

Mémoire de Master

Présenté par

M^{elle} ABBAS Daouia & M^{elle} MAKHLOUFI Dalila

Pour l'obtention du Diplôme de Master
en
Génie des Procédés

Option : Génie chimique

THEME

**Valorisation de déchets textiles en vue de
l'élimination d'un composé d'origine
pharmaceutique (Acide Clofibrique) par
adsorption**

Soutenu le: 09/ 06 /2014

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

M^r Idris YAHIAOUI

Maître de Conférence B à l'Université A.MIRA-Béjaïa

Président

M^{me} Lynda TAKORABET

Maître assistante à l'Université A.MIRA-Béjaïa

Examinatrice

M^{me} Farida AISSANI

Professeur à l'Université A.MIRA-Béjaïa

Rapporteur

M^{me} Nassima BOUDRAHEM Université A.MIRA-Béjaïa

Co-Rapporteur

Remerciements

Nous remercions tout d'abord dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre promotrice Mme F. AISSANI pour avoir accepté de nous accueillir au sein de son laboratoire LGE et de nous avoir permis de préparer ce travail dans les meilleures conditions. Nous tenons à la remercier tout particulièrement pour la confiance qu'elle nous a accordée. Ses compétences scientifiques, son dynamisme et sa rigueur nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre co-promotrice Mme N. BOUDRAHEM pour tous ses efforts, pour le soutien qu'elle nous a témoigné tout au long de cette étude et ses encouragements dans les moments de doute. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour son aide et ses précieux conseils.

Nous remercions vivement tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à tous les membres du laboratoire (LGE) ; nous pensons plus particulièrement à Mr I.YAHIAOUI, Mr F.BOUDRAHEM Mme L. YAHIA CHERIF et Melle F.AKKOUCHE pour leurs aides et leurs orientations, ainsi que l'ensemble des ingénieurs et techniciens du département de Génie des procédés.

Nous tenons à remercier tous les enseignants, qui ont assuré notre formation durant notre cycle universitaire.

Finalement, il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre reconnaissance envers nos familles respectives dont le soutien a été essentiel tout au long de nos études ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leur encouragement.

Mes très chers frères Farid et Fayçal.

Mes chères sœurs Shania, Samia, Rebiha et Souad.

Mes deux nièces Inès et Asma et mon neveu Omar Fakhher Eddine.

Mes grands-parents.

Ma camarade Dalila et toute sa famille.

Mmes copines, Sonia, Mounira, Radia, Lynda, et Lila.

Tous ceux qui me connaissent et que je n'ai pas cités.

Dédicaces

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

La mémoire de ma grande mère bien aimée.

Mes très chers parents pour leurs sacrifices et leur affection. Je leur serai éternellement reconnaissante.

Mon très cher fiancé Abdelghani qui a toujours été à mes côtés.

Mon adorable grand père et sa femme Koukou, ainsi qu'à leurs chers enfants Chadia et Amine.

Ma sœur aimée Naïma, son époux Abderezzak et leurs enfants : Lycia, Lina et Younes.

Ma très chère sœur et meilleure amie Sonia, son mari Karim et mes petits neveux adorés Amir et Aymen.

Mes chers frères Saïd, Abid et Rafik ainsi qu'à mes belles sœurs Lamia, Fouzia et Nora.

Mes chers oncles, mes tantes et mes très chers cousins.

Ma belle-famille et toute ma famille.

Ma camarade Daouia pour les inoubliables moments passé ensemble et à toute sa famille.

Tous mes amis.

Mes camarades de la promotion, ainsi qu'à tous ceux qui me connaissent.

Dalila.

Liste des abréviations

FCA : fibres de carbone activées

CAG : charbon actif en grains

pH_{PCZ} : pH de point de charge nulle

BET : Brunauer- Emmett-Teller

DR : Dubinin-Radushkevich

C0% : charbon actif préparé à partir du coton avec un taux d'activation de 0%

C50% : charbon actif préparé à partir du coton avec un taux d'activation de 50%

V0% : charbon actif préparé à partir de la viscosse avec un taux d'activation de 0%

V25% : charbon actif préparé à partir de la viscosse avec un taux d'activation de 25%

β : 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

ρ : la masse volumique de l'adsorbat liquide ;

σ : 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

A : facteur de fréquence

E_a : l'énergie d'activation (kJ/mol)

R : la constante des gaz parfait

C_o : concentration initiale

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

K_c : coefficient d'équilibre

ΔH° : variation de l'Enthalpie.

ΔS° : variation de l'Entropie

ΔG° : variation d'enthalpie libre.

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

Θ : taux de recouvrement

q_m : la capacité maximale d'adsorption

R_L : facteur de séparation

K_E : constante de l'équilibre d'adsorption d'Elovich

STP : stations d'épuration des eaux usées

Liste des figures
Chapitre I
Synthèse bibliographique

Fig.I.1. La cellulose.....	4
Fig.I.2. Schéma de synthèse de la viscose.....	4
Fig.I.3. Structure schématique des pores de la Fibre de Carbone Activé (FCA) et du Charbon Actif en Grains (CAG).....	6
Fig.I.4. Evolution de la quantité adsorbée dans un milieu poreux en fonction de la pression de l'adsorbat.....	7
Fig.I.5. Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide.....	8
Fig.I.6. Classification IUPAC des boucles d'hystérèse.....	10
Fig.I.7. Différentes formes de la t-plot les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides.....	12
Fig.I.8. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide : 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.....	15
Fig.I.9. Représentation des différentes isothermes d'adsorption (Giles et al, 1960).....	19

Chapitre II
Matériels et méthodes

Fig.II.1. Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel.....	26
Fig.II.2. Courbe d'étalonnage à pH=6.36 (pH de l'eau distillée).....	28
Fig.II.3. Courbe d'étalonnage (pH=3).....	28
Fig.II.4. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....	29

Chapitre III
Caractérisation des adsorbants

Fig.III.1. Adsorption de l'azote à 77 K sur les trois adsorbants préparés à partir : coton, (b) viscose et (c) polyester.....	32
Fig. III.2. Courbes t-plot (De Boer) coton (0% et 50%), viscose (0 et 25%), polyester (0 et 75%)....	34
Fig.III.3. Courbes de la forme linéarisée de l'équation de D-R pour le coton (0 et 50%), la viscose (0 et 25%), le polyester (0% et 75%).....	36
Fig.III.4. Evolution des propriétés texturales en fonction du taux d'activation pour les deux matériaux issus du coton.....	39
Fig.III.5. Evolution des propriétés texturales en fonction du taux d'activation pour les deux matériaux issus de la viscose.	39
Fig.III.6. Evolution des propriétés texturales en fonction du taux d'activation pour les deux matériaux issus du polyester.	39
Fig.III.7. Spectres infra-rouge des charbons actifs à partir du coton pour différents taux d'activation.....	41

Fig.III.8. Spectres infra-rouge des charbons actifs à partir de la viscosse pour différents taux d'activation.....	41
Fig.III.9. Spectres infra-rouge des charbons actifs à partir du polyester pour différents taux d'activation.....	42

Chapitre IV

Discussion et interprétation

Fig.IV.1. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés.....	43
Fig.IV.2. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH3, w =360tr/min et 20°C.....	45
Fig.IV.3. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH3, w=360tr/min et 30°C.....	45
Fig.IV.4. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH3, w=360tr/min et 40°C.....	45
Fig.IV.5. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH3, w=360tr/min et 50°C.....	45
Fig.IV.6. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 20°C.....	46
Fig.IV.7. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 30°C.....	46
Fig.IV.8. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 40°C.....	46
Fig.IV.9. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 50°C.....	46
Fig.IV.10. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif issu de la viscosse en fonction du temps. Conditions : pH3, w=360 tr/min et T=20°C.....	47
Fig.IV.11. Effet de la température sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif issu du coton. Condition : pH=3 ; m _{ad} = 1g/L ; w=360 tr/min).....	49
Fig.IV.12. effet de la température sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé par le charbon actif issu du polyester. Conditions : pH3 ; m _{ad} = 1g/L ; w=360 tr/min.....	50
Fig.IV.13. Effet du pH initial sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur les charbons actifs préparés. Conditions : T=20°C ; C ₀ =100mg/l ; m _{ad} = 1g/L ; w=360tr/min.....	51
Fig.IV.14. Diagramme de spéciation de l'acide clofibrique en fonction du pH.....	51
Fig.IV.15. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 20 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	53

Fig.IV.16. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 30 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	53
Fig.IV.17. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 40 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	53
Fig.IV.18. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 50 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	53
Fig.IV.19. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 20 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	54
Fig.IV.20. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 30 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	54
Fig.IV.21. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 40 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	54
Fig.IV.22. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 50 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	54
Fig.IV.23. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu de la viscosse à 20 °C : Modèle pseudo-premier ordre.....	55
Fig.IV.24. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton(pH=3, C=10(mg/L)).....	60
Fig.IV.25. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, C=30(mg/L)).....	60
Fig.IV.26. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif (coton) (pH=3, C=50(mg/l)).....	60
Fig.IV.27. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif (coton) (pH=3, C=70(mg/l)).....	60
Fig.IV.28. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif,(Coton) (pH=3, C=100(mg/l)).....	61
Fig.IV.29. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, T=20°C).....	61
Fig.IV.30. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton(pH=3, T=30°C).....	61
Fig.IV.31. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton(pH=3, T=40°C).....	62
Fig.IV.32. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, T=50°C).....	62

Fig.IV.33. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=10 mg/L).....	62
Fig.IV.34. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=30 mg/L).....	62
Fig.IV.35. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=50 mg/L).....	63
Fig.IV.36. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=70 mg/L).....	63
Fig.IV.37. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=100 mg/L).....	63
Fig.IV.38. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=20 °C).....	64
Fig.IV.39. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=30 °C).....	64
Fig.IV.40. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=40 °C).....	64
Fig.IV.41. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=50 °C).....	64
Fig. IV.42. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu de la viscosse(pH=3, T=20°C).....	65
Fig. IV.43. Représentation de la quantité d'acide adsorbé sur l'adsorbant issu du coton à un instant t en fonction de $t^{0.5}$ pour différentes concentrations (T=20°C, pH=3).....	66
Fig. IV.44. Représentation de la quantité d'acide adsorbé sur l'adsorbant issu du polyester à un instant t en fonction de $t^{0.5}$ pour différentes concentrations (T=20°C, pH=3).....	66
Fig.IV.45. Représentation de la quantité d'acide adsorbé sur l'adsorbant issu de la viscosse à un instant t en fonction de $t^{0.5}$ pour différentes concentrations (T=20°C, pH=3).....	67
Fig. IV.46. Isothermes d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif préparé à partir du coton à différentes températures.....	70
Fig. IV.47. Isothermes d'adsorption à différentes températures de l'acide clofibrique sur le charbon actif préparé à partir du polyester.....	71
Fig. IV.48. Isotherme d'adsorption à 20 °C de l'acide clofibrique sur le charbon actif préparé à partir de la viscosse.....	71

Liste des tableaux
Chapitre I
Synthèse bibliographique

Tableau I.1. Distribution de la taille des micropores d'une FCA (fibre de Carbone activé).....	6
Tableau I.2. Les différentes formes linéaire et non linéaire des modèles de Langmuir, Freundlich et d'Elovich.....	22
Tableau I.3. Concentrations en acide clofibrique de différentes eaux.....	23
Tableau I.4. Propriétés physico-chimiques importantes de l'acide clofibrique.....	24

Chapitre III
Caractérisation des adsorbants

Tableau III.1. Caractéristiques physiques des adsorbants préparés.....	38
Tableau III.2. pH_{pcz} des charbons actifs préparés à partir des trois tissus à différents taux d'activation.....	42

Chapitre IV
Résultats & discussion

Tableau IV.1. Quantité d'acide clofibrique adsorbé à l'équilibre par les charbons actifs issu à partir du coton et du polyester.....	48
Tableau IV.2. Quantité d'acide clofibrique adsorbé à l'équilibre par le charbon actif issu à partir de la viscose.....	49
Tableau IV.3. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du coton.....	56
Tableau IV.4. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du polyester.....	56
Tableau IV.5. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir de la viscose.....	57
Tableau IV.6. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du coton.....	58
Tableau IV.7. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du polyester.....	59
Tableau IV.8. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir de la viscose.....	59
Tableau IV.9. Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du coton.....	68
Tableau IV.10. Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du polyester.....	69
Tableau IV.11. Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir de la viscose.....	70
Tableau IV.12. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour le système acide clofibrique-charbon actif préparé à partir du coton.....	73
Tableau IV.13. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour le système acide clofibrique-charbon actif préparé à partir du polyester.....	74
Tableau IV.14. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour le système acide clofibrique-charbon actif préparé à partir de la viscose.....	75

SOMMAIRE

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I

Synthèse bibliographique

A/ Les Charbons Actifs et leurs caractérisations

I.1. introduction	3
I.2. Origine des charbons actifs	3
I.2.1. Charbon actif à base de tissu	3
I.2.1.1 charbons actifs d'origine végétale.....	3
I.2.1.2 charbons actifs d'origine synthétique	4
I.3. Procédés de fabrication du charbon actif	4
I.3.1. Activation des charbons	4
I.3.1.1. Carbonisation	4
I.3.1.2. Activation.....	5
I.3.2. Structure poreuse des fibres de carbone activées	5
I.4. Méthodes de caractérisation des charbons actifs.....	6
I.4.1. Méthodes physiques.....	6
I.4.1.1. Texture du charbon actif	6
I.4.1.2. Isothermes d'adsorption	6
I.4.1.3. Les boucles d'hystérèse	9
I.4.1.4. Surface spécifique (Analyse Brunauer- Emmett-Teller (BET)).....	10
I.4.1.5. Volume microporeux et taille des pores.....	11
I.4.1.6. Volume poreux total et volume mésoporeux	11
I.4.1.7. Surface externe et surface des micropores : méthode t-plot	11
I.4.1.8. La spectroscopie infra-rouge.....	13
I.4.2. méthodes chimiques.....	13
I.4.2.1. Détermination du pH charge point zéro	13
I.5. Préparation de charbons actifs à partir des tissus (fibre de carbone activé)	13

B/ L'adsorption

I.1. Adsorption.....	15
I.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	15
I.3. Types d'adsorption.....	15
I.3.1. Adsorption physique (ou physisorption).....	16
I.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	16
I.4. Facteurs influents sur l'adsorption.....	16
I.5. Principaux adsorbants industriels.....	16
I.6. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	17
I.6.1. Modèle réversible de pseudo premier ordre.....	17
I.6.2. Modèle de la cinétique de pseudo-seconde-ordre.....	17
I.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	17
I.7. Energie d'activation.....	18
I.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	18
I.9. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
I.9.1. Isothermes de type L.....	19
I.9.2. Isothermes de type H.....	20
I.9.3. Isothermes de type S.....	20
I.9.4. Isothermes de type C.....	20
I.10. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	20
I.10.1. Modèle de Freundlich.....	20
I.10.2. Modèle de Langmuir.....	21
I.10.3. Modèle d'Elovich.....	22

