d'identifié les différents groupes fonctionnels de surface des adsorbants. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

La caractérisation texturale des matériaux adsorbants a permis de déterminer l'effet des agents activant sur la structure poreuse du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau que les surfaces BET des charbons actifs sont plus élevées que celles des charbons non activés. Ceci est dû à l'activation chimique qui a un grand effet sur les propriétés texturales des adsorbants.

**Références bibliographiques**

- [1] **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 and Applied Chemistry* 57(1985)603- 609.
- [2] **L. COSSARUTTO**, équilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbon actifs, Thèse Doctorat de l'Université de METZ, France (2000).
- [3] **M.E. RAMOS, P.R. BONELLI, A.L. Cukierman**, Physico-chemical and electrical properties of activated carbon cloths Effect of inherent nature of the fabric precursor, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 324 (2008) 86–92.
- [4] **M.A. NAHIL, P.T. WILLIAMS**, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, biomass and bioenergy 37 ( 2012 ) 142-149.
- [5] **P.L. CLOIREC**. Adsorption onto Activated Carbon Fiber Cloth and Electrothermal Desorption of Volatile Organic Compound (VOCs): A Specific Review. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 20 461-468 (2012).
- [6] **Y.CHEN, S.R. ZHAI, N. LIU, Y.SONG, Q.D. AN, X.W. SONG**, Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Bioresource Technology*, 144 (2013) 401–409.
- [7] **Y. GUO, D.A ROCKSTRAW**, Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, *Carbon* 44 (2006)1464–1475.
- [8] **D. PRAHAS, Y. KARTIKA, N. INDRASWATI, S. ISMADJI**, Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 32–42.
- [9] **KHENNICHE L AND AISSANI F**. Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons, *Chemical Engineering Journal*, 55 (2010) 728–734.
- [10] **A.M. PUIZIY, O.I. PODDUBNAYA, A. MARTINEZ-ALONSO, F. SUAREZ-GARCIA, J.M.D. TASCÓN**, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion bonding properties, *Carbon* 40 (2002)1493–1505.

[11] **M.S. SOLUM, R.J. PUGMIRE, M. JAGTOYEN, F. DERBYSHIRE**, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon* 33 (1995)1247–1254.

[12] **A. REFFAS**, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse, Université Mentouri-Constantine (2010).

# Résultats et discussion

## **Résultats et discussion**

## Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats et leurs interprétations concernant l'adsorption de l'acide clofibrique, de la tétracycline et le paracétamol en solutions aqueuses par les charbons actifs préparés. L'étude paramétrique (taux d'activation des charbons, le pH et la concentration en polluant de la solution), la cinétique et les isothermes d'adsorption y sont présentées et discutées.

### IV.1 influence du taux d'activation sur la quantité adsorbé

L'étude de l'effet du taux d'activation et de la nature de l'agent d'activation ( $H_3PO_4$  ou  $H_3BO_3$ ) sur la quantité de polluant adsorbé (acide clofibrique, tétracycline et paracétamol) a montré que les taux d'activations optimales pour les différents systèmes sont (Fig. IV.1, Fig. IV.1.3, Fig. IV.5) :

- Charbon actif (coton) -  $H_3PO_4$  à 50% / Acide Clofibrique : (AC coton AP)
- Charbon actif (coton) -  $H_3PO_4$  à 50% / Tétracycline : (TC coton AP)
- Charbon actif (coton) -  $H_3PO_4$  à 50% / Paracétamol : (PC coton AP)
- Charbon actif (coton) -  $H_3BO_3$  à 75% / Acide Clofibrique : (AC coton AB)
- Charbon actif (coton) -  $H_3BO_3$  à 75% / Tétracycline : (TC coton AB)
- Charbon actif (coton) -  $H_3BO_3$  à 75% / Paracétamol : (PC coton AB)

Pour le charbon actif issu de la viscose les meilleurs taux d'imprégnation conduisant aux meilleurs taux d'adsorption de ces trois molécules étudiées sont (Fig. IV.2, Fig. IV.4, Fig. IV.6) :

- Charbon actif (viscose) -  $H_3PO_4$  à 25% / Acide Clofibrique : (AC viscose AP)
- Charbon actif (viscose) -  $H_3PO_4$  à 75% / Tétracycline : (TC viscose AP)
- Charbon actif (viscose) -  $H_3PO_4$  à 25% / Paracétamol : (PC viscose AP)
- Charbon actif (viscose) -  $H_3BO_3$  à 50% / Acide Clofibrique : (AC viscose AB)
- Charbon actif (viscose) -  $H_3BO_3$  à 50% / Tétracycline : (TC viscose AB)
- Charbon actif (viscose) -  $H_3BO_3$  à 50% / Paracétamol : (PC viscose AB)

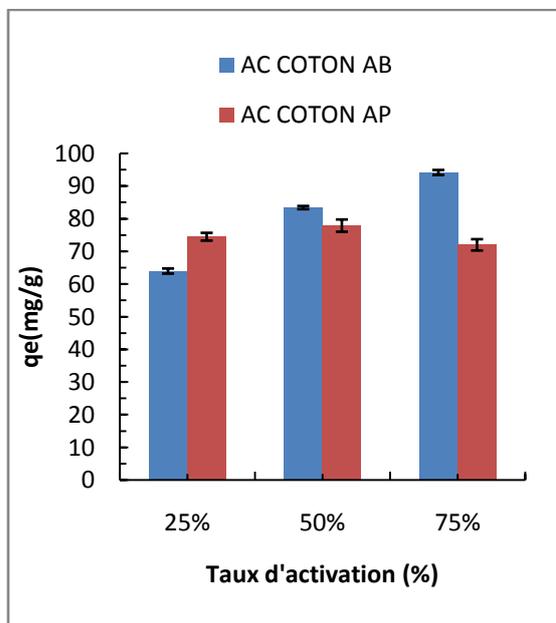
Ces résultats montrent que le taux d'activation optimal concernant le charbon actif préparé à partir du coton activé avec  $H_3PO_4$  est de 50 % pour les trois molécules testées et de 75 %

lorsque  $H_3BO_3$  est utilisé comme agent d'activation. Les meilleurs taux d'adsorption du charbon activé avec 50 % d'acide phosphorique sont observés avec la tétracycline (97.03 %) suivie du paracétamol (83.26 %) et de l'acide clofibrique (77.91 %). Quant au charbon activé avec 75 % d'acide borique, les meilleurs taux d'adsorption sont obtenus avec l'acide clofibrique (94.17 %) suivi du paracétamol (84.31%) et enfin la tétracycline (27.31%).

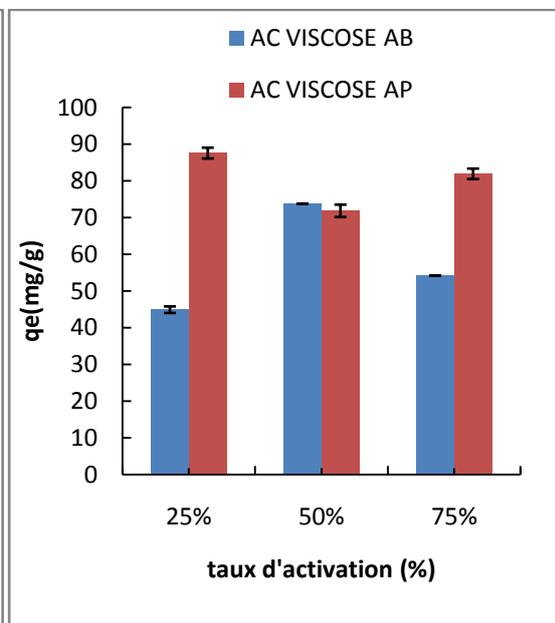
Concernant le charbon actif préparé à partir de la viscose activée avec l'acide phosphorique, le taux d'activation optimal est lié à la nature de la molécule adsorbée. Les meilleurs taux d'activations obtenus sont 87.55 % pour l'acide clofibrique, 77.11 % pour la tétracycline et 71.46 % pour le paracétamol pour des taux d'activation de 25 %, 75% et 25% respectivement. Pour le charbon activé avec l'acide borique, les meilleurs taux d'adsorption sont de 81.99% pour le paracétamol, 73.78% pour l'acide clofibrique et 19.96% pour la tétracycline pour des taux d'activation de 50 %, 75% et 50% respectivement.

En conclusion, nous pouvons dire que le précurseur du charbon actif, la nature de l'agent d'activation ainsi que la nature de la molécule éliminée semblent être des paramètres importants ayant une influence sur le taux d'élimination des molécules de polluants.

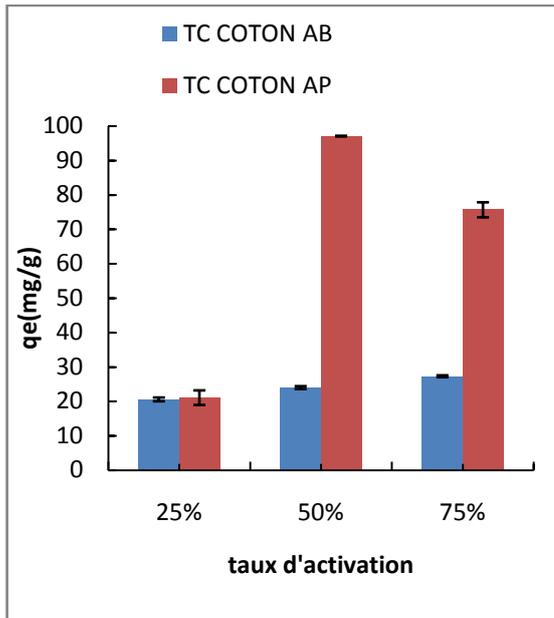
Pour chaque système l'étude paramétrique à été réalisée avec le taux d'activation optimal.



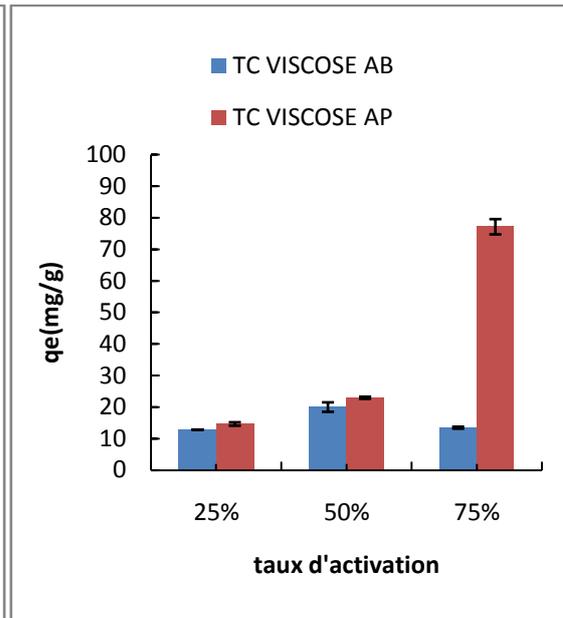
**Fig.IV.1** Évolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir du coton (pH libre agitation=360tr/min ;Tamb; C<sub>0</sub>=100mg/L ).



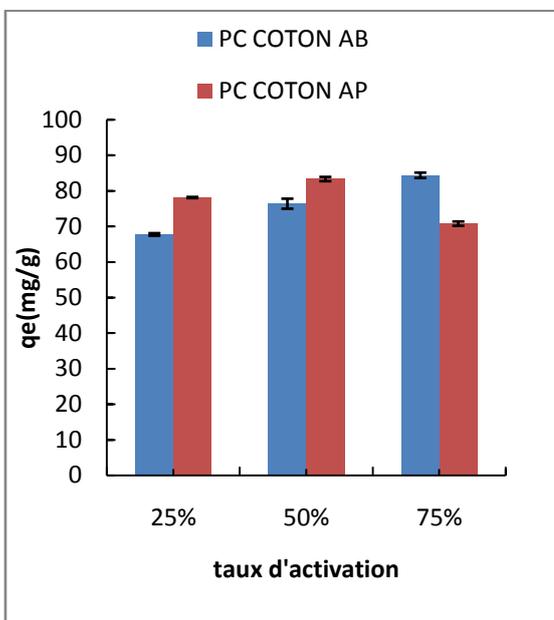
**Fig.IV.2** Évolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscose (pH libre; agitation=360tr/min ;Tamb; C<sub>0</sub>=100mg/L)



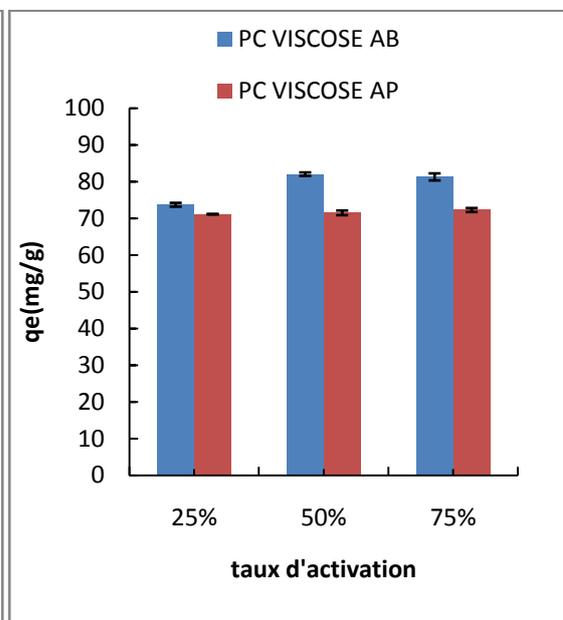
**Fig.IV.3** Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir du coton (pH de l'eau libre; agitation=360tr/min ; Tamb; C<sub>0</sub>=100mg/L).



**Fig.IV.4** Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscose (pH libre; agitation=360tr/min ; Tamb ; C<sub>0</sub>=100mg/L).



**Fig.IV.5** Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir du coton (pH de l'eau libre; agitation=360tr/min; Tamb; C<sub>0</sub>=100mg/L).



**Fig.IV.6** Évolution de la quantité du paracétamol adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscose (pH de l'eau libre; agitation=360tr/min; Tamb; C<sub>0</sub>=100mg/L).



## IV.2 Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat

L'influence du temps de contact adsorbant-adsorbat sur les quantités de polluants (AC, TC, PC) éliminés par adsorption par les différents charbons activés avec des taux d'activation optimaux a été étudiée sur une durée de 3h.

D'après les Figures IV.7 à IV.18, nous pouvons remarquer que l'adsorption se fait en deux étapes : une adsorption rapide au début des expériences due à la grande disponibilité des sites actifs vacants sur la surface des différents adsorbants suivie d'une seconde étape plus lente. Ce ralentissement de la quantité adsorbée est dû à la diminution progressive du nombre de sites vacants au fur et à mesure que l'adsorption se produit.

On remarque également que le temps au bout duquel l'équilibre est atteint est de l'ordre de 20 min pour de faibles concentrations ( $C_0 < 30$  mg/L) et il est de l'ordre de 60 min pour des concentrations en polluants plus importantes ( $C_0 > 50$  mg/L).

Compte tenu de ces résultats, nous avons fixé la durée de nos expériences à 180 minutes pour nous assurer qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées pour des durées de contact importantes.

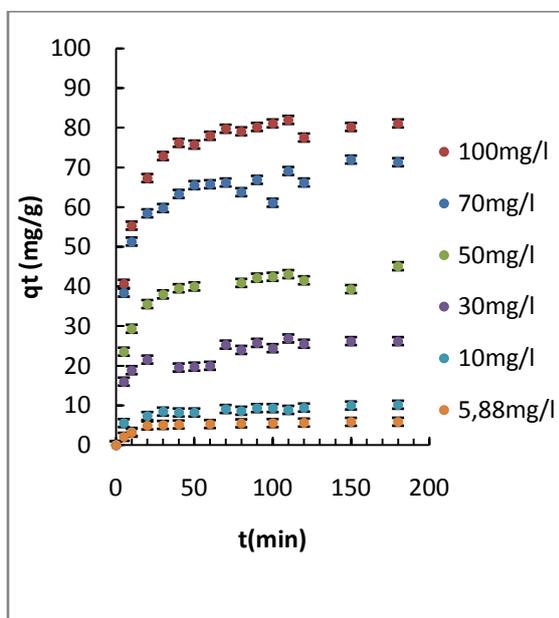
## IV.3 Influence de la concentration initiale des trois molécules (AC, TC, PC)

Comme l'illustrent les Figures IV.7 à IV.18 donnant la variation des concentrations initiales des trois molécules étudiées (AC, TC, PC) en fonction du temps, la quantité d'acide clofibrique, de tétracycline ou de paracétamol adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale quel que soit l'adsorbant utilisé. Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque la concentration initiale augmente s'explique par l'existence d'un fort gradient de concentration en polluant entre la solution et la surface de l'adsorbant. Au regard de ces résultats, le charbon actif fabriqué à partir du coton a montré une efficacité aussi bonne que celle du charbon issu de la viscose sur toute la gamme de concentration étudiée.