C/ Les polluants d'origine médicamenteuse

L'acide clofibrrique

I.1. Définition.....	23
I.2. Origin.....	23
I.3. Propriété physico-chimique de l'acide clofibrrique.....	24
I.4. Effet de l'acide clofibrrique sur l'homme.....	24
I.5. L'environnement et l'acide clofibrrique.....	24
I.6. Traitement des eaux contaminées par l'acide clofibrrique.....	24

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Préparation du charbon actif	26
II.2. Préparation des solutions	26
II.3. Analyse par spectrophotométrie UV/Visible	26
II.3.1. Méthode expérimentale de dosage.....	27
II.3.2. Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible.....	28
II.3.3. Mesure du pH des solutions préparées	28
II.4. Procédure expérimentale.....	29
II.5. Calcul des quantités adsorbées	29
II.6. Pourcentage d'adsorption	29
II.7. Détermination du pH charge point zero.....	29

Chapitre III

Caractérisation des charbons actifs

III.1. Détermination de la texture des charbons actifs par BET.....	31
III.1.1. Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K.....	31
III.1.2. Surface spécifique et volume poreux.....	32
III.1.3. Influence du taux d'activation sur la surface spécifique et le volume des pores des adsorbants réparés.....	38
III.3. Analyse par spectroscopie infra-rouge.....	39
III.3. Détermination du pH charge point zero.....	41

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Influence du taux d'activation sur la quantité de soluté adsorbé.....	43
IV.2. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption	44
IV.2.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat	44
IV.2.2. Influence de la concentration initiale en acide clofibrique	44
IV.2.3. Influence de la température sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé.....	44
IV.2.4. Influence du pH initial de la solution	50
IV.3. Cinétique d'adsorption	52
IV.3.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	52
IV.3.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	57
IV.3.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	65

IV.4. Isothermes d'adsorption	70
IV.5. Modélisation des isothermes	71
IV.6. Conclusion.....	75
Conclusion générale	76

Introduction générale

Depuis une décennie, on s'est rendu compte qu'il y avait dans l'eau en particulier et dans l'environnement en général une nouvelle catégorie de polluants : les médicaments pharmaceutiques à usage humain ou vétérinaire (antibiotiques, hormones, tranquillisants, antalgiques puissants, produits utilisés en chimiothérapie du cancer,...). Ces médicaments se retrouvent en quantités quantifiables dans les eaux de surfaces, les eaux souterraines et l'eau du robinet. Ces médicaments ingérés par des patients (humains ou animaux) sont ensuite excrétés et rejetés dans l'environnement.

Compte tenu de l'augmentation sans cesse de la consommation des médicaments, la présence de ces substances chimiques est de plus en plus fréquente et leur concentration ne cesse de croître dans le milieu environnemental. Actuellement, les effets de ces substances sur le long terme sont peu connus cependant, de nombreux chercheurs ont montré une relation étroite entre l'exposition aux concentrations dans l'environnement de quelques produits pharmaceutiques ou leur combinaison et leur impact sur l'homme, les micro-organismes ou les écosystèmes.

Selon des chercheurs Allemands, dans n'importe quel échantillon d'eau, on peut retrouver de 30 à 40 sortes de médicaments lorsque l'on prend soin de faire une analyse sérieuse. Plus inquiétant, ils ont trouvé dans l'eau du robinet, en différents endroits de Berlin, des concentrations d'acide clofibrique allant de 10 à 165 ppm [1].

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les charbons actifs, quelle que soient leurs origines, comme adsorbants pour éliminer les polluants contenus dans les eaux de rejets. Cependant, Le choix de l'adsorbant carboné est crucial dans le procédé car l'élimination d'un polluant spécifique dépend des propriétés physico-chimiques du couple adsorbant-adsorbat.

Cette étude présente un double objectif :

- La valorisation de déchets textiles en adsorbants ;
- L'élimination de l'acide clofibrique (composé pharmaceutique) en solution aqueuse par adsorption sur les adsorbants d'origine textile.

Ce mémoire comporte essentiellement quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique est scindé en en trois parties :

La première partie (A) traite des généralités sur charbons actifs en général et les charbons préparés à partir de textiles. Leur présentation, leurs modes de fabrication et leurs principales caractéristiques ont été rapportées.

La deuxième partie (B) est consacrée au phénomène de l'adsorption où nous avons présentés l'ensemble des paramètres ayant une influence sur l'efficacité d'adsorption, les modèles cinétiques utilisés et les isothermes d'adsorption.

La troisième partie (C) nous l'avons consacrée aux polluants d'origine pharmaceutique en général et à l'acide clofibrique en particulier. .

Dans le second chapitre sont décrits les protocoles expérimentaux de synthèse des adsorbants à partir des précurseurs choisis c'est-à-dire le coton, la viscose et le polyester et le mode de préparation des solutions ainsi que les appareils et dispositifs utilisés pour les différentes analyses.

Introduction générale

Le chapitre III, intitulé « Caractérisation des charbons actifs », les matériaux adsorbants préparés à partir du coton, du polyester et de la viscose activés avec H_3PO_4 ont été caractérisés par TFIR, BET et la mesure du pH point de charge zéro.

Dans le dernier chapitre (IV), assez volumineux, nous avons présenté l'étude concernant l'efficacité des charbons actifs préparés à partir des trois tissus vis-à-vis de l'adsorption de molécule d'acide clofibrigue en solution aqueuse. La cinétique et les isothermes d'adsorption ont été étudiées.

Le manuscrit se termine par une conclusion et quelques perspectives prometteuses.

A/ Les Charbons Actifs et leurs caractérisations

I.1. Introduction

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité [2]. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau [3], la décoloration des sucres [4], la récupération de solvants volatiles [5], la fixation de colorants et le traitement des gaz [6-7].

I.2. Origine des charbons actifs

La recherche bibliographique révèle un nombre impressionnant de précurseurs. L'utilisation de ces sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [8]. Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles (coton) ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile, polyacrylamide, polyacrylamine, fibres phénoliques...) [9,10].

I.2.1. Charbon actif à base de tissu

Les tissus de carbones activés constituent une présentation originale des charbons actifs, comparés aux formes plus classiques, en poudre ou en extrudés. Les tissus possèdent les caractéristiques habituelles de tous les charbons actifs en terme de texture et offrent en plus, des propriétés facilitant leur utilisation, notamment en réduisant les pertes de charge.

I.2.1.1 charbons actifs d'origine végétale

a/Cotton

La fibre de coton est la fibre la plus simple. Elle est constituée de cellulose quasi pure. L'usage du coton est très ancien, des restes de tissus de coton ont été retrouvés en Inde datant environ de 3000 ans av. J.C.

La cellulose (figure I.1), composant principal des parois cellulaires végétales, est une structure polymérique linéaire facilement accessible, composée de résidus glucosidiques (entre 300 et 3000 unités), liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4). Différentes études ont permis de mettre en évidence que la cellulose constituait un bon précurseur de FCA, car facilement extractible de produits forestiers et agricoles.

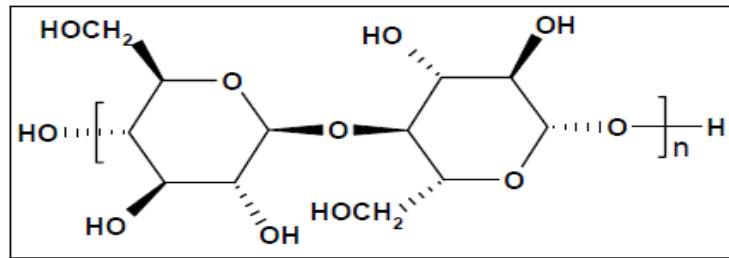


Fig.I.1. La cellulose [11].

b/viscose

Inventée en 1884 dans l'Isère par le comte Hilaire de Chardonnet, la viscose appelée encore "soie artificielle", fabriquée à partir de la pâte de bois, connaît un développement important jusque vers 1950. Ensuite, elle sera concurrencée par les textiles synthétiques [12].

La viscose est obtenue en dissolvant la cellulose (issue principalement du bois) dans de la soude caustique en présence de sulfure de carbone, puis en extrudant cette solution dans une filière immergée dans un bain d'acide sulfurique et de sulfate de soude qui la fait coaguler ; on parle alors de « cellulose régénérée » (figure I.2).

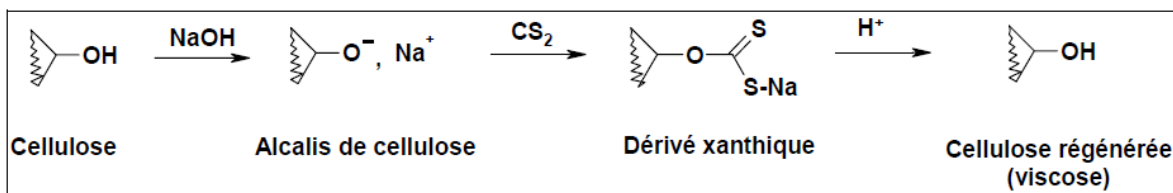


Fig.I.2. Schéma de synthèse de la viscose [11].

I.2.1.2 charbons actifs d'origine synthétique

a/Polyester

La fibre de polyester est la fibre textile la plus fabriquée au monde. C'est une fibre synthétique obtenue par réaction chimique. La fibre de polyester ne possède pas de bonnes propriétés thermiques, son point de fusion étant de 150°C.

I.3. Procédés de fabrication du charbon actif

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 [11]. La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations.

I.3.1. Activation des charbons

I.3.1.1. Carbonisation

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 800 et 1000°C et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande

Synthèse bibliographique

pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. 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 développée durant le processus d'activation [13].

I.3.1.2. Activation

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire qui constitue la troisième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores.

L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique [14,15]. C'est une opération qui est réalisée soit par voie physique ou par voie chimique

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. Elle consiste en une oxydation thermique (750 à 1000 °C) en présence de vapeur d'eau, de CO_2 , ou encore d'un mélange de ces gaz [16]. Lautrette [11] a étudié l'influence du gaz oxydant sur la structure poreuse de la FCA. Elle a constaté que l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 800 °C sous atmosphère inerte. Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer de la fibre toute trace d'agent chimique restant. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. Le traitement des précurseurs par cet agent activant améliore le développement de la structure poreuse.

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. De plus, les charbons actifs de tissus (FCA) obtenues par ce procédé sont plus résistantes et avec une porosité mieux développée. En effet, avec l'acide phosphorique, la microporosité de la fibre sera prédominante, surtout pour de fortes concentrations en agent activant [11].

I.3.2. 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 (Figure I.3) [17].

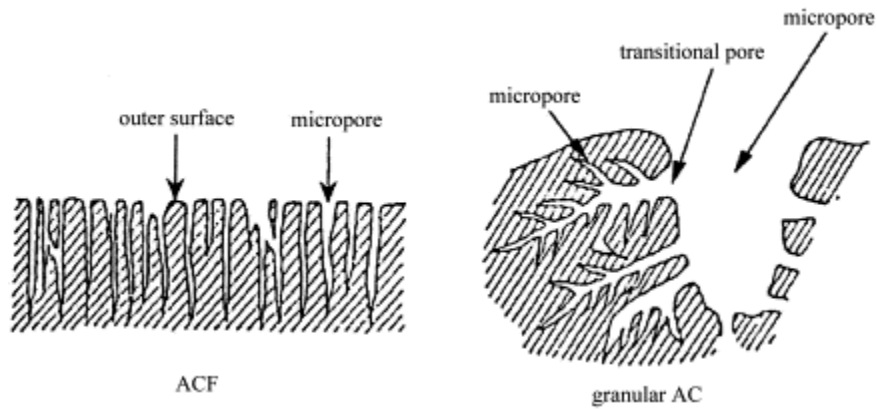


Fig. I.3. Structure schématique des pores de la Fibre de Carbone Activé (FCA) et du Charbon Actif en Grains (CAG) [18].

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 [17]. Au niveau de la FCA, qui comporte essentiellement des micropores, on peut distinguer trois sous-catégories de pores [19,20].

Tableau I.1 Distribution de la taille des micropores d'une FCA.

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

La surface spécifique dépend directement de la porosité (tableau I.1): plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante [21].

I.4.Méthodes de caractérisation des charbons actifs

De par ses origines variées et ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées. Une synthèse non exhaustive a été présentée ci-après.

I.4.1. Méthodes physiques

I.4.1.1. 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 [22].

I.4.1.2. Isothermes d'adsorption

Pour connaître la quantité de gaz adsorbé à la surface d'un solide, le plus simple est de mesurer soit la quantité d'adsorbant qui disparaît de la phase gazeuse (méthode volumétrique), soit l'accroissement de la masse de l'adsorbant (méthode gravimétrique). Pour un couple adsorbant-adsorbant donné, cette quantité dépend de la température et de la pression, et on représente des isothermes d'adsorption en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la pression à température constante. Afin de caractériser un solide dans l'absolu, on définit la quantité adsorbée rapportée à l'unité de masse du solide [23].

Synthèse bibliographique

Des interactions peuvent conduire à la formation de plusieurs couches adsorbées (adsorption en multicouche). Elles se manifestent d'autant plus que l'adsorbat se trouve dans des conditions de température et de pression proches des conditions de sa condensation (condensation capillaire). La Figure I.4 illustre ce phénomène.

On justifie ainsi une certaine normalisation des isothermes en portant en abscisse la pression relative P/P_0 , rapport entre la pression d'adsorption (pression partielle) et la pression saturante de condensation de l'adsorbat. Ces isothermes de formes beaucoup plus complexes que celle de Langmuir, a amené Brunauer, Deming, Deming et Teller[24] à les classer arbitrairement en cinq types principaux représentés sur la Figure I.5.

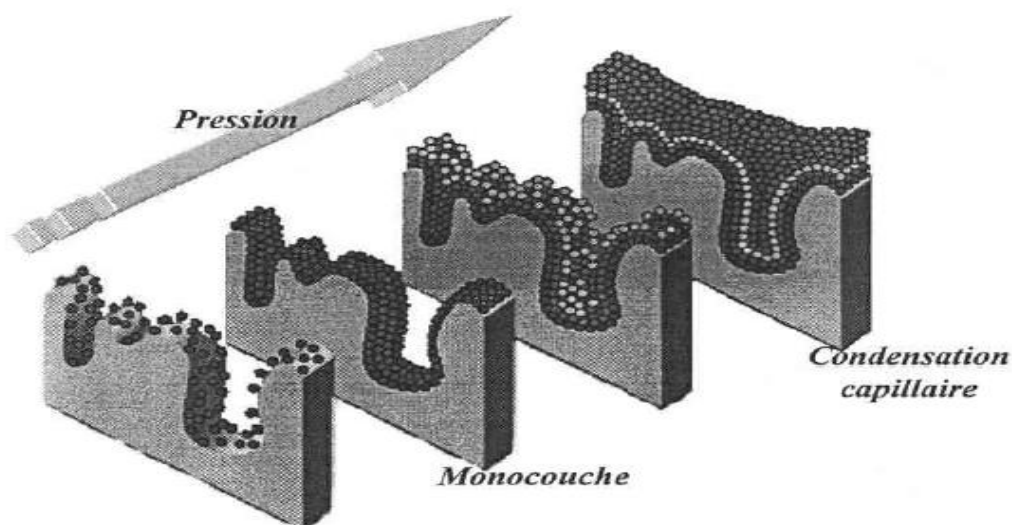


Fig.I.4. Evolution de la quantité adsorbée dans un milieu poreux en fonction de la pression de l'adsorbat.

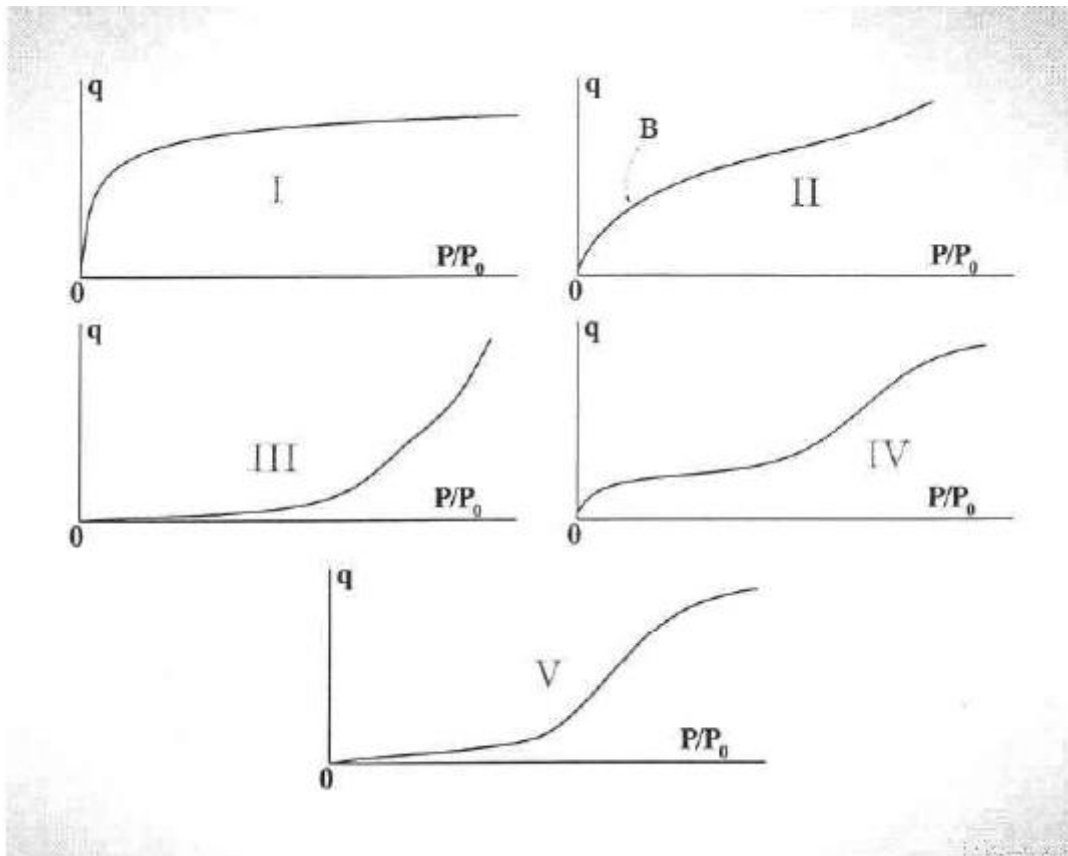


Fig.1.5. Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide.

- L'isotherme de type I s'apparente à l'isotherme de Langmuir et représente l'adsorption sur un solide dont la surface est principalement de type microporeuse. L'augmentation du potentiel d'interaction (adsorbat-adsorbant) s'effectue dans les micropores de dimensions moléculaires. La diminution de la largeur des micropores entraîne d'une part, l'augmentation de l'énergie d'adsorption et un décalage de la concavité de l'isotherme vers les basses pressions relatives. 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.
- L'isotherme de type II indique la formation d'une couche adsorbée dont l'épaisseur augmente progressivement avec la pression relative. Lorsque la pression d'équilibre est égale à la pression de vapeur saturante la couche adsorbée est à l'état liquide. Si le coude de l'isotherme est pointu, la prise en masse au point B est souvent considérée comme la formation de la monocouche ; après ce point on considère le début de la couche multimoléculaire. Ce type d'isotherme est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux.
- L'isotherme de type III est convexe à l'axe P/P_0 sur toute l'échelle et donc ne présente pas de point B. Ce profil indique de faibles interactions adsorbat-adsorbant.
- Les isothermes de type IV et V présentent une altération de la forme typique des isothermes de types II et III à des pressions relatives intermédiaires.

- Un dernier type particulier d'isotherme est celui des isothermes à marches, classé parfois comme type VI. Elle est peu rencontrée et associée à une adsorption couche par couche sur une surface extrêmement uniforme.

I.4.1.3. Les boucles d'hystérèse

Les boucles d'hystérèse, apparaissant dans la région d'adsorption en multicouche des isothermes de physisorption, sont généralement associées au phénomène de condensation capillaire. La plupart des adsorbants mésoporeux donnent des boucles d'hystérèse spécifiques et reproductibles. D'un point de vue thermodynamique, ce phénomène implique l'existence d'états métastables (c'est-à-dire ne satisfaisant pas une réversibilité thermodynamique).

Différentes formes de boucles ont été reportées dans la littérature, mais les principaux types sont représentés sur la Figure I.6. Les profils caractéristiques de ces boucles sont associés à des structures de pores bien définies. Aussi, les boucles de type H_1 correspondent à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités et dont la section, circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube. Elles sont fréquemment rencontrées dans les adsorbants présentant une distribution étroite de pores uniformes.

Le type H_2 est associé à des structures de pores très complexes pouvant être décrites comme un réseau interconnecté de pores ayant une forme et une taille différente.

Le type H_3 est essentiellement lié aux pores dits en fente, c'est-à-dire ceux qui sont constitués par la superposition des plaquettes cristallines parallèlement entre elles mais séparées par de très petites particules ou par des défauts d'empilement.

L'hystérèse de type H_4 est également observée dans les matériaux ayant des pores en fente, comme dans les charbons actifs. Mais dans ce cas, la distribution en taille des pores est principalement dans la gamme microporeuse.

Comme dans toute classification, il existe d'autres formes d'hystérèse qu'il est difficile de ranger dans l'une des quatre catégories précitées. Des études systématiques sur les hystérèses d'adsorption ont été menées durant de nombreuses années par Everett et al. [25] et ont révélé que le phénomène est dépendant de la température.

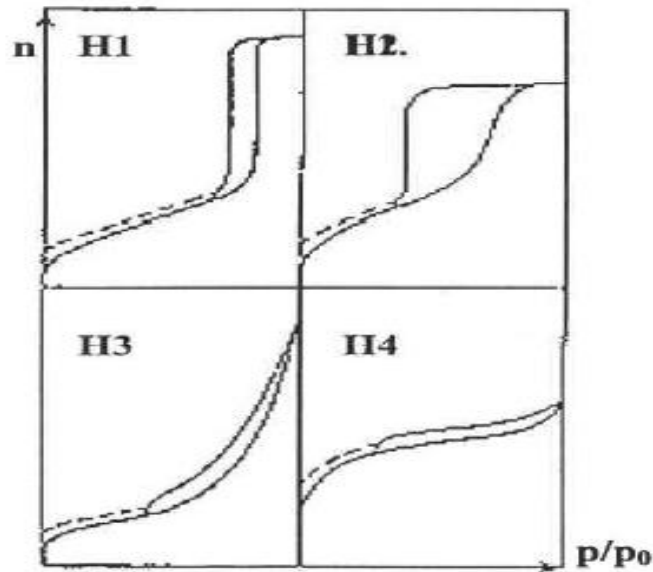


Fig.1.6. Classification IUPAC des boucles d'hystérèse. [26]

I.4.1.4. Surface spécifique (Analyse Brunauer- Emmett-Teller (BET))

La technique de Brunauer, Emmet et Teller (méthode BET (1938)) [27] est très connue et largement utilisée pour la caractérisation textural des matériaux catalytiques, des adsorbants, etc. Il s'agit de l'adsorption physique de gaz à une température proche de leur température de condensation, ce qui permet d'obtenir une information sur la surface spécifique du matériau. L'équation classique est la suivante :

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (I.1)$$

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

P₀ est la pression de vapeur du gaz à la température d'adsorption ;

V_m 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_{ads} est le volume de gaz adsorbé à la pression P.

Si on a les données qui correspondent à la formation initiale de la monocouche, la courbe donnant P/V_{ads}(P-P₀) en fonction de P/P₀ est une droite (dans l'intervalle 0 et 0.35). La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer C et V_m. Lorsque le volume de la monocouche est connu, la surface spécifique est donnée par l'équation qui suit :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (I.2)$$

Où N est le nombre d'Avogadro,

V_M est le volume molaire (22.4L/mol dans les conditions TPN),

V_m est le volume de gaz adsorbé quand la monocouche est atteinte,

σ est la surface occupée par une molécule d'azote soit 0.162 nm².

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. [28]

I.4.1.5. 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 :

$$V = V_0 * \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta * E_0} \right)^n \right] \quad (I.3)$$

Avec

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

V: Volume rempli à P/P₀(mmol/g)

E_0 : Energie d'adsorption caractéristique pour un gaz standard

β : 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} .

$$V = V_0 * \exp \left[\left(\frac{RT * \log \frac{p_0}{p}}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (I.4)$$

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 :

$$\log(V) = \log(V_0) + M * \log^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (I.5)$$

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 [11].

I.4.1.6. Volume poreux total et volume mésoporeux

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitsch correspond à la quantité d'adsorbat adsorbé à saturation en supposant que l'adsorbat 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. [28]

I.4.1.7. 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 I.7(a)). Connaissant le volume de gaz adsorbé (V_{ads}) à P/P₀ et le volume nécessaire pour

Synthèse bibliographique

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 :

$$t = (V_{ads}/V_m)e \quad (I.6)$$

Avec

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

M : la masse moléculaire ;

P : la masse volumique de l'adsorbat liquide ;

σ : l'aire occupée par une molécule d'adsorbat ;

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 :

$$t = 3.54 \left[\frac{5}{-\ln p/p_0} \right]^{1/3} \quad (I.7)$$

Formule de Harkins-Jura :

$$t = \left[\frac{13.99}{(0.034 - \log(p/p_0))} \right]^{1/2} \quad (I.8)$$

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 I.7 (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_{BET}) et la surface externe permet de connaître la valeur de la surface microporeuse du solide. Le troisième cas de figure (figure I.7 (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 200Å. 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. [28]

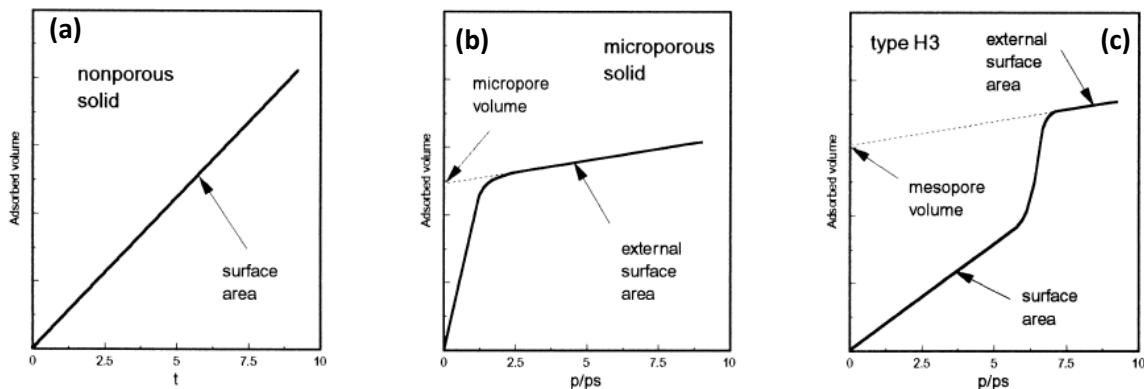


Fig.I.7. Différentes formes de la t -plot les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides.

I.4.1.8. La spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est la méthode la plus utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organique ; c'est une méthode d'analyse basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. [29]

I.4.2. méthodes chimiques

I.4.2.1. Détermination du pH charge point zéro

Le pH point de charge nulle (pH_{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 [30].

1.5. 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 engrains. Certains chercheurs ont démontré leur efficacité dans un milieu aqueux pour l'élimination de composés organiques et inorganiques. En effet, de la rayonne ou viscose a été utilisée en tant que précurseur de charbon actif par Babic et al. [31] 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 NH_4Cl et 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. [32] se sont intéressés à l'adsorption des benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) et 4,6-dimethyldibenzothiophene(DMDBT) sur des charbons actifs préparés à partir de tissus fonctionnalisés par HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 , HCl et NaOH . Leurs résultats ont montré que l'adsorption de ces composés thiophéniques dépend des fonctions de surface des FCA.

Metivier-Pignon et al. [33] ont évalué la capacité d'adsorption de charbons actifs issus de tissus vis-à-vis de 22 colorants. Les isothermes déterminées et l'étude cinétique ont indiqué que le comportement de l'adsorbant dépend de la nature de l'adsorbat à éliminer.

Ramos et al.[34] ont utilisé des charbons actifs préparés à partir d'un tissu cellulosique activé chimiquement avec différents agents d'imprégnation (acide phosphorique, acide borique, citrate d'ammonium, dihydrogénophosphate de sodium, dihydrogéné phosphate de potassium, phosphate disodique et phosphate trisodique). Il a été constaté que les FCAs imprégnés avec les dérivés de l'acide phosphorique présentent la plus grande surface spécifique, que tous les FCA étaient électriquement conducteur et que leur résistivité dépend de la nature de l'agent d'activation.

Ayranci et Dumain [35] ont investigué l'adsorption du phénol, de l'hydroquinone, du *m*-crésol, du *p*-crésol et du *p*-nitrophénol sur un charbon actif de tissus (fibre). Leurs résultats ont montré que l'adsorption de ces composés dépend de la charge de la surface du charbon préparé et de la forme de l'adsorbat (ionique ou moléculaire).