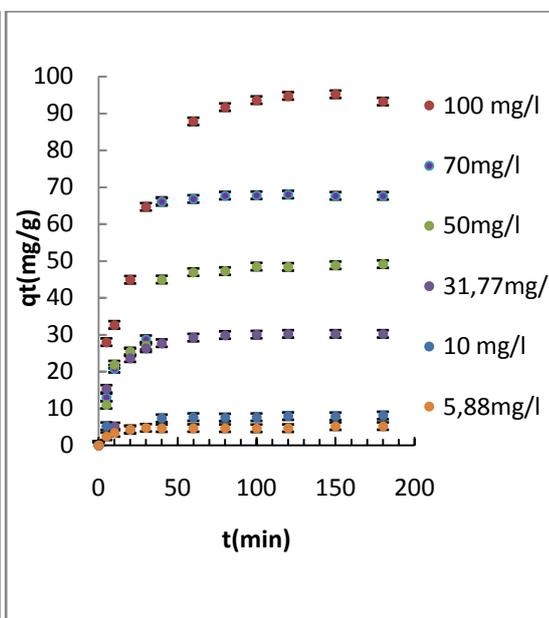
Si on examine et compare l'adsorption de l'acide clofibrique à celle du paracétamol sur les différents charbons actifs préparés, ces derniers montrent une très grande affinité vis-à-vis de ces deux molécules. En effet, les quantités maximales d'adsorbées sont obtenues avec l'AC-coton- $H_3BO_3$  (94,17 mg/g) et le PC-coton- $H_3BO_3$  (84 mg/g). D'après Mester et al. [1,2] qui se sont intéressés eux aussi à l'adsorption du paracétamol et de l'acide clofibrique sur des

charbons actifs d'autres origines, l'élimination de ces produits dépend du volume microporeux (supermicropores) du charbon actif.

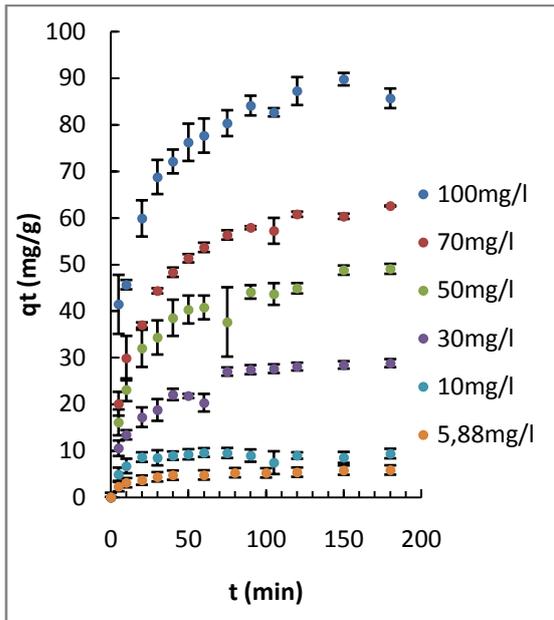
Concernant l'élimination de la tétracycline sur les charbons préparés dans les conditions optimales pour chaque agent d'activation (Fig. IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14), il apparait que la quantité de TC éliminée avec les charbons activés avec l'acide phosphorique est environ trois fois plus grande que celle éliminée par les charbons activés avec l'acide borique quelle que soit la nature du précurseur (coton ou viscose). Toutefois, pour de faibles concentrations, les rendements d'adsorption en TC sont du même ordre de grandeurs. Ces résultats sont attribués à la taille de la molécule de cet antibiotique et à la petite taille des pores des adsorbants.



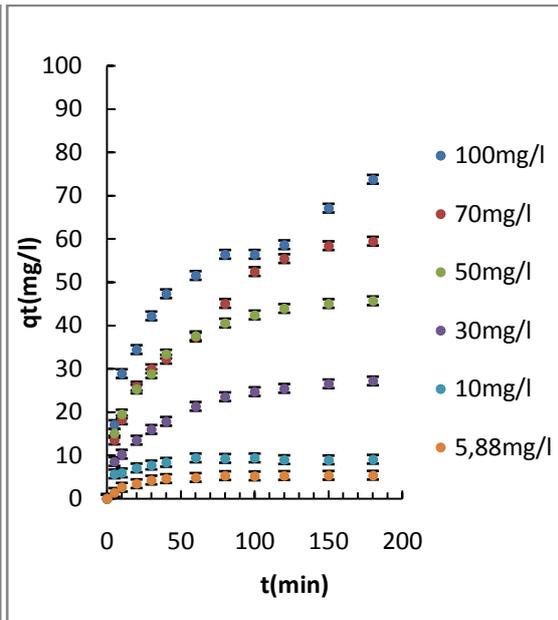
**Fig.IV.7** Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif préparés à partir du coton activé avec l'acide phosphorique (50%) en fonction du temps pour différentes concentration (pH=3;Tamb).



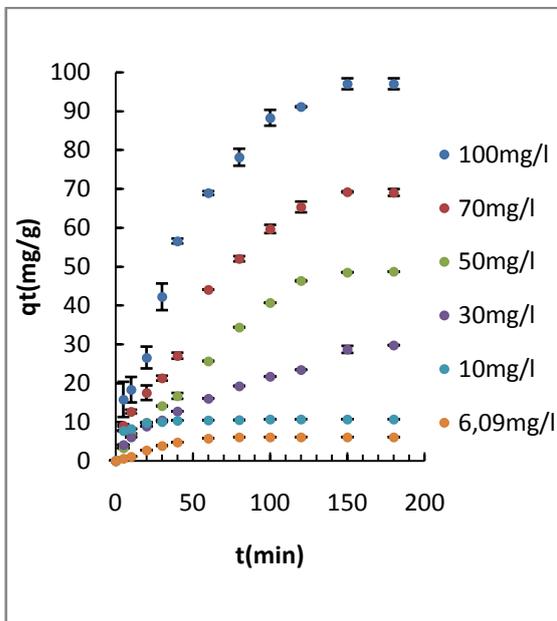
**Fig.IV.8** Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif préparés à partir du coton activé avec l'acide borique (75%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH=3;Tamb).



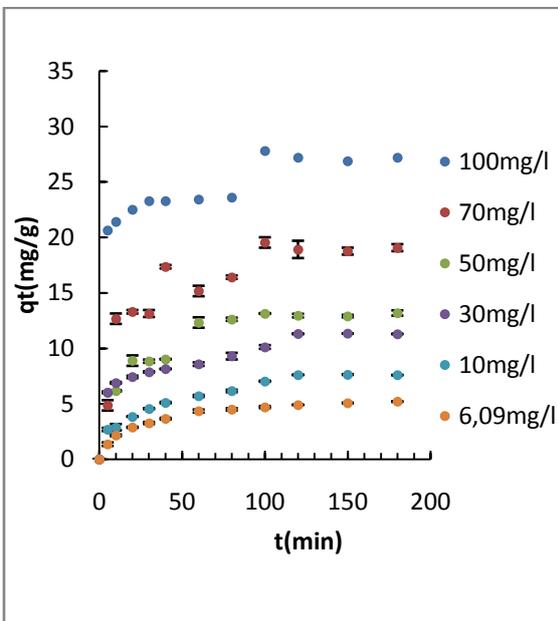
**Fig.IV.9** Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif préparé à partir de la viscosse activée avec l'acide phosphorique (25%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH=3; T<sub>amb</sub>).



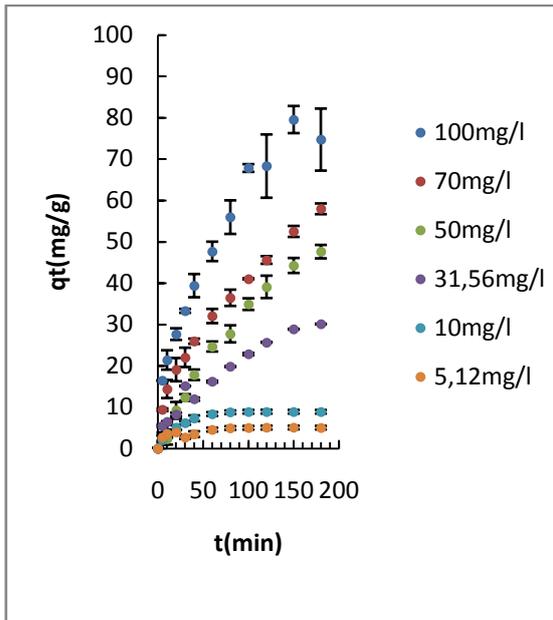
**Fig.IV.10** Évolution de la quantité de l'acide clofibrique adsorbée sur charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide borique (50%) en fonction du temps pour différent concentration (pH=3; T<sub>amb</sub>).



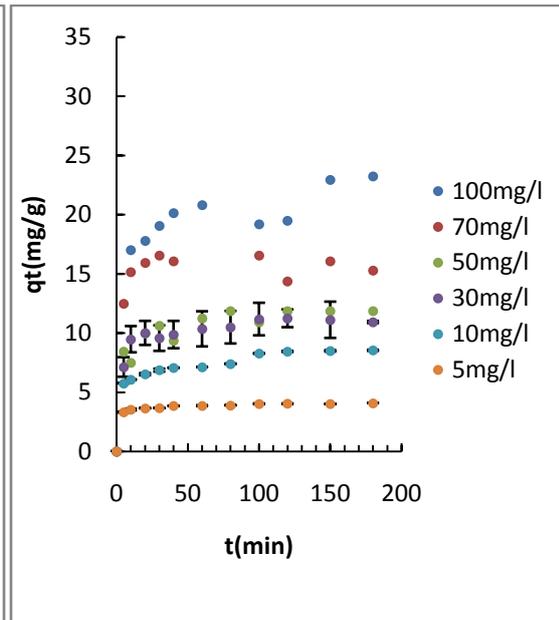
**Fig.IV.11** Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide phosphorique (50%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH=7; T<sub>amb</sub>).



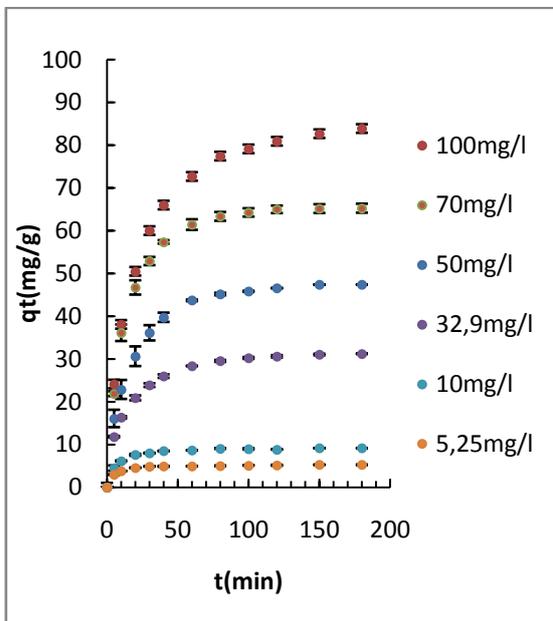
**Fig.IV.12** Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide borique (75%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH=5; T<sub>amb</sub>).



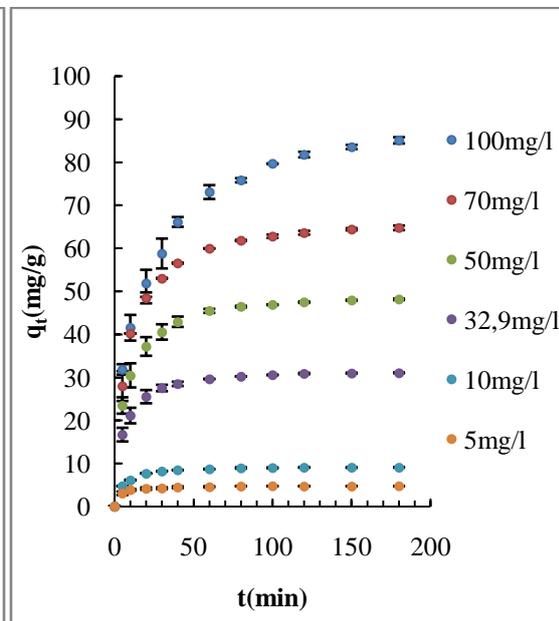
**Fig.IV.13** Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide phosphorique (75%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH=3,6;Tamb).



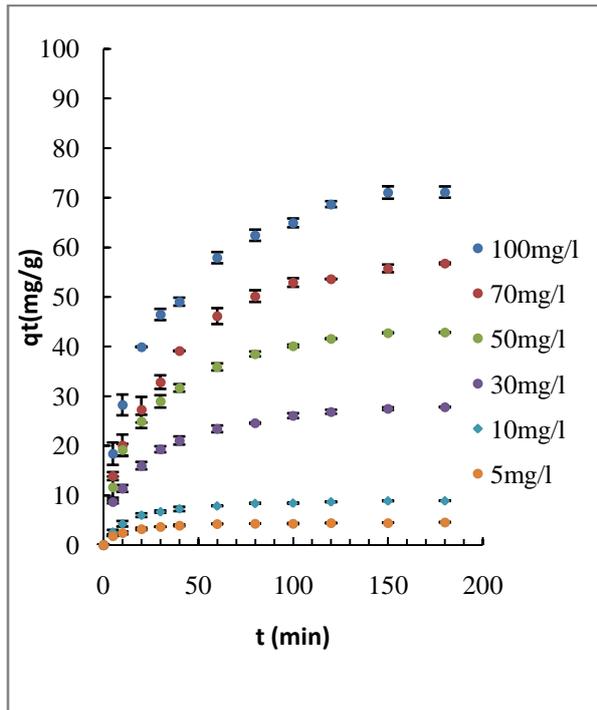
**Fig.IV.14** Évolution de la quantité de la tétracycline adsorbée sur charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide borique (50%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH=5;Tamb).



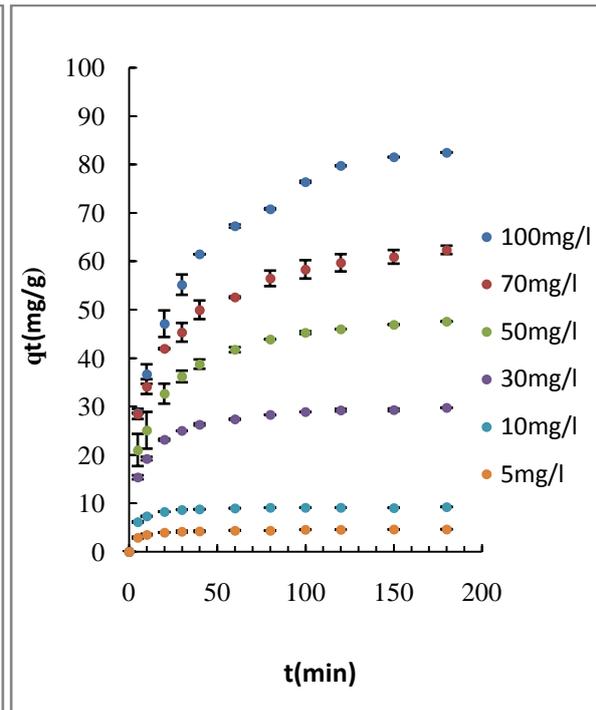
**Fig.IV.15** Évolution de la quantité de paracétamol adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide phosphorique (50%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH libre;Tamb).



**Fig.IV.16** Évolution de la quantité de paracétamol adsorbée sur charbon actif à partir du coton activé avec l'acide borique (75%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH libre;Tamb).



**Fig.IV.17** Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide phosphorique (25%) en fonction du temps pour différentes concentrations (pH libre; Tamb).