Synthèse bibliographique

Rangel-Mendez et Streat [36] ont utilisé la fibre de polyacrylonitrile oxydée par l'acide nitrique, l'ozone et par oxydation électrochimique pour préparer des charbons actifs destinés à l'adsorption du cadmium. D'après leurs résultats, il a été constaté que la surface spécifique a diminué après l'oxydation et que la capacité d'adsorption du cadmium est par un facteur 3.5 comparée au FCA commercial.

Le Pape [21] a étudié les capacités de décontamination microbiologique de FCA en essayant de comprendre les mécanismes mis en jeu et a étudié les potentialités d'application de ces propriétés dans le traitement antimicrobien de l'air. Elle a tout d'abord testé les capacités germicides de FCA imprégnées ou non de métaux ou d'autres composés chimiques. Les résultats montrent que les FCA imprégnées d'argent (FCA(Ag)) présentent de bonnes propriétés antimicrobiennes vis-à-vis d'un large spectre de microorganismes, procaryotes et eucaryotes.

L'adsorption et l'électrosorption des ions de cuivre (Cu^{2+}) dans les eaux usées ont été étudiées avec les électrodes à base de charbons actifs de tissus (FCA) par Huang et Su [37]. Ces FCAs ont été préparés à partir de polyacrylonitrile modifié par l'acide nitrique et imprégné avec une solution de chitosan. Les résultats expérimentaux ont prouvé que l'électrosorption augmente la capacité d'adsorption du cuivre.

Les effets de la présence de composés aromatiques en temps réel du carburant diesel sur l'adsorption des espèces de soufre sur le tissu de carbone activé (ACC) et ses formes oxydées (ACC- HNO_3 et ACC- HCl) a été rapportée par Fallah et al.[38].

D'autres travaux ont été rapportés dans la littérature. Parmi ces travaux, nous pouvons citer :

Dumana et Ayranci [39] ont quant à eux étudié l'adsorption des cations métalliques, Cr (III), Co (II) et Ni (II), à la fois sur la FCA et la FCA modifiée avec des éthers. Brasquet et Le Cloirec [40] ont publié un travail concernant l'étude des effets de la surface du charbon activé issu d'un tissu sur l'adsorption de composés organiques en solutions aqueuses. Álvarez-Merino et al. [41] ont étudié l'adsorption de Zn (II) en solution aqueuse dans des conditions statiques sur les charbons actifs commerciaux en grains et le tissu. Faur-Brasquet et al. [42] ont eux aussi utilisé un tissu de carbone activé pour étudier la compétition d'adsorption entre les ions métalliques (Cu^{2+} , Pb^{2+}) et les matières organiques (acide benzoïque) pour l'occupation des sites d'adsorption de l'adsorbant.

B/ L'adsorption

I.1. Adsorption

L'adsorption à l'interface solution-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface du solide. Ce phénomène se traduit en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera alors du couple (adsorbat/adsorbant) [43,44].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement, particulièrement quand la charge moléculaire est importante et la polarité est faible. Elle est toujours accompagnée par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. [45]

I.2. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution vers la surface externe des particules.
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est présenté dans la figure

I.1

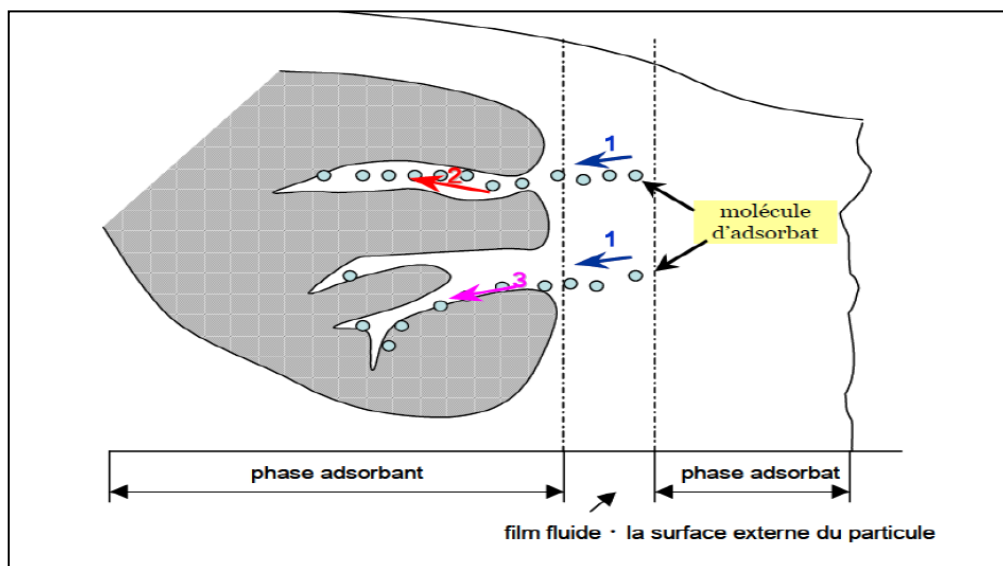


Fig.I.8. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide : 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface. [46]

I.3. Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons formées, on peut distinguer deux types d'adsorption: l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et les molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques [47]. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale.

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [48] et elle n'entraîne pas la modification des molécules adsorbées. Ce phénomène spontané est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [49.50] (processus exothermique).

I.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant ce qui a pour effet de produire une modification des molécules adsorbées [51].

L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées est favorisée par des températures élevées et elle est très spécifique. La fixation du soluté sur les sites d'adsorption est irréversible [52].

Si l'adsorption physique peut se produire aussi bien en monocouche qu'en multicouches, l'adsorption chimique quant à elle est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de la formation de couches multimoléculaires.

I.4. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés du support et du substrat, sont susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption et notamment sur la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [53]. Il s'agit des paramètres suivants :

- **les caractéristiques de l'adsorbant :**
 - Volume poreux ;
 - Surface spécifique ;
 - La nature des groupements fonctionnels de surface. [54]
- **les caractéristiques de l'adsorbat :**
 - Polarité ;
 - Solubilité ;
 - Poids et saturation moléculaire...
- **les conditions opératoires :**
 - La température ;
 - Le pH de la solution ;
 - La vitesse d'agitation ;
 - Le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
 - Les forces ioniques ;
 - La concentration en adsorbat et en adsorbant. [55]

I.5. Principaux adsorbants industriels

Les principaux adsorbants industriels sont [56]:

- Argiles et terre décolorantes ;
- Gels de silice ;

- Zéolithes, (tamis moléculaires) ;
- Charbon actif, à base de bois ou de noix de coco ;
- Adsorbants synthétiques (résines, macromolécules).

I.6. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse d'adsorption, de calculer les coefficients de transfert de matière et de diffusion.

I.6.1. Modèle réversible de pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_{eq}) et la quantité adsorbée (q_t) à cet instant et que l'adsorption est réversible [57].

Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.9)$$

Où :

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

q_t : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

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

L'intégration de l'équation (I.9) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (I.10)$$

I.6.2. Modèle de la cinétique de pseudo-seconde-ordre

Le modèle du pseudo seconde ordre suggère l'existence d'une chimisorption, il est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Il est représenté par la formule suivante [58] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.11)$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (I.11) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.12)$$

I.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire :

Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (I.13)$$

où:

k_d : la 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 $t^{1/2}$ [59].

I.7. Energie d'activation

L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle cinétique

Afin d'évaluer l'énergie d'activation du processus d'adsorption (E_a), l'équation d'Arrhénius est ci-dessous est utilisée [60].

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (I.14)$$

Où

k : Constante de vitesse ;

A : Facteur de fréquence ;

E_a : Energie d'activation (kJ/mol) ;

R : Constante des gaz parfait (8.314 J/mol K) ;

T : Température absolue (K).

I.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

La constante d'équilibre de l'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif est calculée par le rapport suivant [61] :

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (I.15)$$

Avec :

C_0 : concentration initiale (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

Cette constante K_c est reliée à l'enthalpie libre de la réaction (ΔG°) et donc à l'enthalpie ΔH° (kJ/mole) et l'entropie ΔS° (J/mole K) standard d'adsorption,

Soit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_c) \quad (I.16)$$

T : température absolue (K).

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH°) est donnée par la relation de Van Thoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (I.17)$$

I.9. Classification des isothermes d'adsorption

La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles ont été classées par Giles et col. en quatre types principaux **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) (Fig.I.9).

Synthèse bibliographique

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [62]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption

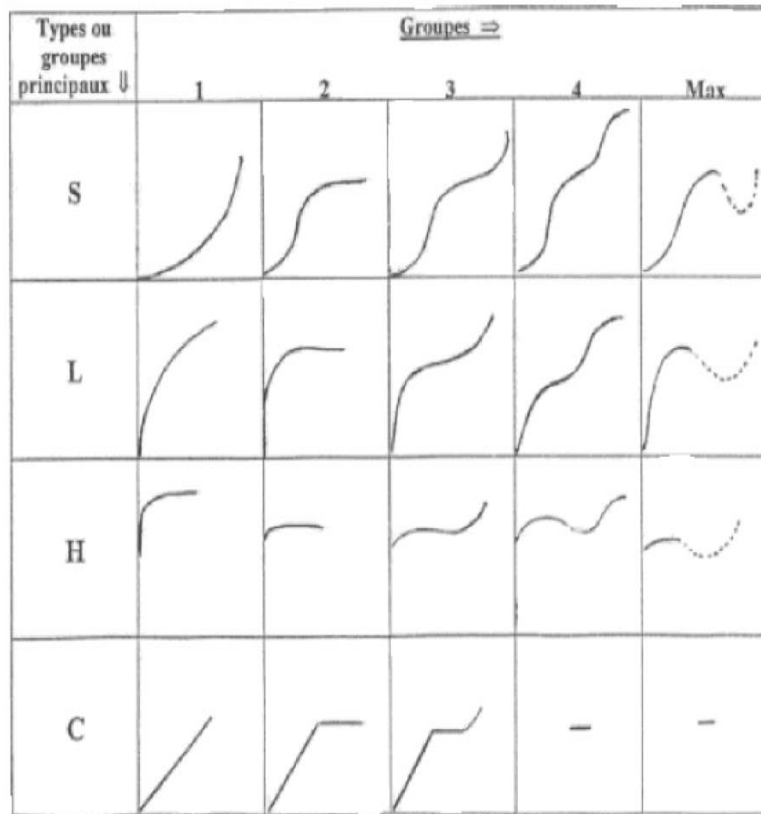


Fig.1.9. Représentation des différentes isothermes d'adsorption (Giles et al, 1960). [62]

I.9.1. Isothermes de type L

Modèle de Langmuir « standard ». Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat ; le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. Décrivant ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation de l'adsorbant. Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich [63,64].

I.9.2. Isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas s'obtient lorsque il y'a chimisorption du soluté [63,64].

I.9.3. Isothermes de type S

Elles présentent un point d'inflexion et elles s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement [63,64].

I.9.4. 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 [63,64]

I.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à déterminer le modèle décrivant de manière parfaite le processus d'adsorption.

Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractéristiques de la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre [65,66]. Cependant, d'autres modèles pouvant être testés existent.

I.10.1. Modèle de Freundlich

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne. Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple charbon/polluant. Il s'agit d'une équation, souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (I.18)$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

K_f : capacité d'adsorption ;

n : intensité d'adsorption.

D'après R.E Treybal [67] Si :

- n compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n compris entre 1 et 2, l'adsorption moyennement difficile ;
- n inférieur à 1, l'adsorption est plus faible

Les coefficient K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (I.19)$$

Synthèse bibliographique

Le graphe décrivant $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite de pente n , dont l'ordonnée à l'origine est $\log K_f$.

I.10.2. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes la plus utilisée parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations.

L'isotherme de Langmuir s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées [68].

Cette isotherme repose sur les hypothèses suivantes :

- tous les sites actifs sont identiques ;
- adsorption en monocouche ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface,

$$\frac{q_e}{q_m} = \Theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.20)$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)

Θ : taux de recouvrement

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

L'équation (I.20) peut être linéarisée de différentes manières tableau (I.2).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une grandeur sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L est défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.21)$$

Valeur de R_L donne une indication sur le type d'adsorption [69]

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 0$	défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K_L q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Ces deux données permettent la détermination de deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K .

Synthèse bibliographique

I.10.3. Modèle d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption :

Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches ; l'équilibre, nous arrivons à :

$$\frac{q_e}{q_t} = K_E C_E \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (I.22)$$

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_{\max} : quantité maximale d'adsorption (mg/g)

K_E : constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L/mg)

La linéarisation de cette équation est un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln K_E q_{\max} - \frac{q_e}{q_{\max}} \quad (I.23)$$

Tableau (I.2) : Différentes formes linéaires et non linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich.

isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	tracé
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$\text{Log } q_e = f(C_e)$
Langmuir(F1)		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir(F2)		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir(F3)	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = -\frac{q_e}{K_L C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir(F4)		$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir(F5)		$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E C_e \exp - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln\left(\frac{q_e}{q_m}\right) = \ln(K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = f(q_e)$

C/ Les polluants d'origine médicamenteuse

L'acide clofibrique

Les substances pharmaceutiques sont produites et consommées en très grande quantité dans le monde. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des différents milieux de notre environnement par un large spectre de molécules. Certaines d'entre elles sont persistantes et leur accumulation les rend toxiques aussi bien pour l'homme que pour tous les êtres vivants [70].

Cette étude a pour objectif d'éliminer l'acide chlofibrique en solution aqueuse par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de tissus. Nous consacrerons donc la suite de ce chapitre à l'acide chlofibrique.

I.1. Définition

L'acide clofibrique est un principe actif hypolipémiant : un métabolite du clofibrate Etofibrate, Etofyllinclofibrate qui sont des drogues. Il permet la diminution le taux de lipides dans le sang et agit contre l'excès de cholestérol [71]. L'acide Clofibrique a été étudié en raison de son utilisation répandue.

I.2. Origine

Le composé le plus souvent voire systématiquement retrouvé dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées (STP) est l'acide clofibrique. Il est administré à des doses assez élevées, de l'ordre du gramme par jour.

Il a été détecté dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées STP aux États-Unis dans les années 1970[72]. Dans sa revue, Heberer (2002) [73] indique que sa présence apparaît invariablement dans toutes les eaux, aussi bien les eaux de boisson que les eaux souterraines et l'eau de mer (Tableau I.3).

Aujourd'hui, ce métabolite est considéré comme l'un des résidus de médicaments les plus persistants avec une persistance dans l'environnement estimée à 21 ans.