**Fig.IV.18** Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide borique (50%) en fonction du temps pour différentes concentrations. (pH libre; Tamb).

#### IV.4. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption d'un soluté donné sur un adsorbant précis est indispensable.

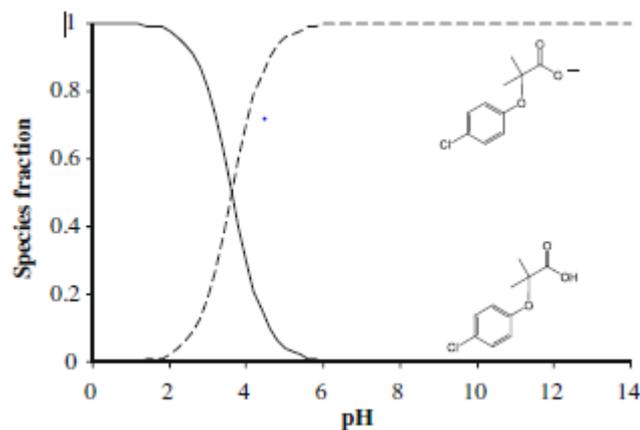
Pour mettre en évidence l'effet de ce dernier sur l'adsorption des trois molécules (AC, TC, PC), nous avons suivi les quantités adsorbées pour des pH de solutions variant compris entre 3 et 9.

Les résultats cinétiques de l'adsorption de l'acide clofibrique et de la tétracycline sur les différentes fibres de charbons actifs préparés dans les conditions optimales révèlent que le pH a une grande influence sur l'adsorption de ces deux molécules par contre, l'effet du pH n'est pas perceptible sur la rétention de paracétamol. (Fig.IV.22 à fig.IV.25)

#### IV.4.1. Effet du pH sur l'élimination de l'acide clofibrique

Les résultats obtenus en étudiant l'effet du pH sur le déplacement de l'acide clofibrique montrent que l'adsorption est meilleure à pH très acide (pH=3). Ce résultat est le même que celui rapporté pour l'adsorption d'AC sur les charbons actifs en poudre (CAP) préparés à partir de déchets de liège [1, 3], les matériaux organo-métalliques [4] et les déchets de type agricole : la paille de riz [5]. La quantité adsorbée diminue graduellement lorsque le pH augmente. Il atteint son minimum à pH basique (pH=9).

La molécule d'acide clofibrique étant un électrolyte faible son  $pK_a$  est de 3.6 [6] ) et son ionisation est fortement dépendante du pH. Pour un  $pH < 2$  l'acide est sous forme moléculaire (molécules non dissociées), à  $pH=3.6$ , environ 50 % en moles de l'acide sont déjà sous la forme dissociée et pour  $pH > 5$ , la forme dissociée représente plus de 99 % en moles [7]. Le diagramme de spéciation de l'acide clofibrique en fonction du pH est présenté ci-dessous (Fig. IV.14).



**Fig.IV.19** Diagramme de spéciation de l'acide clofibrique en fonction du pH [8,9]

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH, pour les deux charbons actifs : coton et viscosé activés avec de l'acide phosphorique (AP) et l'acide borique (AB) sont très semblables, sauf dans le cas de l'adsorption sur le charbon issu de la viscosé activé avec l'acide borique où la quantité adsorbée atteint son max à pH acide (pH=3) et son min à un pH neutre (pH=7).

L'évolution de l'adsorption dans le domaine acide (pH=3) s'explique par le fait que le pH est inférieur au  $pH_{PZC}$  tableau III.(3,4) A pH=3, le charbon est chargé positivement et l'acide clofibrique est partiellement dissocié (il se trouve sous deux formes : moléculaire et anionique). L'acide se fixe sur la surface des charbons grâce d'une part, à une interaction électrostatique entre l'acide sous sa forme anionique et la charge positive du charbon et

d'autre part, la forme moléculaire est liée à la surface du charbon grâce aux liaisons de type dispersions ou dipolaires [10].

La diminution de l'adsorption pour des  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  est due au fait que la surface des adsorbants est chargée négativement et que l'acide clofibrique est sous sa forme anionique. Il y a donc une répulsion électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant.

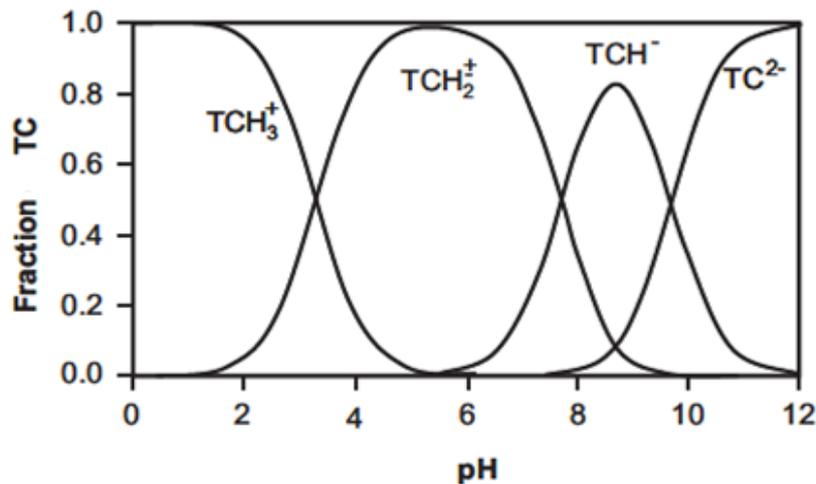
La suite des essais expérimentaux pour l'acide clofibrique seront donc réalisés à pH3.

#### IV.4.2. Effet du pH sur l'élimination de la tétracycline

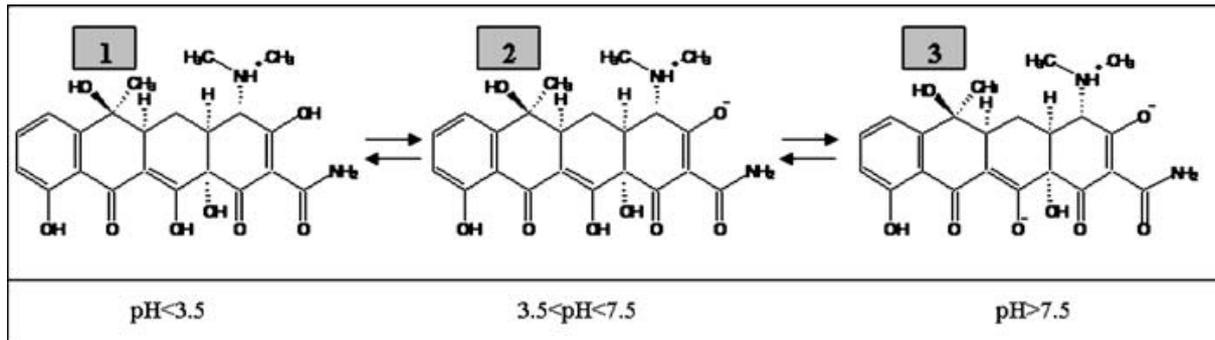
La tétracycline est un composé amphotère en raison de la présence de la base de Lewis et des groupes fonctionnels d'acides de Lewis. Elle peut exister principalement sous forme :

- ✓ cationique (+ 0 0) pour des  $\text{pH} < 3.3$ , lorsque le groupe de diméthyle ammonium capte un protons ;
- ✓ moléculaire (+ - 0) dans l'intervalle  $3.3 < \text{pH} < 7.68$ , résultant de la perte d'un proton de la partie phénolique de dicétone ;
- ✓ anionique (+ - -) ou (0 - -), en raison de la perte de protons du tricarbonyl-système et de la partie phénolique de dicétone à des  $\text{pH} > 7,68$  [11].

Le diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH est présenté ci-dessous (Fig. IV.20 et IV.21).



**Fig.IV.20** Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH.



**Fig.IV.21** Différentes formes de la tétracycline pour différents domaines du pH [12]

L'adsorption de la tétracycline sur les charbons actifs issus du coton et de la viscose activés par l'acide borique est faible et la valeur du pH n'a pas vraiment une influence sur la quantité adsorbée. Vu la faible différence entre les quantités adsorbées, le pH a été fixé à celui de l'eau distillée (pH entre 5 et 6) pour le reste des essais.

Quant aux charbons activés avec l'acide phosphorique, le pH a une influence significative sur la quantité de TC éliminée. En effet, pour les maximums d'adsorption sont obtenus à pH 7 en présence de charbon actif issu du coton et 3.6 en présence du charbon actif issu de la viscose.

À  $\text{pH} = 9$ , le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$  et au  $\text{pK}_{\text{a}2}$  (7.7) de la tétracycline, la quantité de tétracycline éliminée est faible. Cet effet est dû au fait que la surface des charbons actifs et de la tétracycline sont chargées négativement ce qui engendre une répulsion entre la tétracycline et la surface des charbons [11].

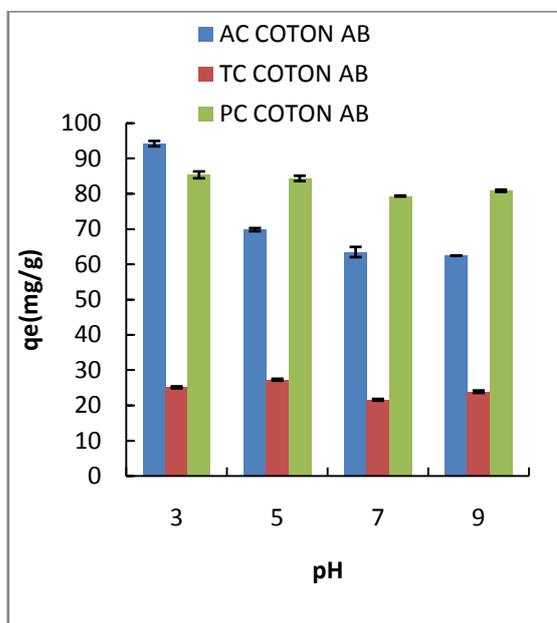
À  $\text{pH} = 3$ , le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$  et au  $\text{pK}_{\text{a}1}$  (3.3) de la tétracycline, la quantité de tétracycline éliminée est faible ce qui est dû au fait que la surface des charbons actifs et de la tétracycline sont chargées positivement et par conséquent, la répulsion entre la tétracycline et la surface des charbons est à l'origine des faibles quantités de polluant éliminé. En outre, l'excès d'ions hydroxyles pourrait concurrencer la tétracycline pour l'occupation des sites actifs des charbons [13].

En conclusion, on peut dire que la rétention de la TC sur les charbons actifs préparés est plus importante lorsque la TC se trouve en milieu aqueux sous sa forme moléculaire ( $3.3 < \text{pH} < 7.68$ ). Les mêmes conclusions ont été rapportées pour l'adsorption du même polluant par d'autres auteurs [11, 13, 14].

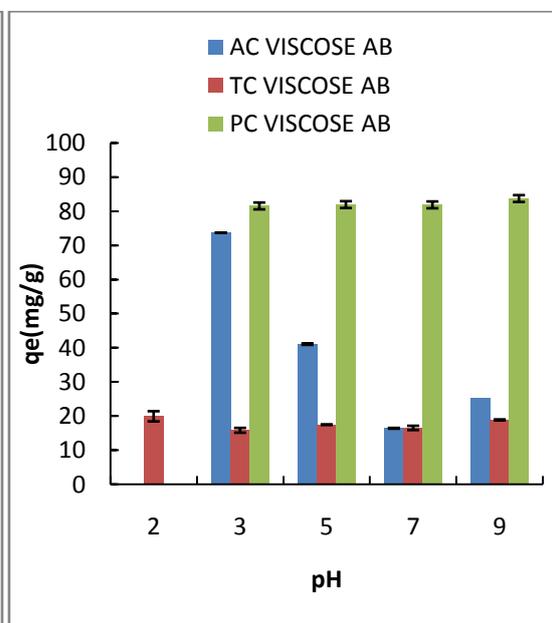


### IV.4.3. Effet du pH sur l'élimination du paracétamol

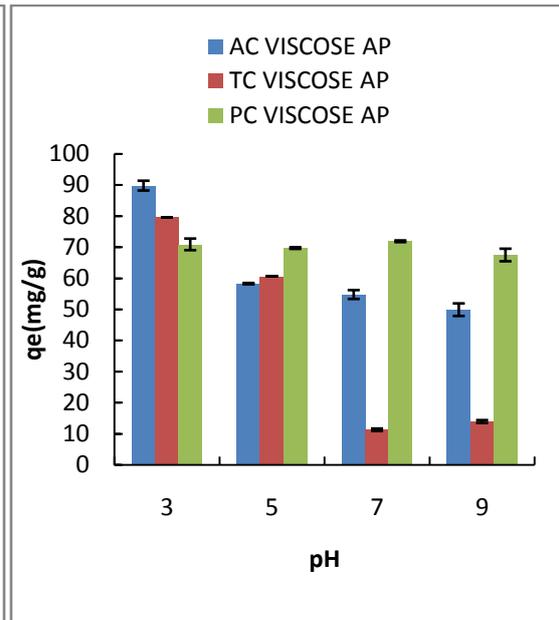
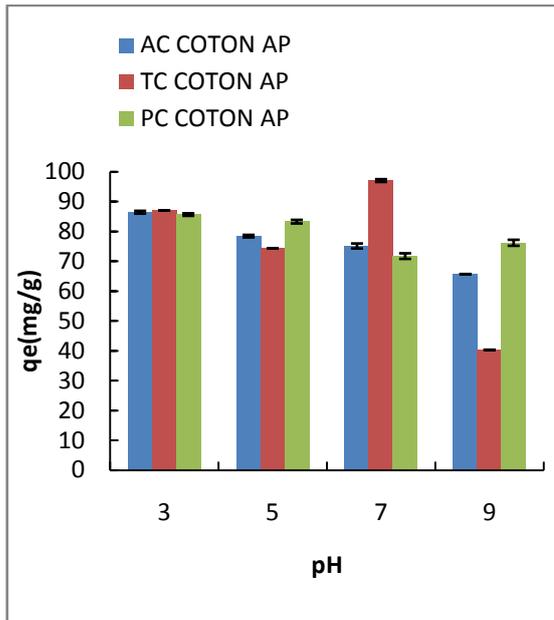
Comme on peut le remarquer sur les figures IV.21 à IV.24, le paracétamol est bien adsorbé par les différents charbons préparés et le pH n'a pas d'influence sur la quantité adsorbée dans le domaine de pH envisagé. Le  $pK_a$  du paracétamol étant de 9.4, le paracétamol est sous sa forme moléculaire dans tout le domaine d'étude. L'adsorption du paracétamol est favorisée par la présence de ce dernier sous sa forme moléculaire en milieu aqueux quelle que soit la charge superficielle des charbons actifs utilisés. Les interactions entre le charbon actif et le paracétamol sont de type dispersives et éventuellement des liaisons hydrogène. Vu qu'ils n'y a pas d'influence du pH sur l'adsorption du paracétamol sur les fibres de charbons actifs préparés, la suite des expériences sont réalisées à pH de l'eau distillée utilisée.



**Fig.IV.22** Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparés à partir du coton activé avec de l'acide borique. Conditions :  $T_{amb}$ ,  $C_0=100$  mg/l ;  $m=1$  g/L et  $w= 300$  tr/min)



**Fig.IV.23** Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparés à partir de la viscose activée avec de l'acide borique. Conditions :  $T_{amb}$ ,  $C_0=100$  mg/l ;  $m=1$  g/L et  $w= 300$  tr/min)



**Fig.IV.24** Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparé à partir du coton activé avec de l’acide phosphorique sous les conditions de (Tamb ; C0=100 mg/l ; m=1g/L ; w= 300 tr/min)

**Fig.IV.25** Effet du pH initial sur la quantité adsorbée des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons préparés à partir de la viscose activée avec de l’acide phosphorique sous les condition de (Tamb ; C0=100mg/L ; mad=1g/L ; w=300tr/min)

### IV.5. Cinétique de l’adsorption

Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature pour déterminer l’étape qui contrôle le mécanisme d’adsorption en phase liquide et nous avons testé trois modèles en particulier modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les paramètres d’évaluation de la validité des modèles considérés sont la valeur absolue du pourcentage d’erreur moyen (APE (%)) et le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) [15] déterminés en utilisant les équations ci-dessous :

$$APE(\%) = \frac{100}{N} \frac{\sum |q_t - q_{th}|}{q_t} \quad (\text{Eq.VI.1})$$

$$r^2 = \frac{\sum (q_{th} - \bar{q}_t)^2}{\sum (q_{th} - \bar{q}_t)^2 + \sum (q_{th} - q_t)^2} \quad (\text{Eq.VI.2})$$

Avec :

$q_t$  (mg/g): quantité adsorbée à l’instant t déterminée expérimentalement

$q_{th}$  (mg/g): quantité adsorbée calculée à partir du modèle

N : le nombre de points expérimentaux

### IV.5.1 Modèle cinétique de pseudo-premier, pseudo-second ordre

Les modèles cinétiques de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre cités dans le chapitre I ont été testés en utilisant la méthode non linéaire. Les constantes de ces modèles ont été déterminés en minimisant la somme des erreurs absolues en utilisant le solveur-Microsoft Excel comme logiciel.

Dans les Tableaux IV.1-IV.12 sont donc rassemblés les constantes de vitesses des modèles de pseudo premier-ordre ( $k_1$ ) et de pseudo second-ordre ( $k_2$ ), les capacités d'adsorption à l'équilibre déterminée à partir du modèle ( $q_{e,thé}$ ) et la capacité d'adsorption à l'équilibre déterminée expérimentalement ( $q_{e,exp}$ ), les coefficients de corrélation ( $r^2$ ) et les valeurs absolues du pourcentage d'erreur moyen (APE (%)) pour les différents charbons actifs.

D'après ces résultats (Tableaux IV.1-IV.12), on peut remarquer que les cinétiques d'adsorption des trois molécules (AC, TC, PC) sur les charbons actifs préparés est de pseudo-second ordre, à l'exception de l'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton activé avec l'acide borique et de l'adsorption de la tétracycline sur les charbons actifs issus aussi bien du coton que de la viscose activés avec l'acide phosphorique qui sont bien décrits par le modèle de pseudo-premier-ordre. Le choix de la cinétique a été réalisé sur la base des coefficients de corrélation ( $r^2$ ) et de la comparaison des  $q_{e,thé}$  aux  $q_{e,exp}$ .

En résumé, les cinétiques des systèmes AC coton AB, TC coton AP et TC viscose AP sont décrites par le modèle de pseudo-premier ordre, quant aux autres systèmes, c'est la cinétique de pseudo-second ordre qui les décrits.

**Tableau.IV.1** Constantes des modèles cinétique de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu du coton activé avec l'acide phosphorique

$C_0$ (mg/l)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
		$q_{e,thé}$ (mg/g)	$k_1$	$r^2$	APE(%)	$q_{e,thé}$ (mg/g)	$k_2$	$r^2$	APE(%)
100	81,66	73,91	0,125	0,962	5,13	83,77	0,002	0,997	1,60
70	63,00	56,73	0,198	0,940	5,83	62,00	0,004	0,986	2,66
50	42,85	39,65	0,200	0,947	5,89	43,00	0,005	0,994	1,88
30	25,77	25,00	0,130	0,958	5,99	24,74	0,012	0,987	1,87
10	9,56	8,84	0,200	0,947	5,96	9,16	0,033	0,984	3,09
5,88	5,88	5,49	0,095	0,989	3,25	6,16	0,016	0,977	3,05

**Tableau.IV.2** Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu du coton activé avec l'acide borique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
$C_0$ (mg/l)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ thé}}$ (mg/g)	$k_1$	$r^2$	APE(%)	$q_{e \text{ thé}}$ (mg/g)	$k_2$	$r^2$	APE(%)
100	94,17	95,62	0,038	0,980	6,74	114,51	0,0003	0,979	6,75
70	67,64	68,93	0,035	0,918	12,35	74,00	0,0005	0,842	14,98
50	48,97	48,86	0,015	0,986	3,92	57,13	0,0008	0,969	5,98
31,77	30,12	29,23	0,148	0,968	4,27	31,32	0,006	0,997	1,08
10	8,00	7,66	0,226	0,992	1,99	8,00	0,046	0,997	1,24
5,88	5,22	4,69	0,14	0,974	2,83	5,13	0,035	0,978	3,70

**Tableau.IV.3** Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
$C_0$	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ thé}}$ (mg/g)	$k_1$	$r^2$	APE(%)	$q_{e \text{ thé}}$ (mg/g)	$k_2$	$r^2$	APE(%)
100	87,55	80,00	0,082	0,944	6,88	90,82	0,0011	0,9810	3,07
70	61,22	60,00	0,047	0,994	6,94	60,00	0,0479	0,9713	6,94
50	48,92	44,00	0,074	0,944	6,93	48,81	0,0019	0,9790	2,95
30	28,62	27,77	0,048	0,926	9,85	30,89	0,0024	0,9510	6,47
10	9,005	8,99	0,161	0,956	4,07	9,63	0,0243	0,9410	5,06
5,88	5,88	5,26	0,02	0,961	6,80	5,76	0,02	0,994	2,806

**Tableau.IV.4** Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide borique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
$C_0$ (mg/l)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ thé}}$ (mg/g)	$k_1$	$r^2$	APE(%)	$q_{e \text{ thé}}$ (mg/g)	$k_2$	$r^2$	APE(%)
100	73,78	70,00	0,038	0,933	13,32	72,00	0,0006	0,969	6,17
70	58,96	59,00	0,023	0,962	12,23	62,00	0,0005	0,954	9,45
50	45,4	45,98	0,054	0,916	11,99	42,00	0,001	0,976	5,44
30	26,86	25,3	0,038	0,963	9,34	28,17	0,002	0,975	6,71
10	9,21	9,02	0,1	0,940	6,43	9,46	0,017	0,970	4,29
5,88	5,88	9,64	0,15	0,981	4,55	6,00	0,011	0,993	2,98

**Tableau.IV.5** Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu du coton activé avec l'acide phosphorique

C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
		q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)	q <sub>ethé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)
100	97,03	100,0	0,059	0,992	6,85	142,78	0,0001	0,989	7,18
70	69,13	70,00	0,165	0,973	9,74	70,00	0,0003	0,837	17,05
50	48,59	48,00	0,013	0,936	8,65	69,99	0,0001	0,932	10,30
30	29,20	28,00	0,015	0,967	11,29	30,00	0,0007	0,915	10,30
10	10,68	10,49	0,266	0,970	3,27	10,80	0,045	0,994	1,16
6,09	6,09	6,00	0,301	0,966	12,96	9,6	0,0015	0,914	13,44

**Tableau.IV.6** Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premiers et pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu du coton activé avec l'acide borique

C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
		q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)	q <sub>ethé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)
100	27,26	23,43	0,420	0,906	5,84	27,00	0,014	0,953	5,70
70	19,06	18,92	0,059	0,920	8,00	19,00	0,004	0,906	9,62
50	13,17	12,84	0,058	0,924	9,20	14,05	0,006	0,955	7,01
30	11,28	11,00	0,041	0,849	15,42	11,00	0,010	0,922	9,53
10	7,47	7,17	0,037	0,944	11,24	7,84	0,006	0,950	8,17
6,09	5,12	4,43	0,046	0,973	7,38	5,18	0,013	0,981	3,90

**Tableau.IV.7** Constantes des modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique

C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
		q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)	q <sub>ethé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)
100	77,11	80,00	0,017	0,971	12,29	81,00	0,0003	0,934	11,31
70	57,95	58,00	0,015	0,964	14,01	58,00	0,0004	0,936	10,45
50	47,59	50,00	0,010	0,975	14,11	50,00	0,0002	0,759	23,29
31,56	29,46	30,03	0,016	0,960	14,41	28,99	0,0010	0,888	14,53
10	8,88	8,89	0,052	0,986	3,15	10,41	0,0047	0,989	3,05
5,12	5,05	5,00	0,125	0,775	13,94	5,00	0,0480	0,844	9,95

**Tableau.IV.8** Constantes des modèles cinétiques de pseudo premier et de pseudo-second ordre pour le système tétracycline-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide borique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE (%)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE (%)
100	19,96	19,06	2,39	0,896	7,47	19,08	1,66	0,897	7,39
70	15,70	15,97	0,30	0,919	6,23	16,56	0,05	0,931	5,83
50	11,875	12	0,098	0,883	8,37	10,65	4,82	0,827	11,39
31,56	11,12	10,39	0,23	0,930	6,41	11,30	0,03	0,983	2,95
10	8,5	7,12	0,33	0,871	8,14	7,67	0,05	0,940	5,57
5,12	4,04	3,90	0,18	0,943	4,55	3,95	0,21	0,993	1,90

**Tableau.IV.9** Constantes des modèles cinétiques de pseudo premier et de pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu du coton activé avec l'acide phosphorique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)
100	83,26	79,63	0,005	0,985	5,63	85	0,001	0,988	3,34
70	65,19	63,40	0,008	0,983	3,31	69	0,001	0,997	1,97
50	47,38	45,98	0,054	0,985	5,10	51,39	0,001	0,998	1,65
32,9	31,10	29,57	0,080	0,969	5,93	31,2	0,004	0,986	3,27
10	9,13	8,80	0,118	0,987	3,43	9,45	0,019	0,998	0,92
5,25	5,24	5,01	0,141	0,988	2,96	5,32	0,046	0,997	1,06

**Tableau.IV.10** Constantes des modèles cinétiques de pseudo premier et de pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu du coton activé avec l'acide borique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
C <sub>0</sub>	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)
100	84,31	83,65	0,039	0,951	9,81	85,00	0,001	0,984	4,21
70	64,58	61,82	0,105	0,984	4,73	67,22	0,002	0,998	0,78
50	48,02	46,44	0,106	0,995	4,71	48,5	0,004	0,995	1,75
32,9	31,02	30,55	0,117	0,999	4,10	31,98	0,006	0,999	0,585
10	9,05	8,95	0,120	0,999	3,41	9,42	0,021	0,999	0,84
5	4,72	4,70	0,209	0,999	3,40	4,80	0,073	0,998	0,92

**Tableau.IV.11** Constantes des modèles cinétiques de pseudo premier et de pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)
100	71,08	65,61	0,047	0,972	7,33	71,00	0,001	0,977	4,07
70	56,24	56,00	0,033	0,985	7,29	60,00	0,001	0,980	5,55
50	42,79	38,65	0,068	0,947	7,20	45,83	0,001	0,994	2,54
30	27,62	26,30	0,047	0,978	6,76	28,00	0,003	0,983	4,28
10	8,89	8,42	0,070	0,982	4,00	9,62	0,008	0,999	1,05
5	4,52	4,30	0,083	0,980	4,55	4,76	0,023	0,999	1,58

**Tableau.IV.12** Constantes des modèles cinétiques de pseudo premier et de pseudo-second ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu de la viscose activée avec l'acide borique

		Pseudo-premier ordre				Pseudo seconde ordre			
C <sub>0</sub> (mg/l)	q <sub>e exp</sub> (mg/g)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)	q <sub>e thé</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	APE(%)
100	81,99	77,64	0,041	0,958	9,34	86,06	0,001	0,984	4,89
70	61,63	56,49	0,092	0,938	8,28	62,44	0,002	0,983	4,09
50	47,24	43,90	0,085	0,957	7,11	49,70	0,002	0,990	2,81
30	29,52	28,40	0,113	0,970	5,25	30,34	0,006	0,997	1,43
10	9,16	9,09	0,226	0,981	2,73	9,38	0,040	0,999	0,46
5	4,63	4,40	0,218	0,976	3,78	4,63	0,070	0,998	1,02

#### IV.5. 2 Modèle de diffusion intra-particulaire

Afin d'avoir une meilleur idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption, le modèle intra-particulaire de Morris et Weber cité dans le chapitre I a été testé en portant q<sub>t</sub> en fonction de t<sup>1/2</sup>.

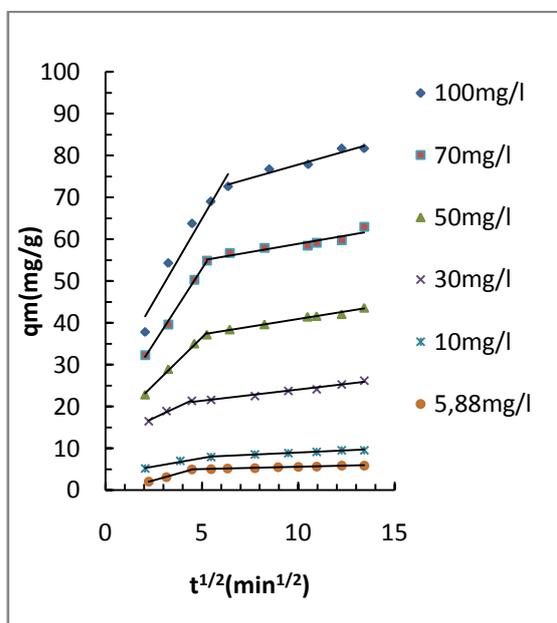
Si la représentation de la quantité adsorbée q<sub>t</sub> en fonction de t<sup>1/2</sup> donne une droite passant par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres étapes influent sur la cinétique du processus [16]. C'est le cas des systèmes étudiés.

Les figures IV.25 à IV.36 représentent les cinétiques d'adsorption de l'acide clofibrrique AC, la tétracycline TC et le paracétamol PC sur les charbons actifs préparés à partir du coton et de la viscose activés avec de l'acide phosphorique et l'acide borique selon le

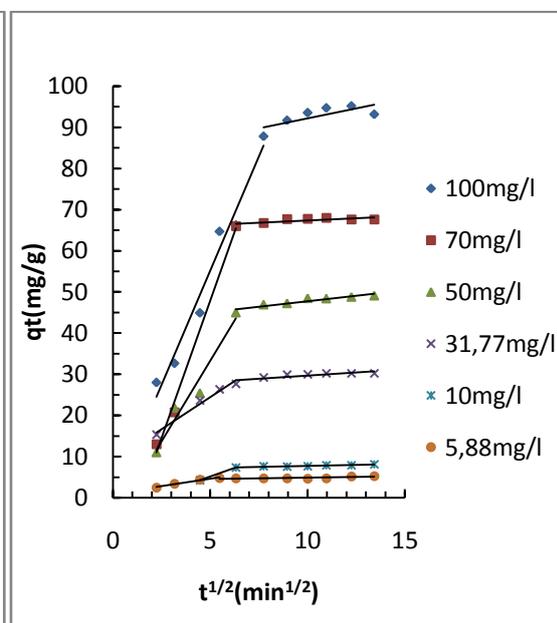
modèle de Morris et Weber. La majorité de ces figures présentent deux segments de droite dont le premier segment est relatif à la diffusion du soluté tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse  $k_{d1}$  et  $k_{d2}$  qui sont rassemblées dans les Tableau IV. 13 à IV. 15. On constate que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion sont plus importantes comparées à celles relatives à l'établissement d'un équilibre et que les coefficients de corrélation sont très proche de 1. Par conséquent, on peut dire que les cinétiques sont limitées par le transfert de matière par diffusion intraparticulaire.

Deux systèmes à savoir (TC coton AB) et (TC viscose AB) présentent des cinétiques de diffusion intra-particulaire avec une seule droite qui ne passe pas par l'origine (Fig. IV.30 et IV.32). Nous attribuons ceci aux faibles quantités de tétracycline adsorbées par les charbons actifs préparés à partir des deux précurseurs activés avec l'acide borique.

La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus [15].