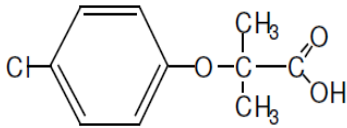
Tableau I.3. Concentrations en acide clofibrique de différentes eaux [74]

eaux	Concentration de l'acide clofibriques($\mu\text{g/L}$)
les eaux usées	1,6 à 5,0
les eaux de surface	0,55 à 103,00
les eaux souterraines	400
l'eau de mer	0,28 à 1,35
l'eau de l'estuaire	18
l'eau du robinet	270

I.4. Propriétés physico-chimiques de l'acide clofibrique

Les propriétés physico-chimiques de l'acide clofibrique sont rassemblées dans le Tableau I.4 suivant :

Tableau I.4. Propriétés physico-chimiques de l'acide clofibrique [75]

Nom	Acide clofibrique ou acide 2-(4-chlorophénoxy)-2-méthylpropanoïque
Structure	
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	227
Masse Molaire (g/mol)	214,65
Formule chimique	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$
pK_a	3.6
Solubilité (mg/L) à 25°C	583

I.3. Effet de l'acide clofibrique sur l'homme

Le traitement avec ces drogues 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 des douleurs musculaires. Des maladies peuvent surgir en suivant un long traitement avec des régulateurs de lipide du sang [75]. Le principal effet secondaire connu chez l'homme est l'apparition de rhabdomyolyse mais nous n'avons aucune donnée sur les animaux aux concentrations environnementales.

I.4. L'environnement et l'acide clofibrique

L'acide clofibrique diminue le taux de Testostérone et dérégule les défenses anti-oxydantes des poissons, d'après Mimeault et al. [76]. l'acide clofibrique est très toxiques pour les bactéries.

I.6. Traitement des eaux contaminées par l'acide clofibrique

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

Mestre et al. [74] 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 par K_2CO_3 et

Synthèse bibliographique

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 isothermes d'adsorption de l'acide clofibrique sur les charbons actifs étudiés à 30 ° C et pour de pH 3.6 sont de type S.

Liu et al [77] ont utilisé dans leur étude la paille provenant de la récolte de riz pour enlever l'acide clofibrique. L'adsorption de l'acide clofibrique suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'adsorption de l'acide clofibrique est de nature physique (plus efficace à basse température) et bien décrite par le modèle de Freundlich.

References bibliographiques

- [1] Montague P. (1998), *Rachels Environment and Health Weekly*, *Chemosphere*, 36 (2) 357-393.
- [2] Avom J. (1982), *Préparation et Etude Physicochimique de Charbons de Rafles de Régimes de Palmes*, Thèse de Doctorat de 3ème Cycle, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé-Cameroun.
- [3] Zarrouki M. (1990), *Etude de l'Adsorption dans un Système Liquide-Solide: Solution d'Ion Dicyanoaurate-Charbon Actif*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne -France.
- [4] Lee W.H., Reucroft P.J. (1999), *Vapor Adsorption on Coal-and Wood-Based Chemically Activated Carbons (II) Adsorption of Organic Vapors*, *Carbon*, 37 (1) 15 – 20.
- [5] Lee W.H., Reucroft P.J. (1999), *Vapor Adsorption on Coal-and Wood-Based Chemically Activated Carbons (III) NH₃ and H₂S - Adsorption in the Low Relative Pressure Range*, *Carbon*, 37, (1), 21 - 26.
- [6] Namasivayam C., Kadirvelu K. (1999), *Uptake of Mercury (II) from Wastewater by Activated Carbon from an Unwanted Agricultural Solid By-Product: Coir-Pith*, *Carbon*, 37 (1) 79 - 84.
- [7] Houas A., Bakir I., Ksibi M. et Elaloui E. (1999), *Etude de l'Elimination du Bleu de Méthylène dans l'Eau par le Charbon Actif Commercial CECA 40*, *Journal de Chimie-Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96(3), 479 - 486.
- [8] Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jimenez Maleon, M.C.M., Cheick Fall. (2003), *Activated Carbon from Sewage Sludges*, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4,21-25, Grenade - Espagne.
- [9] Baudu M., LeCloirec P., Martin G. (1989). *Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif de composés organiques en solution aqueuse*, *Chemical Engineering Journal*, 41, 81-89.
- [10] Brasquet C., Oussy J., Subrenat E., LeCloirec P. (1996), *Adsorption and selectivity of activated carbon fibers application to organics*, *Environmental Technology*, 17, 1245-1252.
- [11] Mosiniak M. et Prat R. (2005), *Les textiles d'origine végétale*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie -France.
- [12] Lautrette S. (2004), *Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléoside*, Thèse, université de Limoges -France.
- [13] AYRAL C. (2009), *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, Thèse, l'Institut National Polytechnique de Toulouse -France.
- [14] Slasli A.M., Jorge M., Stoeckli H.F., Seaton N.A. (2004), *Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content*, *Carbon* 42, 1947 –1952.
- [15] Stoeckli H.F. (1990), *Microporous carbons and their characterization. The present state of the art*, *Carbon*, 28 (1), 1-6.
- [16] Al Mardini F. 2008, *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles*, thèse, université de Poitiers - France.

- [17] Li L. Quinlivan P. A., Knappe D. R. U. (2002), Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40, 2085-2100.
- [18] Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., (2002), Catalytic fibers and cloths, *Applied Catalysis A: General*, 231, 1-16.
- [19] CHERET, D. (1996) Elaboration et caractérisation d'un tissu de carbone activé. Thèse de Doctorat en Sciences Appliquées, Mulhouse -France.
- [20] RYU, Y.-K., KIM, K.-L. et LEE, C.-H. (2000) Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry*. 39, 2510-2518.
- [21] Le Pape H. (2003), «Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active », thèse de l'Université de Limoges -France.
- [22] Dubinin M.M. (1955), Surface and porosity of adsorbents, *Usp.Khim*, 24, 3.
- [23] Cossarutto L. (2000), équilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbon actifs, Thèse de l'Université de METZ -France.
- [24] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. (1940), Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- [25] Everett D.H. (1967), *The Solid-Gas Interface*, Edward Arnold, London.
- [26] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. (1985), REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-609.
- [27] Brunauer S., Emmett C., Teller E.J., (1938), Adsorption of Gases in Multimolecular Layer, *Journal of the American Chemical Society*, 60(260), 309-319.
- [28] Muzattiz, B. (2010) 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, université de Toulouse -France.
- [29] Dulman V., Man S.M.C. (2009), Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1457-1464.
- [30] REFFAS, A. (2010) 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.
- [31] Babic' B.M., Milonjic' S.K., Polovina M.J., Cupic' S., Kaludjerovic B.V. (2002), Adsorption of zinc, cadmium and mercury Ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth. *Carbon*, 40, 1109-1115.
- [32] Fallah R.N., Azizian S. (2012), Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths, *Fuel Processing Technology*, 93, 45-52.
- [33] Metivier-Pignon H., Faur C., Le Cloirec P. (2007), Adsorption of dyes onto activated carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms, *Chemosphere*, 66, 887-893.

- [34] Ramos M.E., Bonelli P.R., Blacher S., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M., Cukierman A.L. (2011), Effect of the activating agent on physico-chemical and electrical properties of activated carbon cloths developed from a novel cellulosic precursor, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 378, 87–93.
- [35] Duman O., Ayranci E (2005), Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, *Journal of Hazardous Materials*, B124, 125–132.
- [36] Rangel-Mendez J.R., Streat M. (2002), Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: Influence of surface oxidation and solution pH, *Water Research*, 36, 1244–1252.
- [37] Huang C., Su Y.J. (2010), Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 477–483.
- [38] Fallah R.N., Azizian S., Reggers G., Carleer R., Schreurs S., Ahennach J., Meynen V., Yperman J. (2014), Effect of aromatics on the adsorption of thiophenic sulfur compounds from model diesel fuel by activated carbon cloth, *Fuel Processing Technology*, 119, 278–285.
- [39] Duman O., Ayranci E. (2010), Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 231–238.
- [40] Brasquet C., Le Cloirec P. (1999), Effects of activated carbon cloth surface on organic adsorption in aqueous solutions. Use of statistical methods to describe mechanisms, *Langmuir*, 15, 5906–5912.
- [41] Álvarez-Merino M.A., López-Ramón V., Moreno-Castella C. (2005), A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 335–341.
- [42] Brasquet C., Kadirvelu K., Le Cloirec P. (2002), Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter, *Carbon*, 40, 2387–2392.
- [43] Montgomery Y.J.M. (1985) Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York.
- [44] Robel L. (1989), opération unitaire (adsorption). *Technique d'ingénieur*; J2. J2730.
- [45] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I. (2008), Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay, *Chemical Engineering Journal*, 136, 99–107.
- [46] Yahiaoui N. (2012), étude de l'adsorption des composés phénolique des margine d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou -Algérie.
- [47] Desjardins R. (1990), Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, sjardins.
- [48] Reungoat J. (2007), Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse doctorat, Toulouse - France.

- [49] Scacchi G., Bouch M., Foucaut J.F., Zahra O. (1996), Cinétique et catalyse, Lavoisier Technique et documentation, Paris.
- [50] Vermulin T., Levari M.D. (1984), Adsorption and Ion Exchange. In Perry's Chemical Engineers' Hand Book : Section 16.6^{ème} Edition ,New York. Me Graw.HI 11.
- [51] Ajona J.I., Vidal A. (2000), The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results, Solar Energy, 68, 109-120.
- [52] Chitour C. E. (2004), physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Tome 2. 2^{ème} édition .OPU. Alger.
- [53] Bouchemel F., Achour S. (2007), essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface), Ladys journal, 6, 81-89.
- [54] Moreno-Castilla C. (2004), Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon, 42, 83-94.
- [55] Kim D. S. (2004), Adsorption characteristics of Fe (III) and Fe (II)-NTA complex on granular activated carbon, Journal of hazardous materials, 106 B, 67-84.
- [56] Arris S. (2008), Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, thèse doctorat, Constantine -Algérie.
- [57] Lagergren S. (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K Svenska Vetenskapsakad Handlingar, 24, 1-39.
- [58] Ho Y.S., McKay G. (1999), Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry . 34, 451-465.
- [59] Weber W.J., Morris J.C.(1963), Kinetics of adsorption of carbon from solutions, Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers , 89, 31-63.
- [60] Ahmad M.A., Alrozi R. (2001), Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Chemical Engineering Journal, 171, 510-516.
- [61] Smith J.M., Van Ness H.C. (1987) Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics , fourth ed, McGraw-Hill, New York .
- [62] Giles C.H., Smith D. (1974), A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science, 47, 755-765.
- [63] Edeline F. (1998), l'épuration physico- chimique, théorie et technologie des eaux Ed. CebedocSprl, Liège.
- [64] Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M.(2007), Sorption isotherme : a review on physical bases. modelling and measurement, Applied Geochemistry, 22, 249-275.
- [65] Devi R., Dahiya R.P. (2008), COD and BOD Removal from Domestic Wastewater Generated in Decentralised Sectors', Bioresource Technology, 99(02), 344 - 349.
- [66] Feng N., Guo X., Liang S. (2009), Adsorption Study of Copper (II) by Chemically Modified Orange Peel', Journal of Hazardous Materials, 164(02-03), 1286 - 1292.

- [67] Treybal R.E. (1984), Mass transfert operation, 3ème édition, Mcgraw – Hill Book Company.
- [68] Atkins P.W. (1994), Physical Chemistry, 5th ed. Freeman, New York.
- [69] Ayranci E., Duman O.(2005), adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth, Journal of Hazardous Materiels, 124, 125-132.
- [70] Bocaly M. (2010), Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, Office International de l'Eau.
- [71] Buser H.R., Poiger T., M'uller M.D. (1998), Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake, Environmental Science &Technology, 32(22), 3449–3456.
- [72] Khetan S.K., Collins TJ. (2007), Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry, Chemical Reviews , 107(6),2319–2364.
- [73] Heberer T. (2002), Ocurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, Toxicology Letters , 131 (1-2), 5-17.
- [74] Mestre A.S., Pinto M.L., Pires J., Nogueira J.M.F., Carvalho A.P.(2010), Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons, 48(4),972-980.
- [75] Würsch A.T. (2005), Occurrence of pharmaceutical substances and genotoxicity. thèse no 3280, Lausanne.
- [76] Mimeault C., Trudeau VL., Moon TW. (2006), Waterborne gemfibrozil challenges the hepatic antioxidant defense system and down-regulates peroxisome proliferator-activated receptor beta (PPAR β) mRNA levels in male goldfish (*Carassius auratus*), Toxicology, 228, 140-150.
- [77] Zhanguang L., Zhou X., Chen X., Dai C., Zhang J., Zhang Y. (2013), Biosorption of clofibric acid and carbamazepine in aqueous solution by agricultural waste rice straw, Journal of Environmental Sciences, 25(12), 2384–2395.

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous décrivons les protocoles expérimentaux de synthèse des FCA (fibres de carbone activées), ensuite le mode de préparation des solutions et les appareils et dispositifs utilisés pour les différentes analyses.

II.1. Préparation du charbon actif

L'activation chimique des charbons qu'on a préparés s'est faite avec l'acide phosphorique en suivant le mode opératoire suivant :

1. imprégner une masse de 40 grammes de précurseur (coton, polyester ou viscosse) avec une solution de H_3PO_4 de concentration désirée (taux d'activation = $(m_{H_3PO_4} / m_{tissu}) * 100$).
2. introduire le mélange précurseur-solution dans une étuve réglée à 85 °C et le maintenir pendant 7 heures à cette température;
3. répartir l'échantillon dans des creusets en porcelaine et les laisser dans l'étuve réglée à 110 °C pendant 24 heures;
4. introduire les creusets dans un four cylindrique soumis à une vitesse de chauffe de 10 °C/min et une température finale de carbonisation fixée à 600 °C sous un flux d'azote pour éviter l'oxydation ; une fois la température désirée (600°C) atteinte, on les laisse 1 heure puis on procède au refroidissement jusqu'à la température ambiante ;
5. peser le charbon obtenu et le laver abondamment jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de lavage soit égale à celle de l'eau distillée ;
6. sécher le charbon dans l'étuve.

II.2. Préparation des solutions

0.2g d'acide clofibrique sont dissous dans 1l d'eau distillée afin d'avoir une solution de concentration égale à 200 mg/L ; c'est à partir de cette solution mère qu'on obtient des solutions filles de concentrations allant de 10 mg/L à 100 mg/L (10, 30, 50, 70, 100) par dilution.

II.3. Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible.



Fig.II.1. Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS Macherey- Nagel.

Matériels et méthodes

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

Loi de Beer-Lambert

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\lambda)C_i l \quad (II.1)$$

Où : A désigne 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 (mol.L^{-1}) ;

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

λ - 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.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

La mesure d'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.3.1. 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 le composé utilisé (acide clofibrique), le maximum d'absorption est obtenu à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 227$ nm. Dans la gamme de concentrations étudiées (10, 30, 50, 70, 100 mg/L), les échantillons à fortes concentrations doivent être dilués pour ne pas dépasser le maximum d'absorbance mesuré par l'appareil. La concentration des solutions analysées est déterminée à partir de la droite d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution.