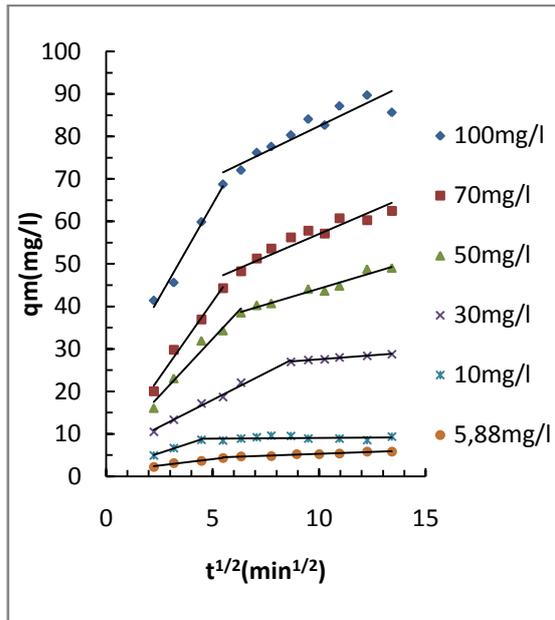


**Fig.IV.26** modèle de la diffusion intraparticulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique (50%) ( $T_{amb}$ , pH=3, )

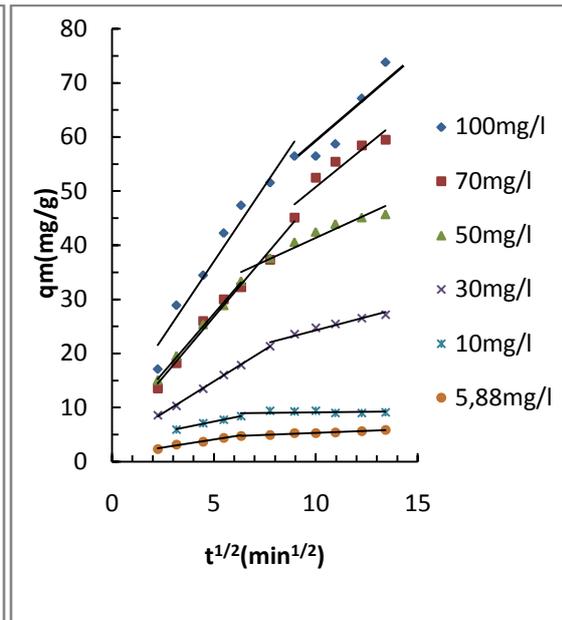


**Fig.IV.27** modèle de la diffusion intraparticulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu du coton activé avec l'acide borique (75%) ( $T_{amb}$ , pH=3)

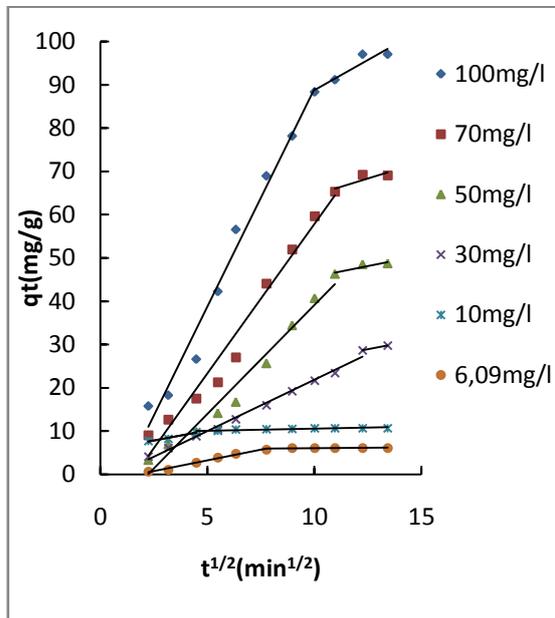




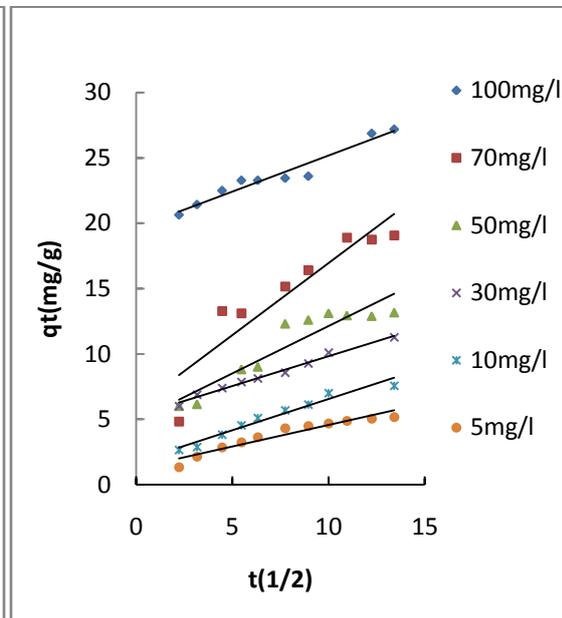
**Fig.IV.28** modèle de la diffusion intraparticulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu de la viscosse activée avec l'acide phosphorique (25%) ( $T_{amb}$ , pH=3)



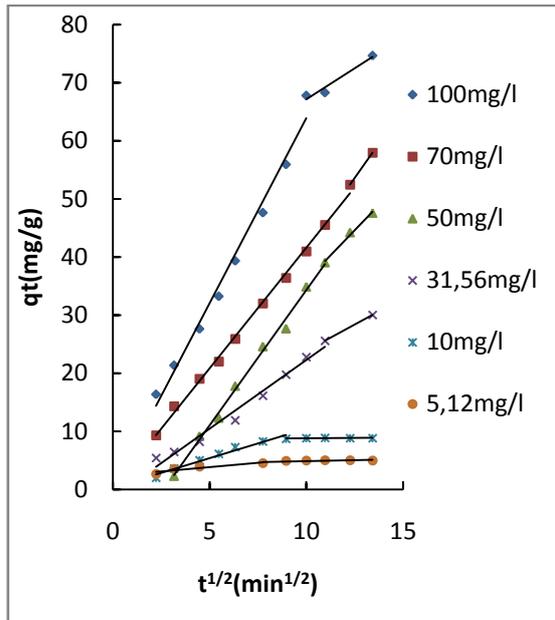
**Fig.IV.29** modèle de la diffusion intraparticulaire de l'acide clofibrique sur le charbon issu de la viscosse activée avec l'acide borique (50%) ( $T_{amb}$ , pH=3)



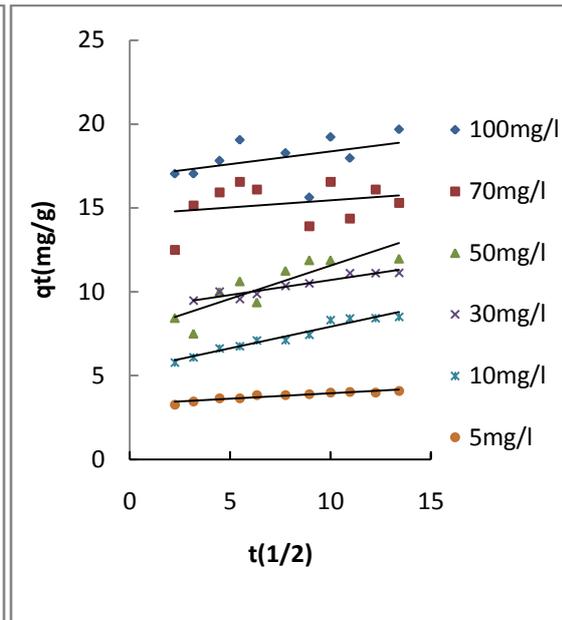
**Fig.IV.30** modèle de la diffusion intraparticulaire de la tétracycline sur le charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique (50%) ( $T_{amb}$ , pH=7)



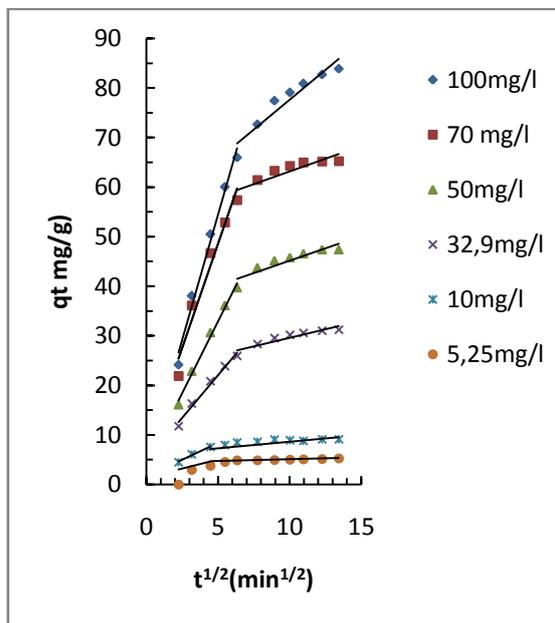
**Fig.IV.31** modèle de la diffusion intraparticulaire de la tétracycline sur le charbon issu du coton activé avec l'acide borique (75%) ( $T_{amb}$ , pH=5)



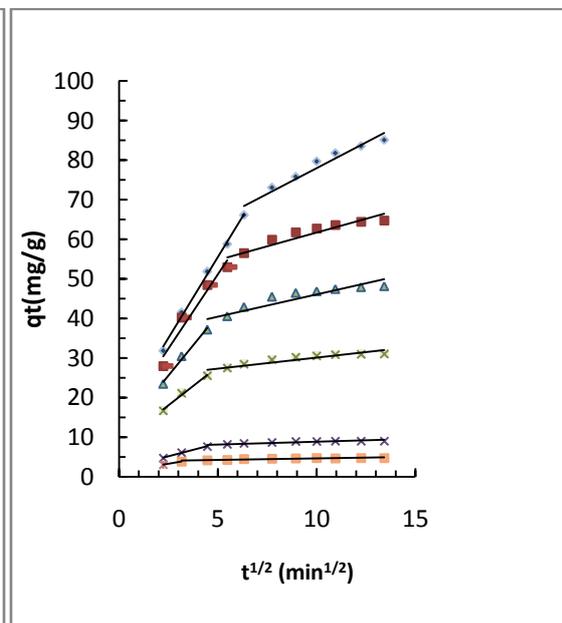
**Fig.IV.32** modèle de la diffusion intraparticulaire de la tétracycline sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique (75%) ( $T_{amb}$ , pH=3,4)



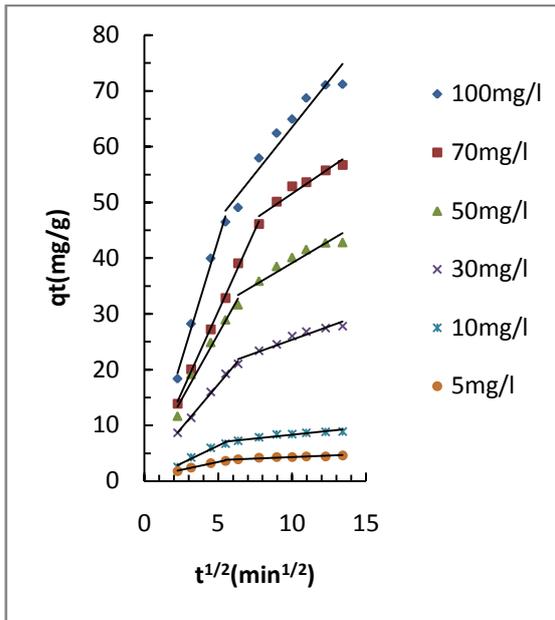
**Fig.IV.33** modèle de la diffusion intraparticulaire de la tétracycline sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique (50%) ( $T_{amb}$ , pH=5).



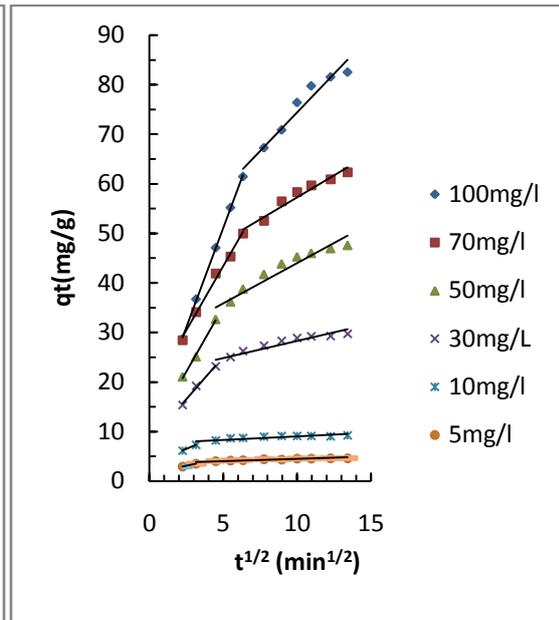
**Fig.IV.34** modèle de la diffusion intraparticulaire du paracétamol sur le charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique (50%) ( $T_{amb}$ , pH eau distillée).



**Fig.IV.35** modèle de la diffusion intraparticulaire du paracétamol sur le charbon issu du coton activé avec l'acide borique (75%) ( $T_{amb}$ , pH eau distillée).



**Fig.IV.36** modèle de la diffusion intraparticulaire du paracétamol sur le charbon issu de la viscose activé avec l'acide phosphorique(25%)(Tamb, pH eau distillé)



**Fig.IV.37** modèle de la diffusion intraparticulaire du paracétamol sur le charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique (50%) (Tamb, pH eau distillé)

**Tableau.IV.13** Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes Acide clofibrique- charbons issus du coton et de la viscose activés avec les acides phosphorique et borique

Acide clofibrique					
	C <sub>0</sub> (mg/l)	k <sub>d1</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>	k <sub>d2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>
Coton activé avec l'acide phosphorique	100	07,928	0,944	1,310	0,956
	70	07,158	0,997	0,793	0,841
	50	04,522	0,995	0,737	0,987
	30	02,169	0,990	0,534	0,976
	10	0,808	0,976	0,212	0,980
	5	1,289	0,996	0,107	0,991
Coton activé avec l'acide borique	100	11,08	0,972	0,966	0,568
	70	13,31	0,993	0,215	0,578
	50	7,819	0,958	0,545	0,874
	30	3,109	0,979	0,310	0,702
	10	1,679	1	0,097	0,963
	5	0,715	0,972	0,061	0,469
Viscose activée avec l'acide phosphorique	100	8,786	0,982	2,421	0,864
	70	7,176	0,983	2,141	0,904
	50	5,376	0,970	1,493	0,964
	30	2,556	0,992	0,377	0,987
	10	1,637	0,993	0,033	0,060
	5	0,618	0,980	0,181	0,952
Viscose activée avec l'acide borique	100	5,608	0,958	5,882	0,977
	70	4,474	0,988	3,060	0,833
	50	4,389	0,997	1,720	0,930
	30	2,346	0,998	0,993	0,951
	10	0,766	0,995	0,589	0,985
	5	0,035	0,060	0,151	0,963

**Tableau.IV.14** Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes Acide tétracycline- charbons issus du coton et de la viscose activés avec les acides phosphorique et borique.

La tétracycline					
	C (mg/l)	k <sub>d1</sub> (g/mg min)	R <sup>2</sup>	k <sub>d2</sub> (g/mg min)	R <sup>2</sup>
Coton activé avec l'acide phosphorique	100	10,07	0,980	2,78	0,897
	70	6,89	0,972	1,54	0,747
	50	5,03	0,973	0,97	0,831
	30	2,37	0,992	0,93	1
	10	0,92	0,960	0,09	0,799
	5	0,99	0,988	0,04	0,429
Coton activé avec l'acide borique	100	0,55	0,946	X	
	70	1,10	0,843		
	50	0,72	0,868		
	30	0,45	0,987		
	10	0,47	0,960		
	5	0,39	0,923		
Viscose activée avec	100	6,37	0,985	2,12	0,955
	70	4,15	0,996	4,67	1

l'acide phosphorique	50	4,66	0,995	3,46	0,991
	30	2,36	0,979	1,80	1
	10	1,01	0,968	0,02	0,423
	5	0,29	0,865	0,06	0,598
Viscose activée avec l'acide borique	100	0,15	0,197	X	
	70	0,085	0,065		
	50	0,394	0,745		
	30	0,177	0,909		
	10	0,256	0,953		
	5	0,065	0,890		

**Tableau.IV.15** Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes paracétamol-charbons issus du coton et de la viscose activés avec les acides phosphorique et borique

Paracétamol					
	$C_0$ (mg/l)	$k_{d1}$ (g/mg.min)	$R^2$	$k_{d2}$ (g/mg.min)	$R^2$
Coton activé avec l'acide phosphorique	100	10,08	0,985	2,411	0,912
	70	08,389	0,959	1,028	0,797
	50	05,788	0,993	0,996	0,845
	30	03,430	0,986	0,691	0,863
	10	01,369	0,984	0,158	0,799
	5	0,712	0,983	0,067	0,901
Coton activé avec l'acide borique	100	08,171	0,995	2,606	0,946
	70	07,495	0,948	1,392	0,878
	50	06,068	0,987	1,122	0,836
	30	03,906	0,989	0,561	0,831
	10	01,300	0,995	0,140	0,810
	5	00,862	1	0,079	0,815
Viscose activée avec l'acide phosphorique	100	08,683	0,991	3,320	0,939
	70	05,871	0,997	1,796	0,934
	50	04,741	0,972	1,569	0,913
	30	03,128	0,995	0,951	0,938
	10	01,279	0,972	0,271	0,902
	5	00,568	0,604	0,101	0,872
Viscose activée avec l'acide borique	100	08,020	0,999	3,110	0,951
	70	05,178	0,991	1,771	0,959
	50	05,238	0,994	1,618	0,921
	30	03,436	0,990	0,687	0,886
	10	01,279	1,000	0,141	0,687
	5	00,670	1,000	0,091	0,847

#### IV.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption obtenues en portant  $q_e$  (mg/g) en fonction de  $C_e$  (mg/L) ont été tracées pour les différents systèmes étudiés dans les conditions optimales de préparation des adsorbants et d'adsorption (Fig. IV.38 à IV.49).

Les quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) ainsi que les concentrations à l'équilibre ( $C_e$ ) ont été mesurées après 180 min de contact adsorbant-solution.

L'allure des courbes obtenues est de type Langmuir (Fig IV.38 à IV.49) sauf le système (AC coton AB) (Fig. IV. 39) qui est de type S. les courbes de types L indiquent que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées sur les charbons. Ce type traduit aussi une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

### III.6. 1 Modélisation des isothermes d'adsorption

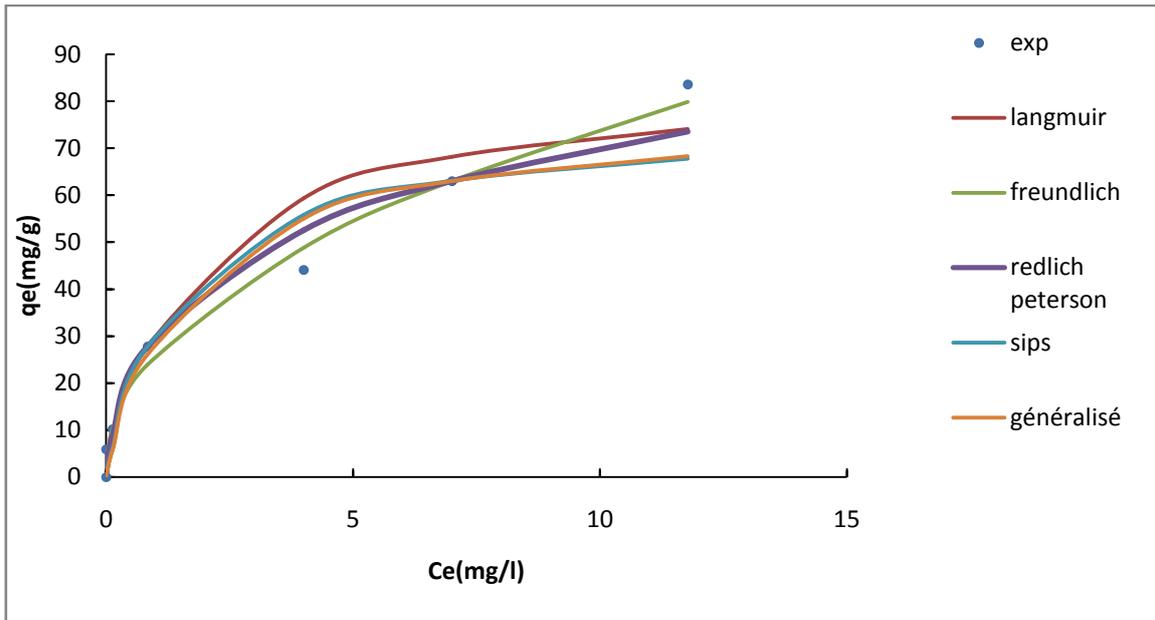
Afin de modéliser les isothermes d'adsorption, cinq modèles ont été testés à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, Redlich-peterson, Sips et généralisé présentés dans le chapitre I.

Les constantes de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) ont été déterminés (**Tableau IV.16 à IV.18**) en minimisant la somme des erreurs absolues en utilisant le solveur (Microsoft Excel) comme logiciel.

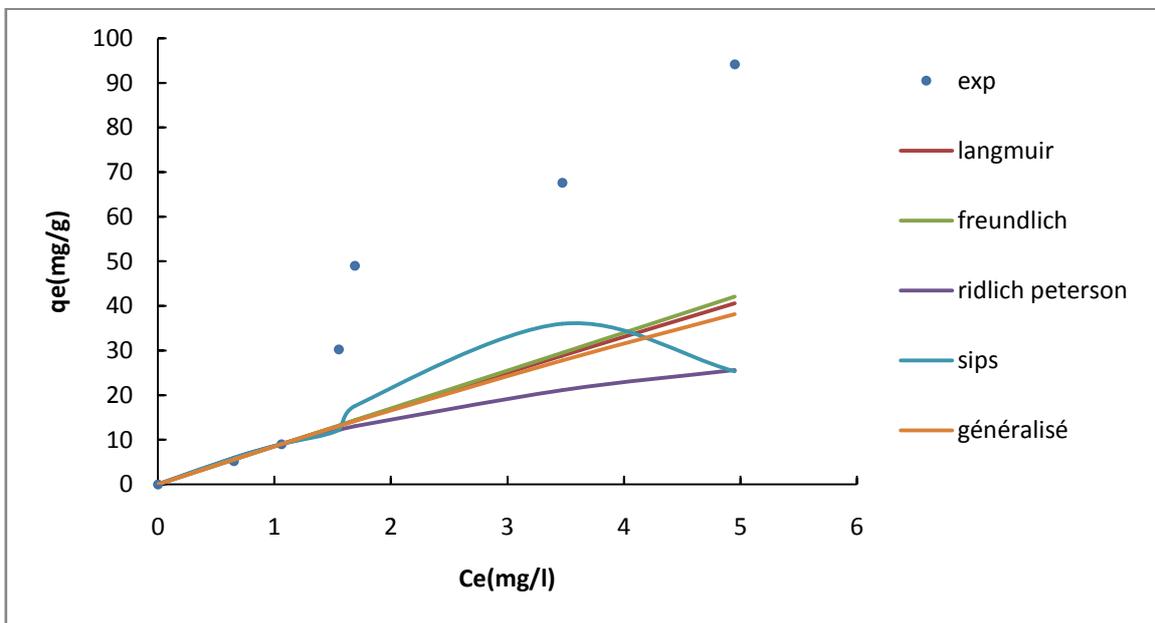
D'après les résultats des Tableaux IV.16 à IV.18 et les isothermes tracées à partir des modèles théoriques (Fig. IV. 38 à IV. 49), les modèles qui décrivent le mieux le processus d'adsorption des molécules testées sur les charbons actifs sont rassemblés dans le Tableau IV. 19.

Nous remarquons que le modèle de Langmuir est adapté à tous les systèmes étudiés excepté les systèmes: acide clofibrique-coton activé avec l'acide phosphorique et borique qui sont décrits uniquement par le modèle de Redlich-Peterson pour le premier et aucun pour le second, la tétracycline-coton activé avec l'acide borique qui n'est décrit lui aussi par aucun modèle parmi tous ceux que nous avons testé et enfin le système tétracycline-viscose activée avec l'acide borique qui est décrit par le modèle de freundlich. Nous avons également remarqué que ces trois systèmes correspondent à ceux qui sont décrits par une cinétique d'adsorption de pseudo-premier-ordre.

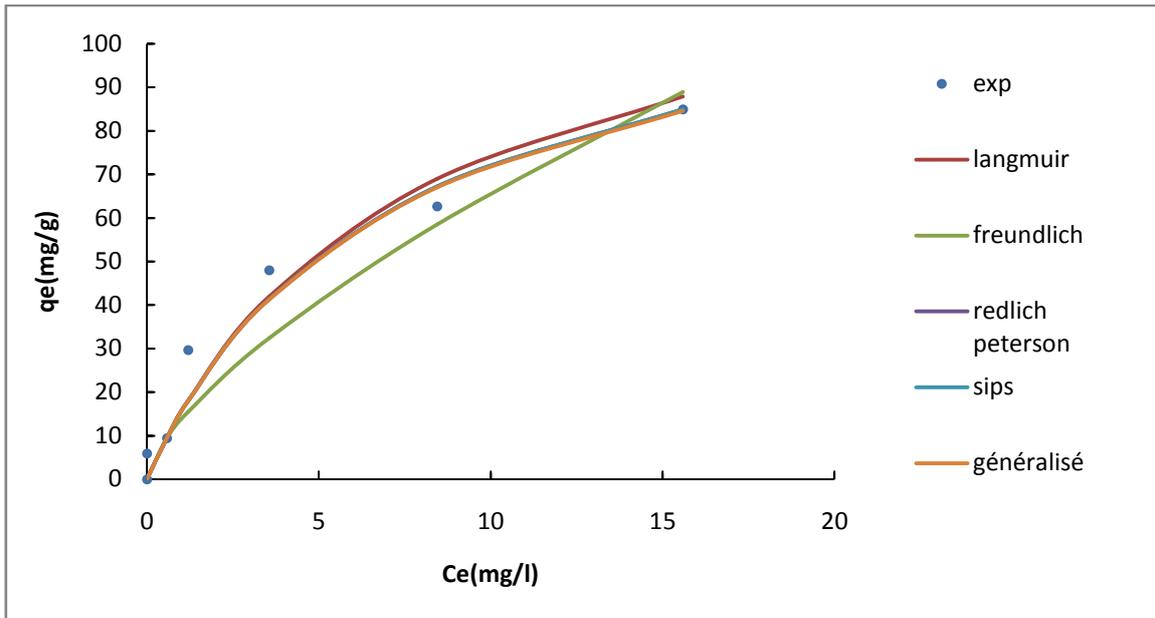
Les systèmes d'écrits par le modèle de Langmuir ont tous un paramètre d'équilibre  $R_L$  compris entre 0 et 1 ( $0 < R_L < 1$ ), ce qui veut dire que l'adsorption est favorable.



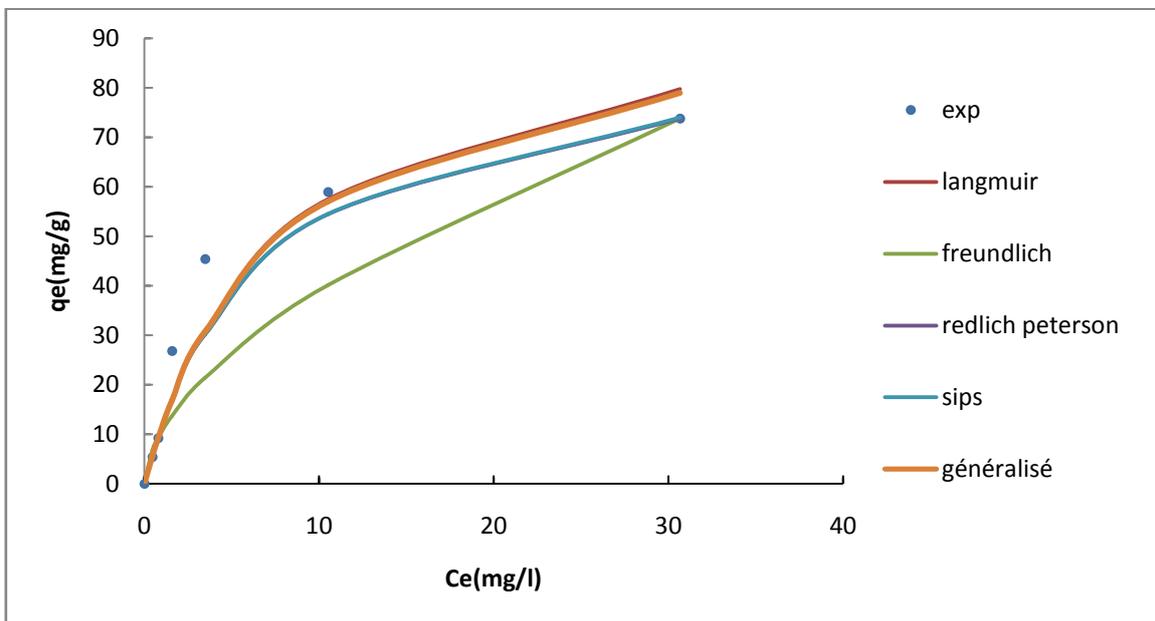
**Fig.IV.38** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique.



**Fig.IV.39** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques modèles des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu du coton activée avec l'acide borique.

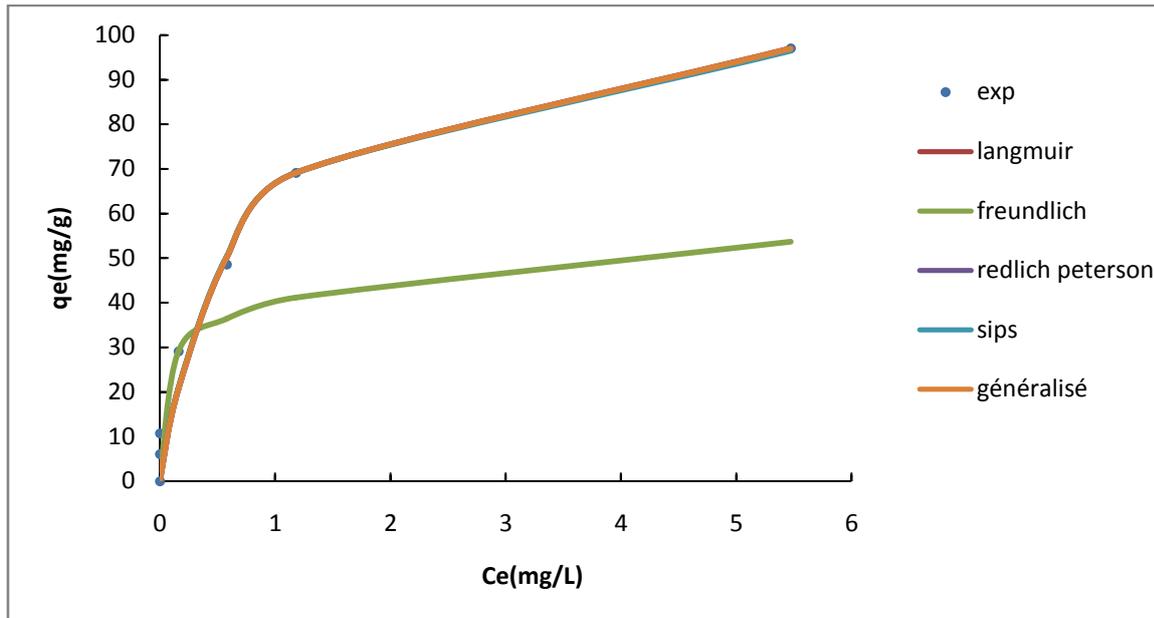


**Fig.IV.40** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques modèles des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique.

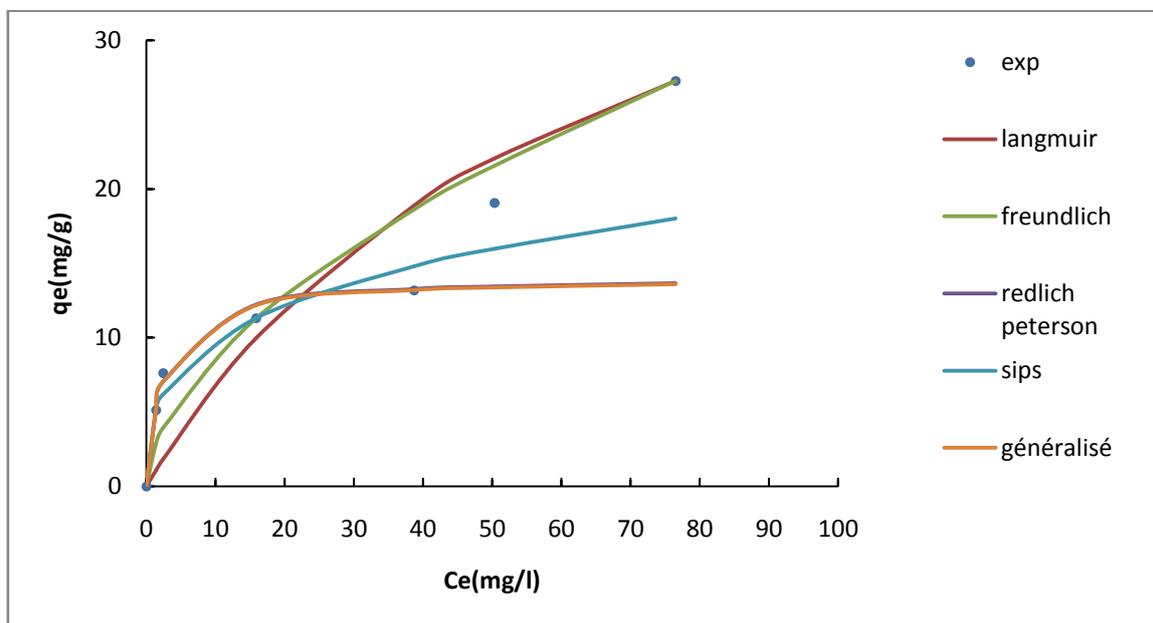


**Fig.IV.41** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système acide clofibrique-charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique.