II.3.2. Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible

Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage $A = f(C)$ à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

Deux courbes d'étalonnage pour l'acide clofibrique ont été déterminées dans le domaine de concentrations comprises entre 1 et 20 mg.L⁻¹. La première a été réalisée au pH de l'eau distillée (Fig.II.2) et la seconde a été déterminée pour un pH=3 (Fig.II.3). Ce dernier pH est le pH optimal d'adsorption de l'acide sur les adsorbants préparés.

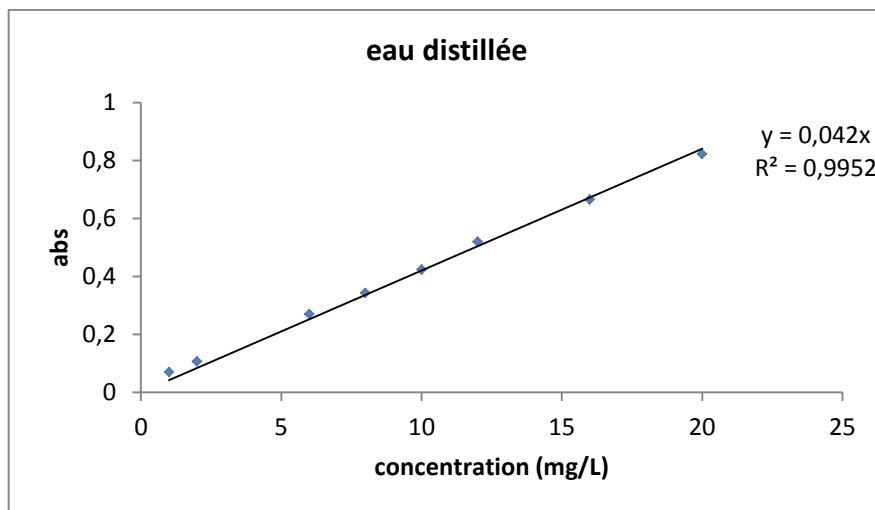


Fig.II.2. Courbe d'étalonnage à pH=6,36 (pH de l'eau distillée).

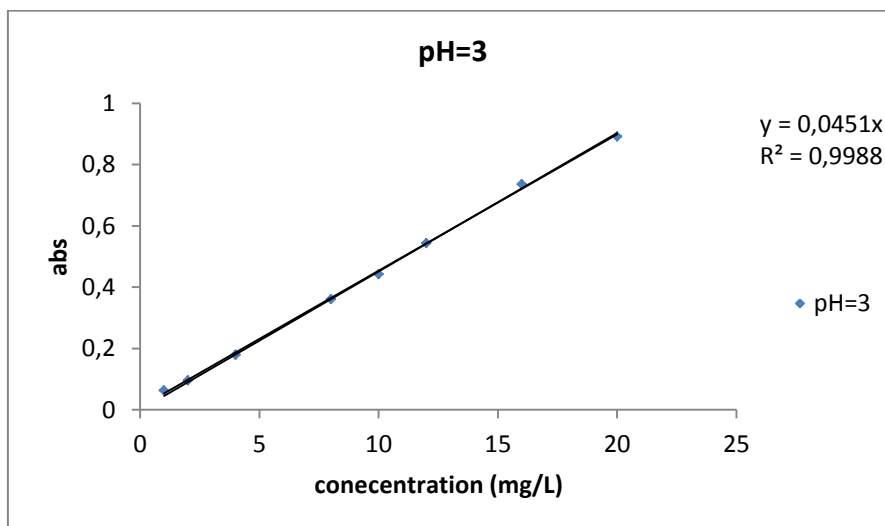


Fig.II.3. Courbe d'étalonnage (pH=3).

II.3.5. Mesure du pH des solutions préparées

La mesure du pH des solutions utilisées 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 (H₂SO₄) 1M, et en utilisant la soude (NaOH) 0.1M pour les milieux basiques.

II.4. Procédure expérimentale

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

- ✓ On prépare une solution d'acide clofibrrique de concentrations connue qu'on verse dans un erlenmeyer puis on fixe la température et on met en route l'agitation afin d'homogénéiser la température de la solution.
- ✓ On introduit une masse connue de charbon actif et on déclenche le chronomètre.
- ✓ On prélève un échantillon après les 5 premières minutes puis à des intervalles réguliers (10 – 15 min) pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons sont immédiatement filtrés à l'aide d'un filtre seringue.
- ✓ On détermine la concentration de chaque échantillon en mesurant son absorbance à la longueur d'onde de 227 nm et en utilisant la courbe d'étalonnage adéquate.

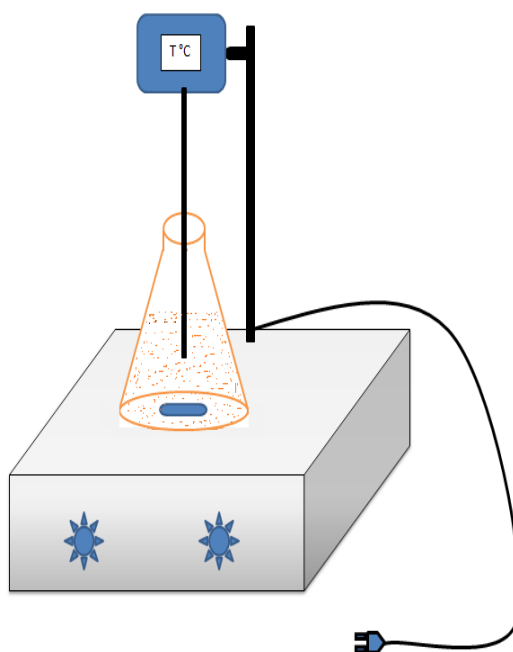


Fig.II.4. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

II.5. Calcul des quantités adsorbées

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

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

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.6. Pourcentage d'adsorption

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

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

II.7. Méthode du BET

La mesure des surfaces spécifiques sont obtenues avec un appareil de types micrométriques. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77 K, température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de désorber toutes les impuretés adsorbées à la surface du support [1].

II.8. Spectroscopie infra-rouge

Des pastilles des 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 enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de modèle SHIMADZU FTIR 8000 piloté par ordinateur en fixant les pastilles préparées sur un porte échantillon qui sera mis à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les spectres sont enregistrés dans la région allant de $4000-400\text{cm}^{-1}$ et avec une résolution de 2cm^{-1} .

II.9. Détermination du pH charge point zéro

La méthode utilisée est inspirée des travaux de Rivera – Utrilla et al. Des solutions à $0,05\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl et de pH compris entre 3 et 12 (pH_i) (ajustées par ajout de NaOH ou de HCl à $0,05\text{mol.L}^{-1}$ et contrôlées par un pH mètre) sont d'abord préparées. On introduit 0.15 g de FCA dans 50 mL de chacune des solutions puis on laisse l'ensemble des solutions pendant 24 heures sous agitation à température ambiante. Chaque échantillon est ensuite filtré et une nouvelle mesure du pH (pH_f) est effectuée. Le pH_{pcz} correspond au point où $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ [2].

Références bibliographiques

- [1] ERRAIS E. (2011), réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de l'Université de Strasbourg -France.
- [2] Khenniche L and Aissani F. (2010), Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons, Chemical Engineering Journal, 55, 728–734.

Caractérisation des charbons actifs

Les matériaux adsorbants préparés à partir du coton, du polyester et de la viscose activés avec H_3PO_4 ont été caractérisés par TFIR, BET et la mesure du pH point de charge zéro.

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

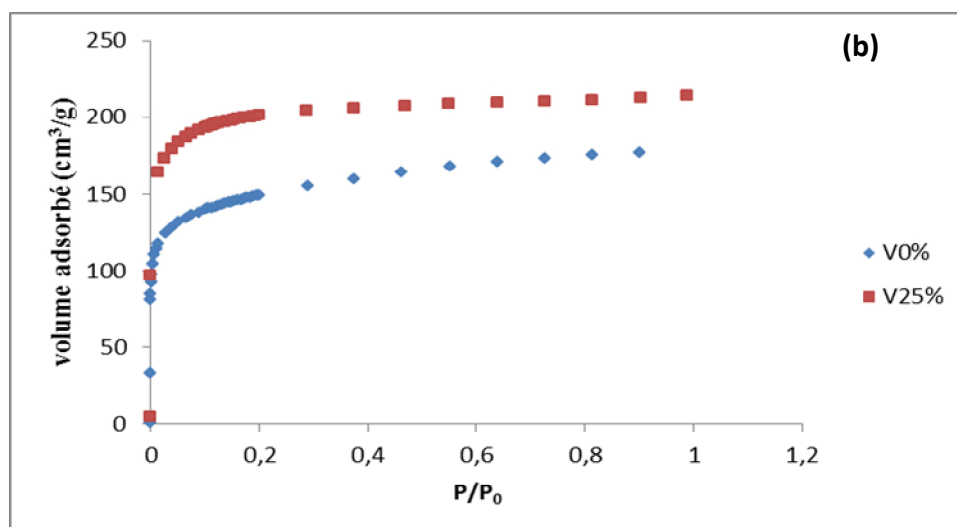
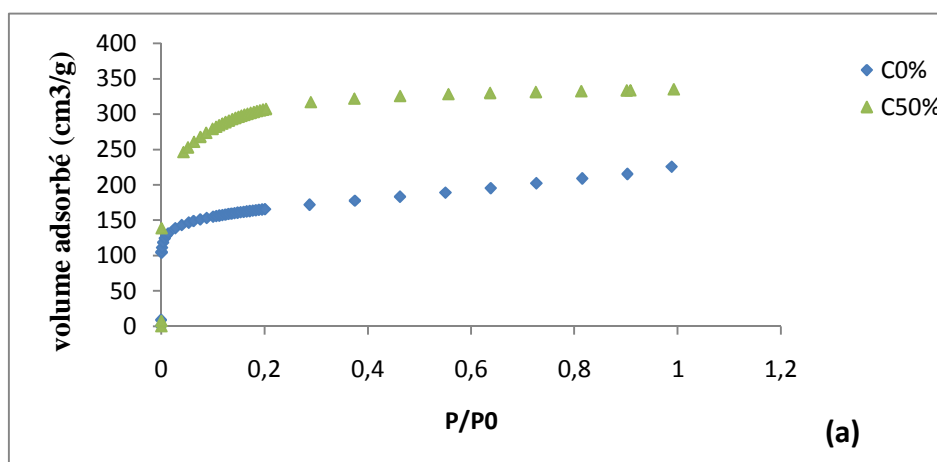
Nous avons également déterminé la mesure du pH point de charge zéro, facteur important permettant de prévoir la charge de surface des adsorbants en fonction du pH des solutions utilisées.

III.1. Détermination de la texture des charbons actifs par BET

La connaissance de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores définit la structure d'un adsorbant ce qui aide à expliquer sa capacité d'adsorption liée à la surface spécifique ainsi que l'accessibilité de la surface aux adsorbats liée à la forme et aux dimensions des pores.

III.1.1 Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K

Avant de tenter d'avoir des informations quantitatives, une étude de la forme et des caractéristiques texturales s'impose. Les isothermes d'adsorption d'azote sont tracées pour les trois adsorbants en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont tracés dans les figures III.1 qui suivent :



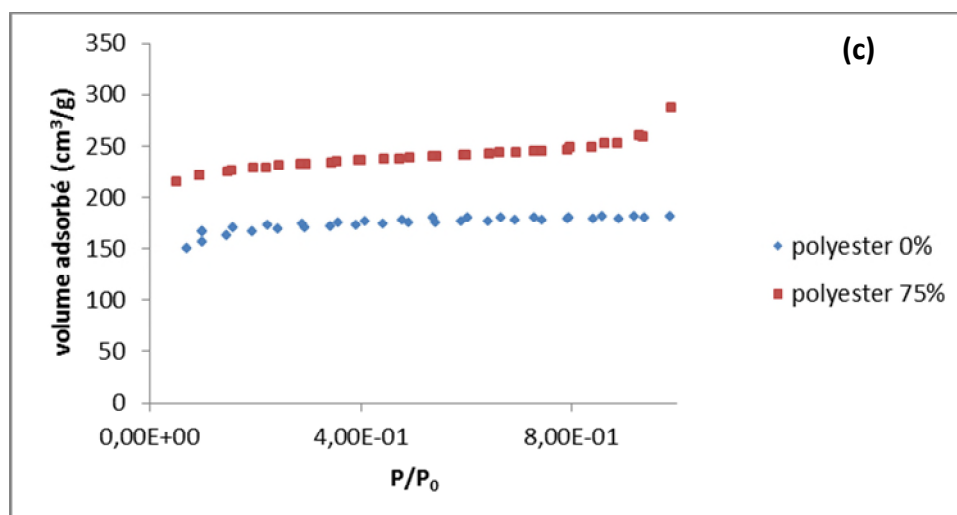


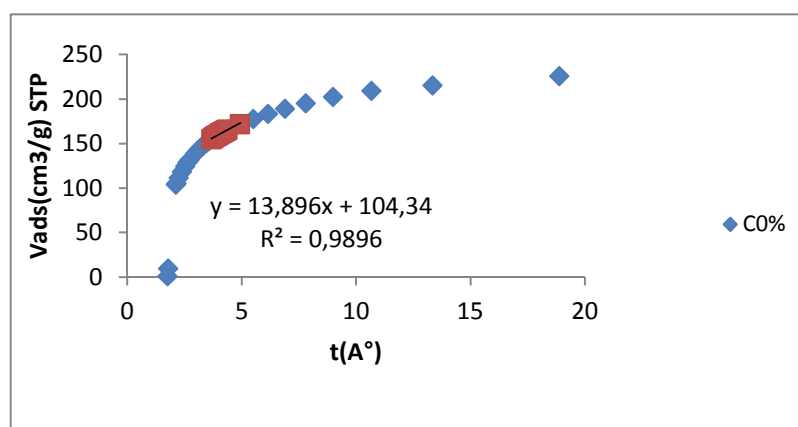
Fig.III.1. Adsorption de l'azote à 77 K sur les trois adsorbants préparés à partir :
(a) coton, (b) viscose et (c) polyester.

D'après la figure III.1, les isothermes d'adsorption de l'azote sur les trois 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].