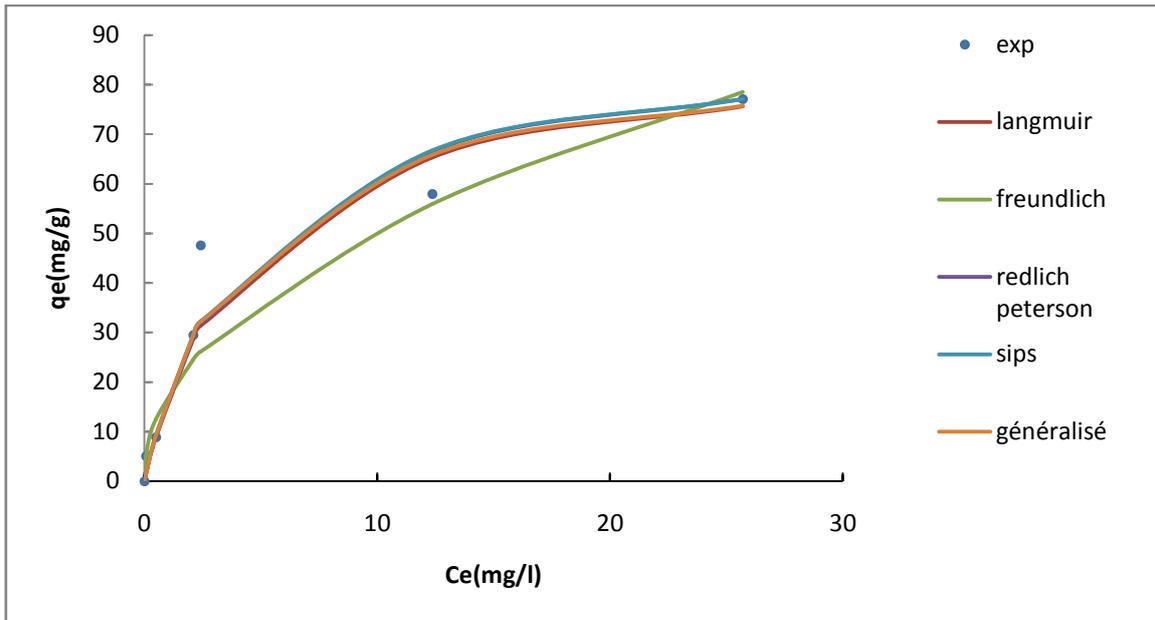




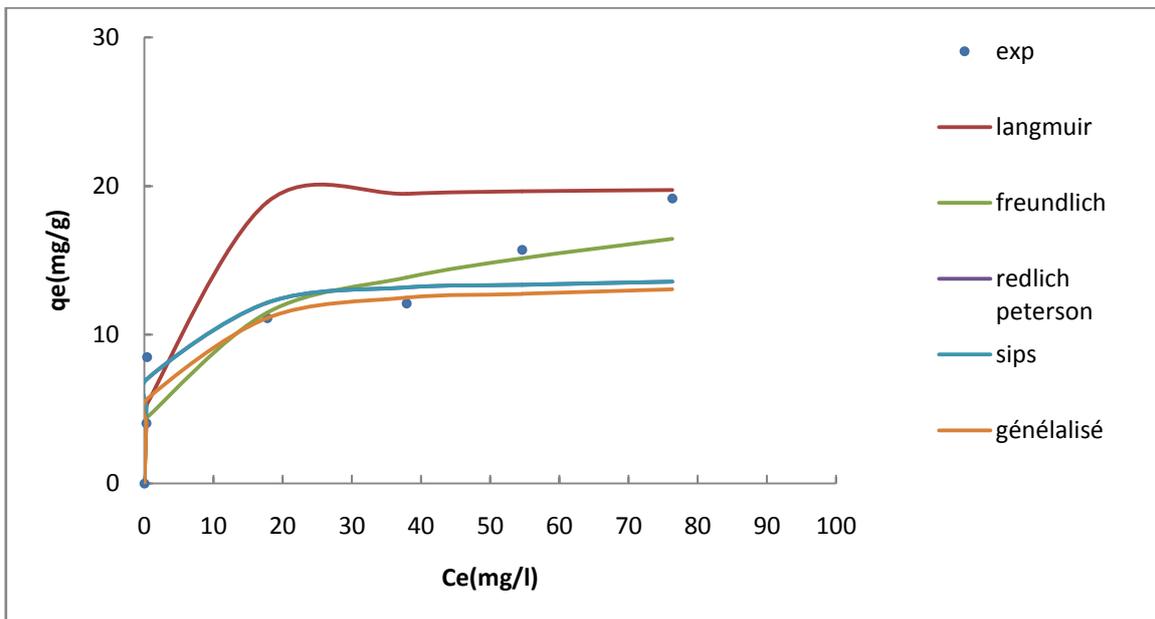
**Fig.IV.42** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique.



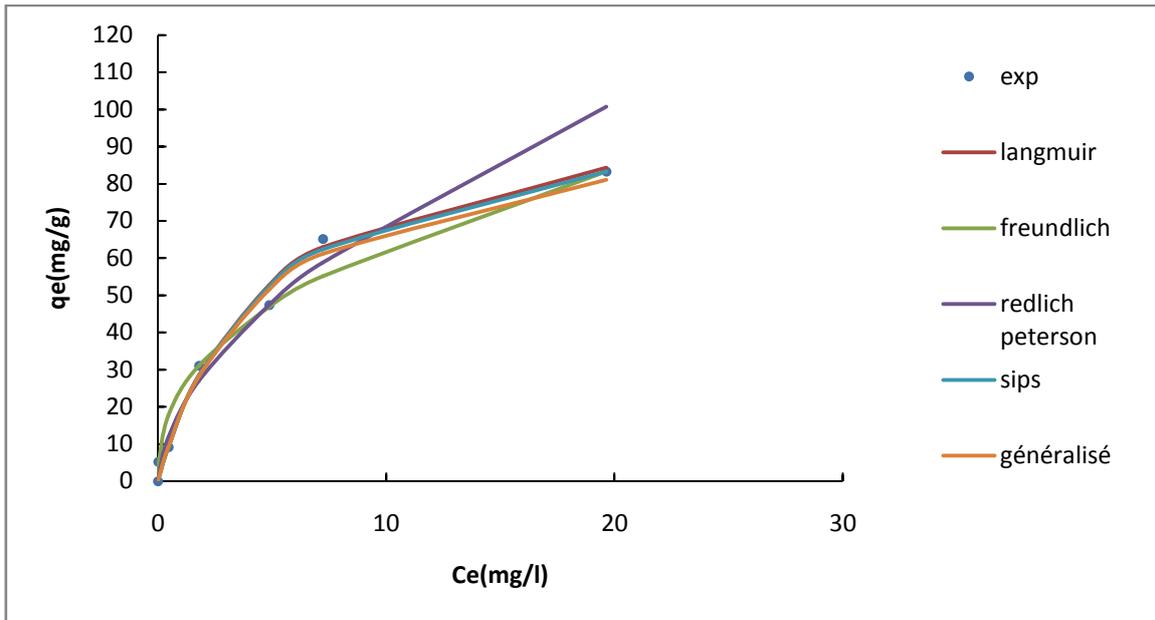
**Fig.IV.43** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu du coton activé avec l'acide borique.



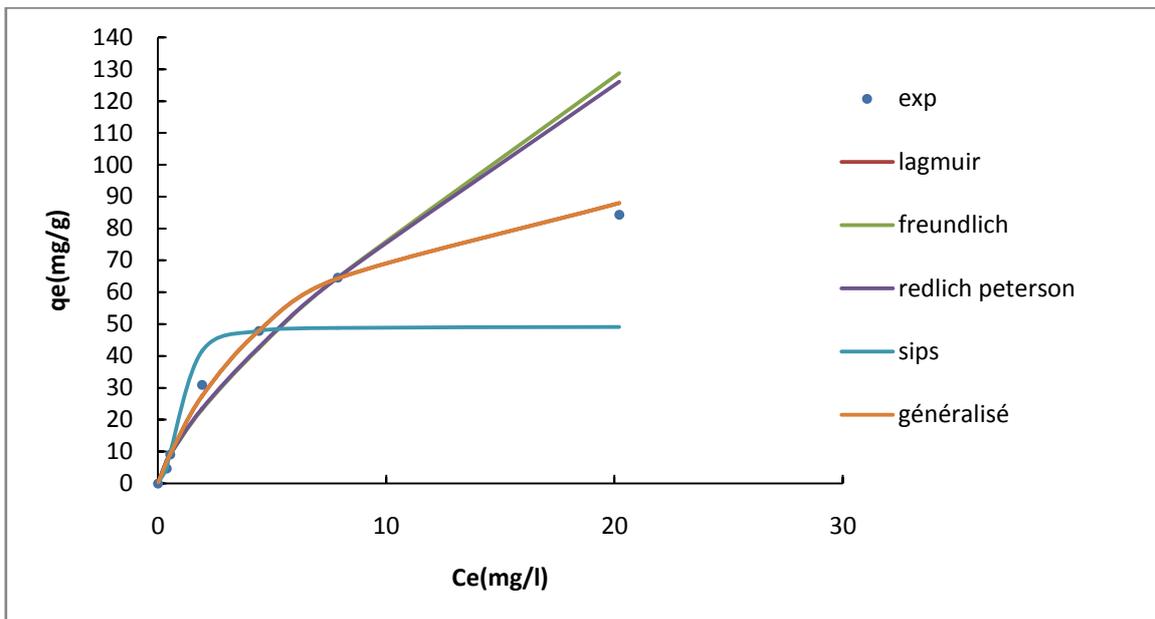
**Fig.IV.44** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique.



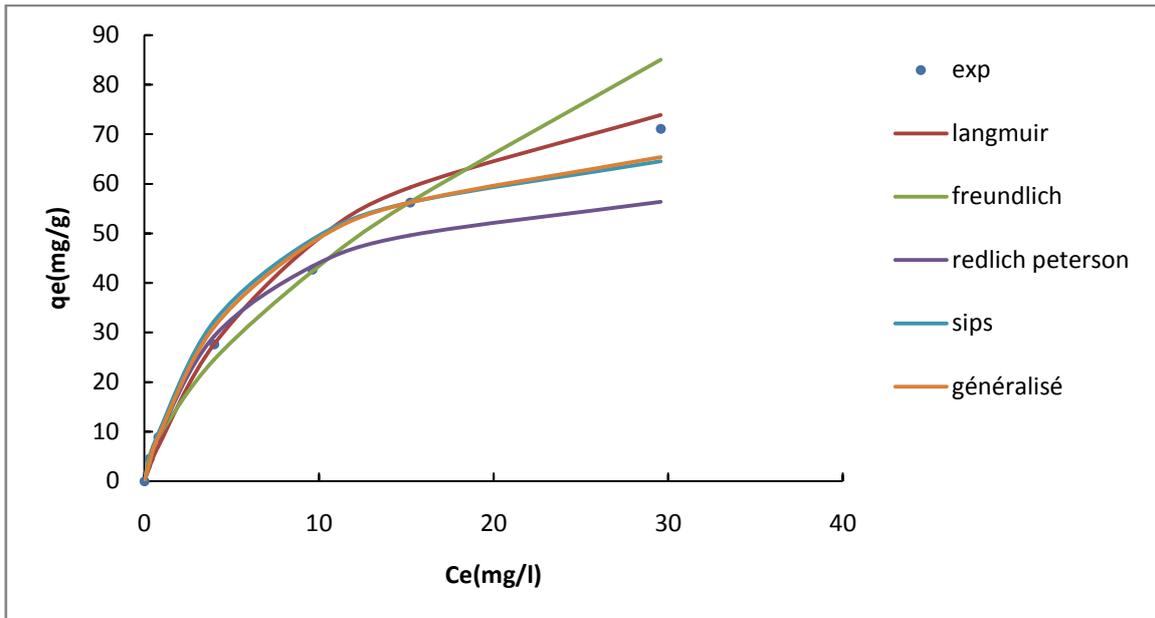
**Fig.IV.45** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système tétracycline-charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique.



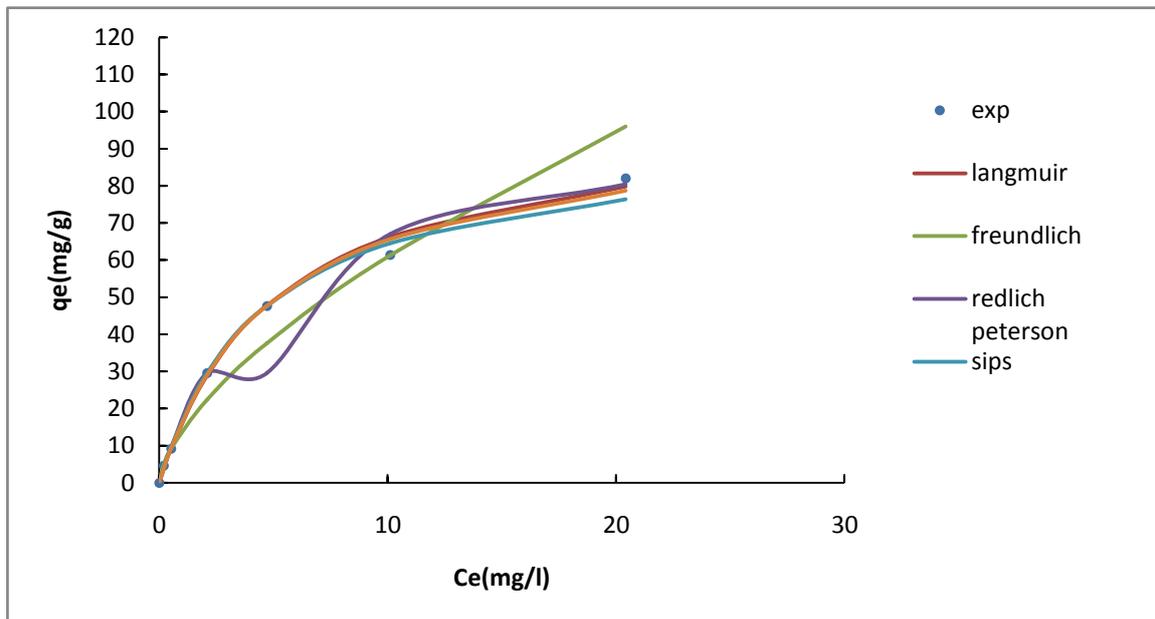
**Fig.IV.46** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton activé avec l'acide phosphorique.



**Fig.IV.47** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu du coton activé avec l'acide borique.



**Fig.IV.48** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu de la viscose activée avec l'acide phosphorique.



**Fig.IV.49** Comparaison entre la courbe expérimentale et les différentes courbes théoriques des isothermes d'adsorption pour le système paracétamol-charbon issu de la viscose activée avec l'acide borique.