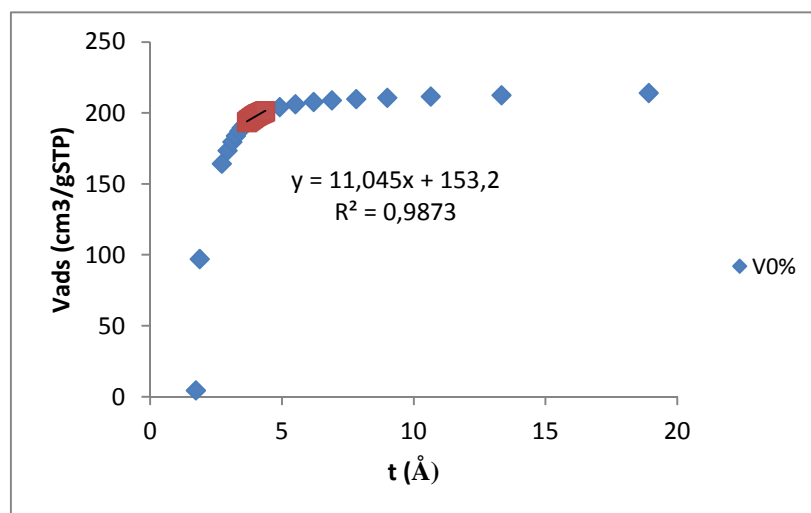
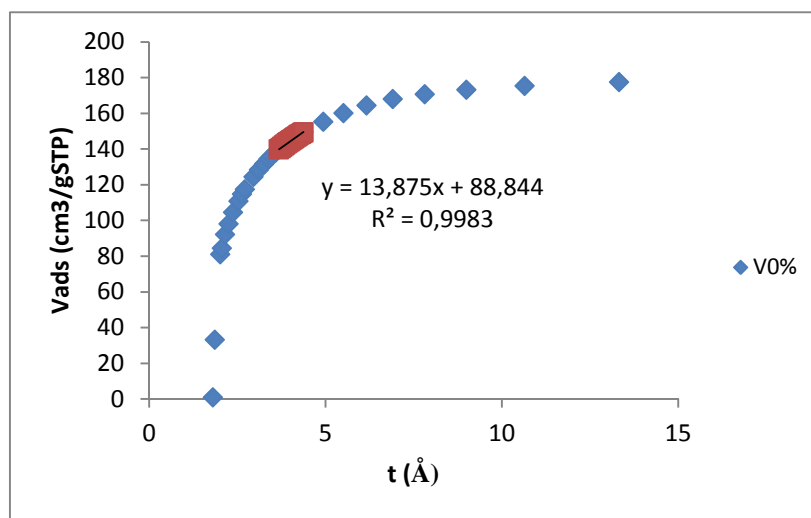
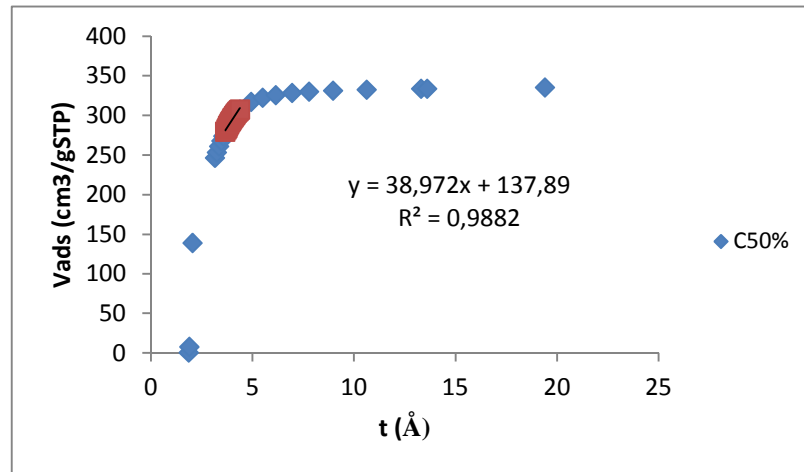
Concernant le matériau préparé à partir du polyester, les isothermes d'adsorption et de désorption se superposent de manière parfaite, ce qui indique que le matériau est de type microporeux.

III.1.2. Surface spécifique et volume poreux

La surface externe et la surface microporeuse ont été calculées par la méthode De Boer (t-plot) à l'aide des courbes (Fig.III.2) représentées ci-dessous.



Caractérisation des charbons actifs



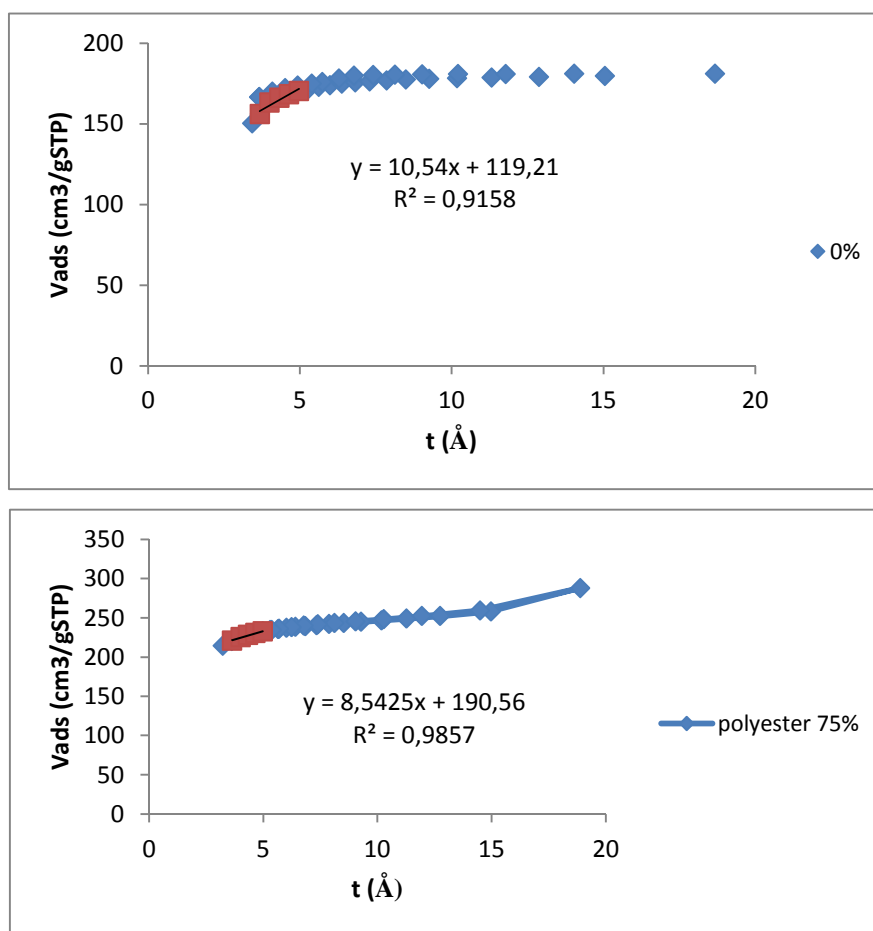


Fig. III.2. Courbes t-plot (De Boer) coton (0% et 50%), viscose (0 et 25%), polyester (0 et 75%),

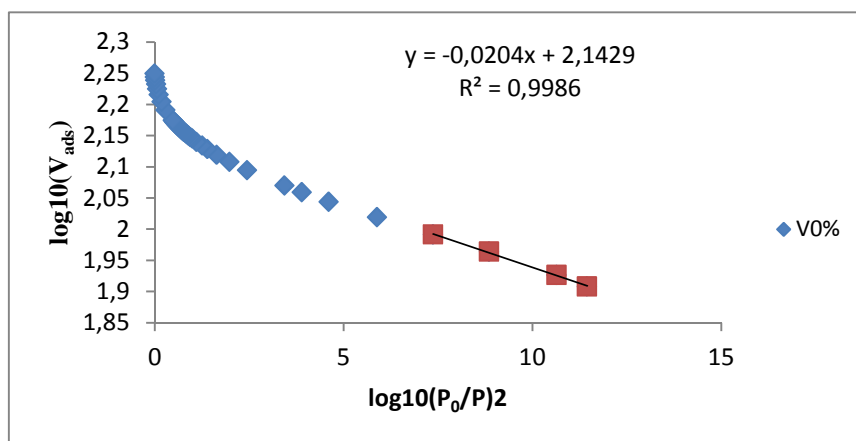
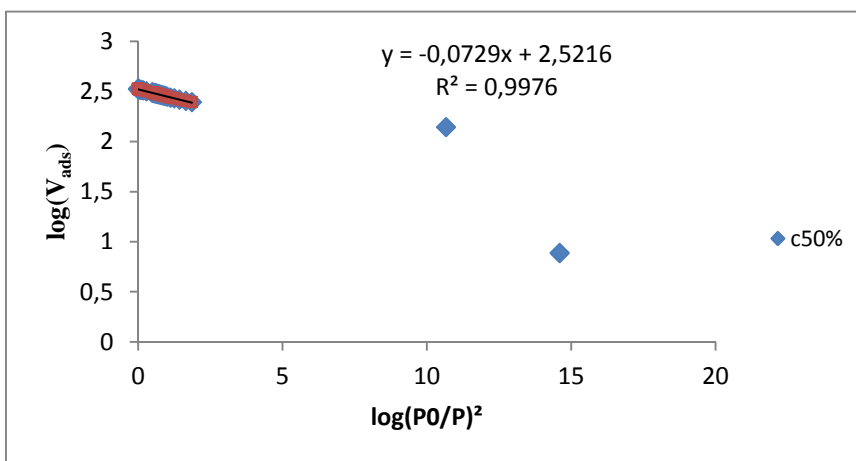
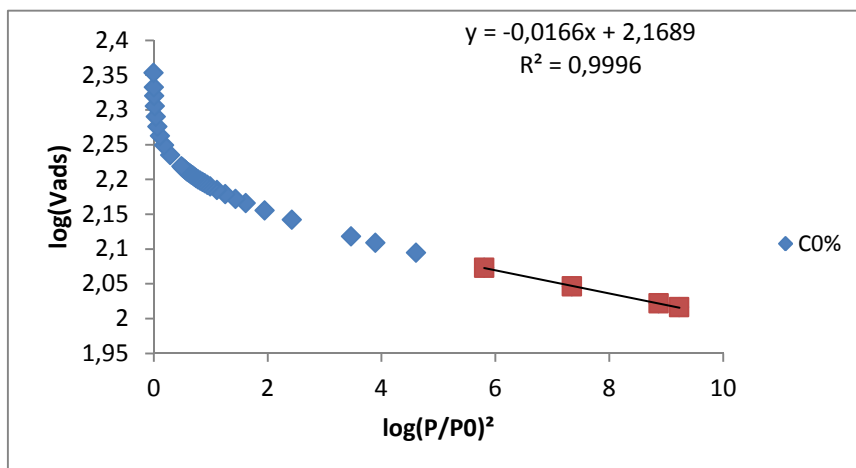
L'épaisseur statistique t est calculée en utilisant la relation de Harkins et Jura. La surface externe est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe t-plot, dans le domaine $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$ [3]. Quant à la surface microporeuse elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale et la surface externe.

La valeur du volume microporeux total pour les échantillons analysés est déterminée par la méthode de Dubinin Radushkevich (D-R) utilisée sous sa forme linéaire :

$$\log_{10}V_p = \log_{10}V_{mic} - D(\log_{10}(p_0/p)^2)$$

Caractérisation des charbons actifs

Les courbes obtenues pour l'ensemble des échantillons analysés sont représentées ci-dessous.



Caractérisation des charbons actifs

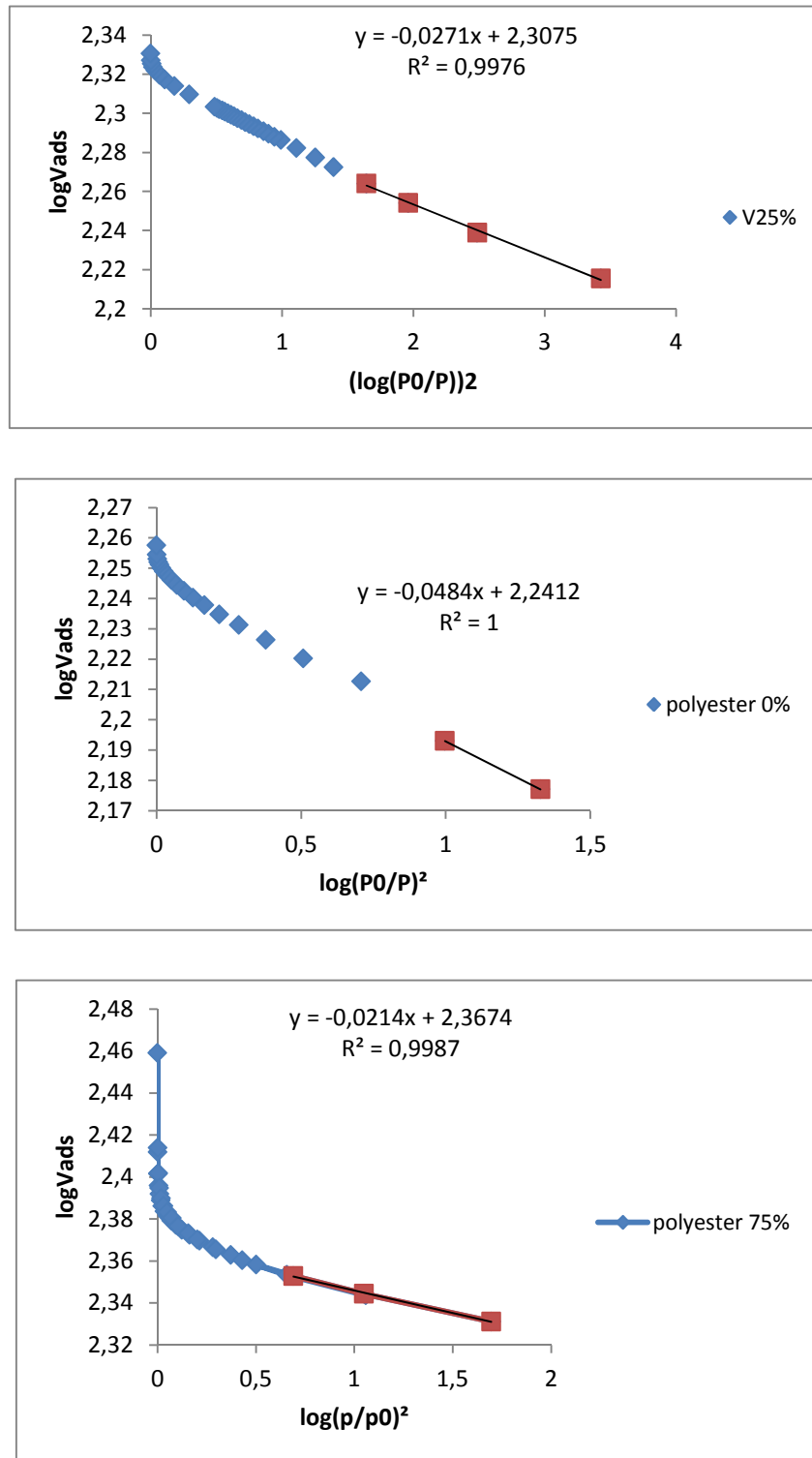


Fig.III.3. Courbes de la forme linéarisée de l'équation de D-R pour le coton (0 et 50%), la viscose (0 et 25%), le polyester (0% et 75%).