**Tableau.IV.16** Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption de l'acide clofibrique sur les différents charbons actifs préparés à base du coton et de la viscose

Acide clofibrique				
Langmuir				
	Coton activé avec l'acide phosphorique	Coton activé avec l'acide borique	Viscose activé avec l'acide phosphorique	Viscose activé avec l'acide borique
$q_m$	85	900	130	100
$K_L$	0,579	0,0095	0,133	0,128
$R^2$	0,942	0,470	0,968	0,943
$R_L$	0,018-0,227	0,51-0,94	0,069-0,561	0,069-0,570
Freundlich				
$K_F$	25	8,49	13	10,53
$1/n$	0,456	0,999	0,68	0,568
$R^2$	0,507	0,422	0,936	0,822
Redlich-peterson				
$A_r$	100	10,29	17,47	12,99
$K_F$	2,30	0,2	0,141	0,143
$1/n$	0,75	1	1	1
$R^2$	0,964	0,346	0,968	0,935
Sips				
$q_m$	52,154	10,36	17,47	12,97
$K_L$	0,684	0,2	0,141	0,142
$1/n$	1	1	1	1
$R^2$	0,931	0,366	0,968	0,936
Généralisé				
$q_m$	78,044	325,02	122,60	98,68
$K_L$	0,59	0,026	0,142	0,130
$1/n$	1	1	1	1
$R^2$	0,931	0,400	0,968	0,942

**Tableau.IV.17** Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption de La tétracycline sur les différents charbons actifs préparés à base du coton et de la viscosse

La tétracycline				
Langmuir				
	Coton activé avec l'acide phosphorique	Coton activé avec l'acide borique	Viscosse activé avec l'acide phosphorique	Viscosse activé avec l'acide borique
$q_m$	109,120	50	88,52	20
$K_L$	1,464	0,015	0,227	0,976
$R^2$	0,976	0,889	0,942	0,771
$R_L$	0,006-0,1	0,39-0,52	0,04-0,46	0,01-0,19
Freundlich				
$K_F$	40	2,40	17,37	5,64
$1/n$	0,17	0,56	0,464	0,246
$R^2$	0,603	0,923	0,908	0,913
Redlich-peterson				
$A_r$	160,31	5,83	20,34	5,862
$K_F$	1,47	0,41	0,224	0,420
$1/n$	1	1	1	0,999
$R^2$	0,976	0,502	0,944	0,834
Sips				
$q_m$	162,27	4,86	20,82	5,86
$K_L$	1,5	0,058	0,231	0,420
$1/n$	1	0,358	1	0,999
$R^2$	0,976	0,739	0,946	0,834
Généralisé				
$q_m$	109	14,011	88	13,668
$K_L$	1,46	0,417	0,239	0,232
$1/n$	1	1	1	0,859
$R^2$	0,976	0,498	0,946	0,814

**Tableau.IV.18** Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et le modèle généralisé pour l'adsorption du paracétamol sur les différents charbons actifs préparés à base du coton et de la viscose

Paracétamol				
Langmuir				
	Coton AP	Coton AB	Viscose AP	Viscose AB
$q_m$	105	115,03	78,96	100
$K_L$	0,20	0,16	0,16	0,19
$R^2$	0,990	0,995	0,982	0,995
$R_L$	0,046-0,48	0,056-0,54	0,058-0,56	0,048-0,52
Freundlich				
$K_F$	24,84	14,27	10,37	13,90
$1/n$	0,40	0,73	0,621	0,64
$R^2$	0,968	0,857	0,966	0,954
Redlich-peterson				
$A_r$	99,40	89,41	13,17	20,03
$K_F$	4,20	5,17	0,2	0,2
$1/n$	0,49	0,31	1	1
$R^2$	0,953	0,867	0,925	0,942
Sips				
$q_m$	21,77	54,57	13,98	20
$K_L$	0,21	1,11	0,18	0,221
$1/n$	1	2,42	1	1
$R^2$	0,990	0,715	0,976	0,992
Généralisé				
$q_m$	99,89	114,94	78,96	97,80
$K_L$	0,21	0,16	0,16	0,20
$1/n$	1	1	1	1
$R^2$	0,988	0,995	0,982	0,954

**Tableau.IV.19** Modèles qui décrivent le mieux le processus d'adsorption

La molécule	Charbon actif	Le modèle
L'acide clofibrique	Coton activé avec l'acide phosphorique	Redlich-peterson
	Coton activé avec l'acide borique	Aucun
	Viscose activée avec l'acide phosphorique	Langmuir, Redlich-peterson, Sips
	Viscose activée avec l'acide borique	Langmuir, Généralisé
La tétracycline	Coton activé avec l'acide phosphorique	Langmuir, Redlich-Peterson, Sips, Généralisé
	Coton activé avec l'acide borique	Aucun
	Viscose activée avec l'acide phosphorique	Langmuir, Redlich-peterson, Sips, Généralisé
	Viscose activée avec l'acide borique	Freundlich
Le paracétamol	Coton activé avec l'acide phosphorique	Langmuir, Sips, Généralisé
	Coton activé avec l'acide borique	Langmuir, Généralisé
	Viscose activée avec l'acide phosphorique	Langmuir, Généralisé
	Viscose activée avec l'acide borique	Langmuir, Sips,

## Conclusion

Les tests d'adsorption de l'acid clofibrique, la tétracycline et le paracétamol ont été réalisés en système batch. L'étude de l'influence de certains paramètres comme le taux d'activation, pH et la concentration initiale en polluant sur l'élimination de ces produits à partir de solutions aqueuses a montré que :

- ✓ L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 min pour de faibles concentrations et 60 minutes pour des concentrations supérieures à 50 mg/L quel que soit le charbon actif utilisé.
- ✓ la quantité d'acid clofibrique, de tétracycline ou de paracétamol adsorbés augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
- ✓ L'adsorption de l'acid clofibrique et de la tétracycline est très dépendante du pH du milieu contrairement au paracétamol. L'adsorption de ces trois médicaments est favorisée lorsqu'ils sont sous forme moléculaire.



- ✓ La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo-second ordre pour tous les systèmes excepté pour (AC coton AB), (TC coton AP) et (TC viscose AP) qui sont décrites par le modèle de pseudo-premier ordre.
- ✓ A part le système (AC coton AB) les isothermes d'adsorption relatives au système étudié (adsorbant-adsorbat) sont de type L ce qui suggère que le soluté s'adsorbe à plat sur l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de soluté et du solvant pour l'occupation des sites actifs est faible.

**Références bibliographiques**

- [1] **A.S. MESTRE, M.L.PINTO, J.PIRES, J.M.F.NOUEIRA, A.P CARVALHO**, Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons, 48(4) (2010) 972-980.
- [2] **AS.MESTRE, AS.BEXIGA, M.PROENÇA, M.ANDRADE, ML.PINTO, I.MATOS, MI.FONSECA, AP.CARVALHO**, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresource Technology* 102 (2011) 8253–8260.
- [3] **N.R.NENG, A.S.MESTRE, A.P.CARVALHO, J.M.NOUEIRA**, Cork-based activated carbons as supported adsorbent materials for trace level analysis of ibuprofen and clofibric acid in environmental and biological matrices, *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 6263– 6270.
- [4] **Z.HASAN, J.JEON, S.H.JHUNG**, Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks, *Journal of Hazardous Materials* 209– 210 (2012) 151– 157.
- [5] **Z.LIU, X.ZHOU, X.CHEN, C.DAI, J.ZHANG, Y. ZHANG**, Biosorption of clofibric acid and carbamazepine in aqueous solution by, agricultural waste rice straw, *Journal of Environmental Sciences* 25 (2013) 2384–2395.
- [6] **S.H.HILAL, S.W.KARICKHOFF, L.A.CARREIRA**, A rigorous test for SPARC's chemical reactivity models: estimation of more than 4300 ionization pKa's. *Quantum-chemical Structure-Activity Relationships* 14(4) (1995)348–355.
- [7] **A.S.MESTRE, M.L.PINTO, J.PIRES, J.M.F.NOUEIRA, A.P.CARVALHO**, Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande (2010)1749-016
- [8] **S.H.HILAL, S.W.KARICKHOFF, L.A.CARREIRA, B.P.SHRESTHA**, Estimation of carboxylic acid ester hydrolysis rate constants. *QSAR & Combinatorial Science* 22 (2004) 917–925.
- [9] **T.S.WHITESIDE, S.H.HILAL, L.A.CARREIRA**, Estimation of phosphate ester hydrolysis rate constants I. Alkaline hydrolysis. *QSAR & Combinatorial Science* 25 (2006) 123–133.

- [10] **L.KHENNICHE, F.AISSANI**, Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons, *Chemical Engineering Journal* 55 (2010) 728–734.
- [11] **L.SHAO, Z.REN, G.CHEN, L.ZHANG** «Facile synthesis, characterization of a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal», *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 16-24
- [12] **A.DROR, P.ORNA, G.IGAL, M.HADAS**, Sorption of Sulfonamides and Tetracycline to Montmorillonite Clay, *Water Air Soil Pollut* DOI 10.1007/s11270-009-0212-8
- [13] **C. PO-HSIAG, L.ZHAOHUI, J. JIIN-SHUH, J. WEI-TEH, W. CHIH-JEN, L. KAO-HUNG**, Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite, *Applied Clay Science* 67–68 (2012) 158–163
- [14] **J.TORRES-PÉREZ, C.GÉRENTE, Y.ANDRÈS SUSTAINABLE**, Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20 (2012) 524-529
- [15] **R.S.Juang, R.L.Tseng, F.C.Wu, S.H.Lee**, Liquid phase adsorption of phenol and its derivatives on activated carbon fibers, *Separation Science and Technology*, 31 (1996) 1915–1931.
- [16] **AB.REFFAS**, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse doctorat, université mentouri-constantine, 2010.

# Conclusion générale

## **Conclusion générale**

## Conclusion Générale

Nos travaux ont eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser un déchet textile en charbon actif pouvant éliminer des produits d'origine pharmaceutique comme l'acide clofibrique (AC), la tétracycline (TC) et le paracétamol (PC) en solution aqueuse. Nous avons choisi de préparer nos charbons actifs à partir de tissus en coton et en viscose activés chimiquement avec l'acide phosphorique (AP) et l'acide borique (AB). Les précurseurs imprégnés avec différents taux d'activation (25%, 50% et 75%) sont pyrolysés à 600 °C pendant une heure. Les adsorbants préparés ont d'abord été caractérisés par ATG/DTG, BET, IRTF et leur  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  ont été déterminés.

La caractérisation de nos adsorbants par BET a conduit à des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de type I, caractéristique des adsorbants microporeux. L'utilisation de l'acide phosphorique comme agent d'activation contribue non seulement à la création de nouveaux micropores mais aussi à l'élargissement des pores déjà existants dans le précurseur. Le développement de cette microporosité engendre une augmentation de la surface spécifique et les charbons actifs préparés à partir du coton sont caractérisés par de grandes surfaces spécifiques comparées à celle de la viscose.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a quant à elle conduit pour les différents taux d'activation à des spectres similaires par rapport au type de fonctions. La différence réside seulement dans l'intensité des pics. Plus le taux d'activation est élevé, plus les pics sont intenses. L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption dans le domaine infrarouge qui confirment la présence de groupements hydroxyles de la fonction phénolique et la fonction carboxylique qui offrent à la surface des charbons un caractère acide. Ce caractère acide a d'ailleurs été confirmé par la mesure du  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  qui se situe dans le domaine acide puisqu'il est compris entre 3 et 5 pour l'ensemble des charbons actifs préparés.

L'étude de la cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique, de la tétracycline et du paracétamol a montré que le processus d'adsorption est rapide puisque pour toutes les cinétiques réalisées, le temps au bout duquel l'équilibre est atteint est de l'ordre de 20 min pour des faibles concentrations initiales ( $C_0 < 30 \text{ mg/L}$ ) et il est de l'ordre de 60 min pour des

concentrations en polluants plus importantes ( $C_0 > 50$  mg/L) et que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution en polluants.

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption des trois molécules testées a montré que l'adsorption de l'acide clofibrrique est favorable en milieu acide (pH=3) où la majorité du polluant se présente sous sa forme moléculaire. Concernant le paracétamol, le pH de la solution n'a pas d'influence dans le domaine choisi ( $3 \leq \text{pH} \leq 9$ ). L'adsorption du paracétamol est favorisée par la présence de ce dernier sous sa forme moléculaire en milieu aqueux quelle que soit la charge superficielle des charbons actifs utilisés. Pour l'élimination de la tétracycline, la meilleure rétention est observée pour des pH compris entre 3.3 et 7.68, domaine dans lequel la TC se trouve elle aussi sous sa forme moléculaire.

L'application des modèles cinétiques classiques de pseudo-premier et second-ordre a montré que la cinétique est de pseudo-premier-ordre pour l'ensemble des systèmes étudiés excepté pour les systèmes (AC coton AB), (TC coton AP) et (TC viscosse AP) qui sont parfaitement décrites par le modèle de pseudo-premier ordre. Quant à l'étude du modèle de diffusion intraparticulaire, on peut dire que les cinétiques sont limitées par le transfert de matière par diffusion intraparticulaire.

Les isothermes d'adsorption ont également été déterminées pour les différents adsorbants préparés avec des taux d'activation optimaux. Celles-ci sont de type Langmuir quelle que soit l'origine de l'adsorbant excepté pour le système (AC coton AB), ce qui suggère que le soluté s'adsorbe à plat sur l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de soluté et du solvant pour l'occupation des sites actifs est faible. L'application des modèles de Langmuir, Freundlich, Redlich Peterson, Sips et le modèle généralisé a montré que le modèle de Langmuir est adapté à tous les systèmes étudiés excepté les systèmes: (AC coton AP), (AC coton AB), (TC coton AB) et (TC viscosse AB) qui sont décrits par le modèle de Redlich-Peterson, aucun et le modèle de Freundlich, respectivement.

Ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques unes ci-dessous :

- ✓ Il serait intéressant d'approfondir la caractérisation des adsorbants en quantifiant les fonctions de surface ;
- ✓ Compléter la caractérisation (BET) des adsorbants activés avec l'acide borique ;
- ✓ Etudier l'effet d'autres agents d'activation basique ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ;

- ✓ Il serait intéressant de se pencher sur la régénération des charbons actifs.

## Résumé

L'objectif de ce travail de recherche est d'examiner la faisabilité de la préparation de matériaux adsorbants à partir de déchets du textile (coton, viscose) en vue de l'élimination de produits d'origine pharmaceutique comme l'acide clofibrrique (AC), la tétracycline (TC) et le paracétamol (PC). Les résultats ont montré que les adsorbants préparés par activation chimique en présence d'acide phosphorique (AP) et d'acide borique (AB) suivie d'une pyrolyse à 600 °C conduisent à des matériaux microporeux de surfaces spécifiques importantes. Ils présentent des groupements de surface acide et basique et le caractère acide l'emporte sur le caractère basique. L'influence des différents paramètres tels que le taux d'activation (25%, 50%, 75%), le pH, la concentration et le temps de contact ont été étudiés.

La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo-seconde ordre pour la majorité des systèmes excepté pour (AC coton AB), (TC coton AP) et (TC viscose AP) qui eux sont décrits par une cinétique de pseudo-premier. D'autre part, les isothermes d'adsorption sont de type Langmuir sauf pour le système (AC coton AB) qui est du type S d'après la classification de gilles et al.

**Mots clés :** Résidus de textiles, Charbon actif, Adsorption, Acide clofibrrique, Tétracycline, Paracétamol.

## Abstract

The aim of this work is to investigate the feasibility of the preparation of adsorbent materials from waste textiles (cotton, viscose) for the removal of pharmaceutical products such as clofibric acid (AC), tetracycline (TC) and paracetamol (PC). Our results showed that the adsorbents prepared by chemical activation in the presence of phosphoric acid or boric acid and pyrolysis at 600 °C lead to microporous materials with high surface areas. The adsorbents exhibit acid and basic groups on their area and the acid character overrides the basic character. The influence of various parameters such as impregnation ratio (25%, 50%, 75%), pH, concentration and contact time was studied.

The pseudo-first and the pseudo-second order kinetic models were tested and all the systems obey to pseudo-second order model except for three systems (AC coton AB), (TC coton AP) et (TC viscose AP) which are described perfectly by the pseudo-first order model. The Langmuir model correctly describes all the isotherms, except for the system: (AC coton AB)

**Keywords:** Cloth residue, Activated carbon, Adsorption, Clofibric acid, Tetracycline, Paracetamol.