La valeur du volume microporeux est donnée par l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de la courbe. Les volumes sont représentés en cm^3/g dans les conditions STP (température et pression standards) que ce soit pour la méthode t-plot ou la méthode de D-R.

Caractérisation des charbons actifs

Les valeurs du volume dans les conditions normales sont déterminées en multipliant les volumes (STP) par le coefficient de conversion qui est égal à 0.001547.

La valeur du volume des supermicropores est égale à la différence entre le volume microporeux calculé par la méthode de D-R et le volume des ultramicropores calculé par la méthode de De Boer.

Le taux de microporosité pour chaque charbon est donné par le rapport $(V_{mic}/V_{tot})\%$; il nous renseigne sur la distribution des micropores sur l'ensemble du volume total de l'adsorbant. Le volume total des pores a été estimé comme étant le volume d'adsorbat (N_2) liquide adsorbé à une pression relative de $P/P_0=0,998$.

Le volume des mésopores est égal à la différence entre le volume total et le volume microporeux donné par la méthode de D-R pour chaque échantillon.

Connaissant la valeur de la surface BET et le volume total pour chaque échantillon, on peut calculer le rayon moyen du pore correspondant.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

L'analyse des données du tableau III.1 révèle que les charbons actifs préparés à partir du coton sont caractérisés par de grandes surfaces spécifiques comparées à celles du polyester et la cellulose régénérée (viscose). L'activation permet d'augmenter la surface spécifique des matériaux. Le rapport de la microporosité $(V_{\mu}/V_t)\%$ des adsorbants préparés à partir du coton et la viscose passe de 65% valeur correspondant au charbon non activé (0%) à 99% valeur relative au charbon activé à 50%, et de 78% à 94, respectivement ce qui confirme bien la forme des isothermes BET obtenues. Concernant le polyester, le taux de microporosité diminue avec l'activation puisque qu'il passe de 96.48 pour 0% à 81 % pour un taux d'activation de 75%. On remarque dans ce cas un développement de la mésoporosité. Le polyester est plus ou moins microporeux en fonction du rapport d'imprégnation. Quand le rapport d'imprégnation augmente, le volume microporeux de la FCA diminue et le volume mésoporeux augmente ; Cet effet peut être dû à l'hydrolyse du polyester lors de l'imprégnation par l'acide à une libération importante de composés volatils lors du traitement thermique [4].

Ces résultats sont confortés par M.E. Ramosa [4], montrant que 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.

III. 1.3. Influence du taux d'activation sur la surface spécifique et le volume des pores des adsorbants préparés

Les figures III.(4 -6) montrent l'influence du taux d'activation (masse du H_3PO_4 /masse du précurseur) sur la surface spécifique totale (S_{BET}), la surface des micropores (S_{micro}), la surface mésoporeuse, le volume poreux total, le volume microporeux et le volume mésoporeux. Dans le cas de l'adsorbant préparé à partir du coton, les trois types de surfaces augmentent avec le taux d'activation. En revanche, pour les charbons préparés à partir de la viscose et du polyester, la surface S_{BET} et l'aire de la surface microporeuse augmentent avec le taux d'activation au dépend de la surface externe.

De la même manière, les volumes poreux totaux et microporeux augmentent avec l'activation sauf pour le volume mésoporeux qui diminue pour le coton et la viscose et au contraire augmente pour le polyester.

Ces résultats montrent bien l'importance de l'activation sur le développement de la structure poreuse des adsorbants préparés à partir des tissus choisis. L'imprégnation avec l'acide phosphorique contribue à la création de nouveaux micropores.

Caractérisation des charbons actifs

Tableau III.1. Caractéristiques physiques des adsorbants préparés

Précurseur	V_{tot} (cm^3/g)	$V_{micro}(D-R)$ (cm^3/g)	$\frac{V_{micro}}{V_{tot}}$ (%)	$V_{més}$ (cm^3/g)	$\frac{V_{més}}{V_{tot}}$ (%)	$V_{ultramicro}$ (t -plot)(cm^3/g)	S_{BET} $\frac{m^2}{g}$	S_{ext} $\frac{m^2}{g}$	S_{micro} $\frac{m^2}{g}$	$d_p = \frac{2V_{tot}}{S_{BET}}$ (Å)
Coton (0%)	0.35	0.23	65.46	0.12	34.54	0.16	609.37	215.44	393.93	22.94
Coton (50%)	0.52	0.52	99.23	0.00	0.77	0.21	1149.71	518.29	631.42	18.06
Polyester (0%)	0.28	0.27	96.48	0.01	3.52	0.18	486.42	163.41	323.00	23.02
Polyester (75%)	0.45	0.36	81.09	0.08	18.91	0.30	664.18	132.43	531.74	26.81
Viscose (0%)	0.28	0.22	78.32	0.06	21.68	0.14	551.16	215.12	336.04	19.97
Viscose (25%)	0.33	0.31	94.84	0.02	5.16	0.24	756.24	171.24	585.00	17.55

V_{tot} : volume total ;

$V_{mic}(DR)$: volume microporeux par la méthode de D-R ;

$V_{mic}(t$ -plot) : volume microporeux par la méthode de t -plot ;

$V_{més}$: volume des mésopores ;

S_{BET} : surface spécifique par la méthode de BET ;

S_{ext} : surface non microporeuse ;

S_{micro} : surface des micropores ;

d_p : diamètre moyen des pores.

Caractérisation des charbons actifs

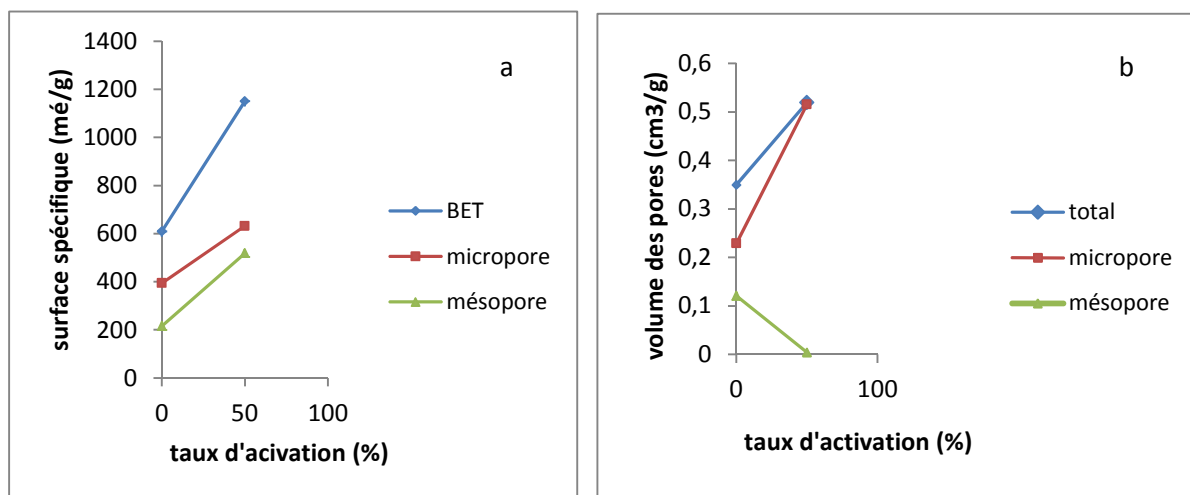


Fig.III.4. Evolution des propriétés texturales en fonction du taux d'activation pour les deux matériaux issus du coton.

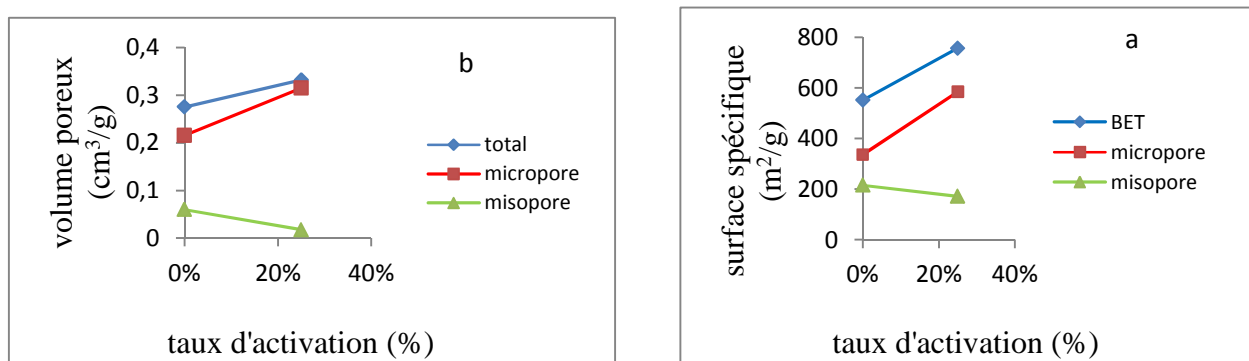


Fig.III.5. Evolution des propriétés texturales en fonction du taux d'activation pour les deux matériaux issus de la viscose.

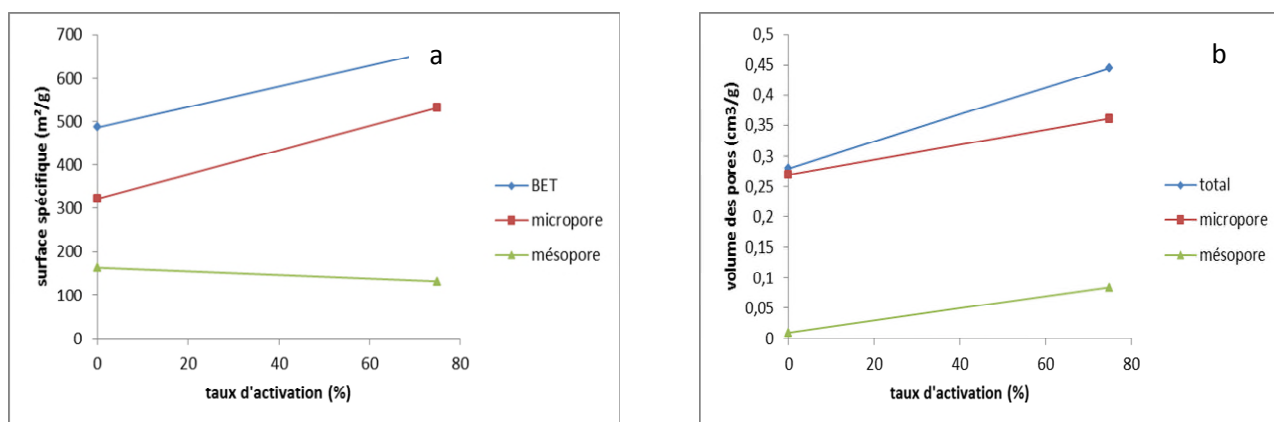


Fig.III.6. Evolution des propriétés texturales en fonction du taux d'activation pour les deux matériaux issus du polyester.

III. 3. Analyse par la spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge des matériaux utilisés sont représentés sur les figures III.(7-9).

On remarque que les spectres correspondants aux différents précurseurs (coton, polyester et viscosé), pour les différents taux d'activation sont 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 les bandes d'absorption suivantes:

une large bande d'absorption observée pour les trois charbons (coton, polyester et viscosé) entre 3600–3300 cm^{-1} avec un maximum vers 3400 cm^{-1} 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 [5].

Le spectre de l'IRTF des charbons issus du polyester, de la viscosé et du coton activés à 75% et 50% montrent des bandes d'absorption à 2928 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des C–H aliphatiques, dans les groupements méthoxyls aromatiques. Ces bandes ($\nu(\text{C–H})$ à 2928 et 2850 cm^{-1}) sont beaucoup plus faibles et presque indétectables pour le charbon à issu du coton pour de faibles taux d'imprégnation (0% et 25%) [6].

L'apparition d'une bande d'absorption à 2400 cm^{-1} correspond au groupement OH de la fonction phénol. Ce pic est moins intense sur le spectre du coton non activé [7].

L'apparition de deux nouvelles bandes autour de 1700 et 1600 cm^{-1} . La première est habituellement causée par la vibration d'élongation de C=O dans les groupes de cétones, d'aldéhydes, de lactones, et de carboxyle [7] et la seconde est attribuée à la vibration d'élongation du cycle aromatique. Ceci indique la formation de groupements contenant un carbonyle et la première aromatisation du précurseur.

Une bande autour de 1300 -1000 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 [8], mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les charbons actifs activés par l'acide phosphorique [9,10]. L'épaule à 1080–1070 cm^{-1} est attribué à la liaison chimique ionisée $\text{P}^+–\text{O}^-$ dans les esters de phosphate acides [5] et aux vibrations symétriques dans les chaînes P–O–P (polyphosphate) [11].

Les bandes à 885, 818, 756, 700 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 [6].

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.

Caractérisation des charbons actifs

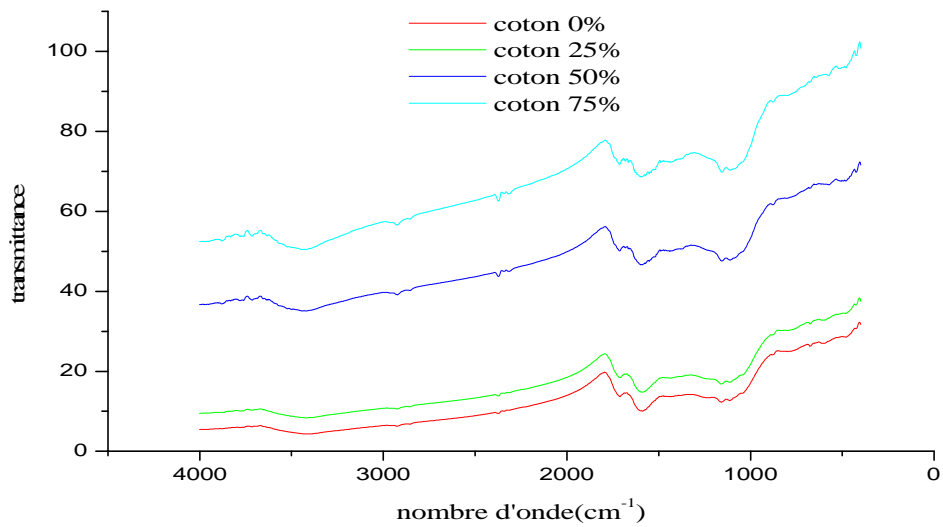


Fig.III.7. Spectres infra-rouge des charbons actifs à partir du coton pour différents taux d'activation.

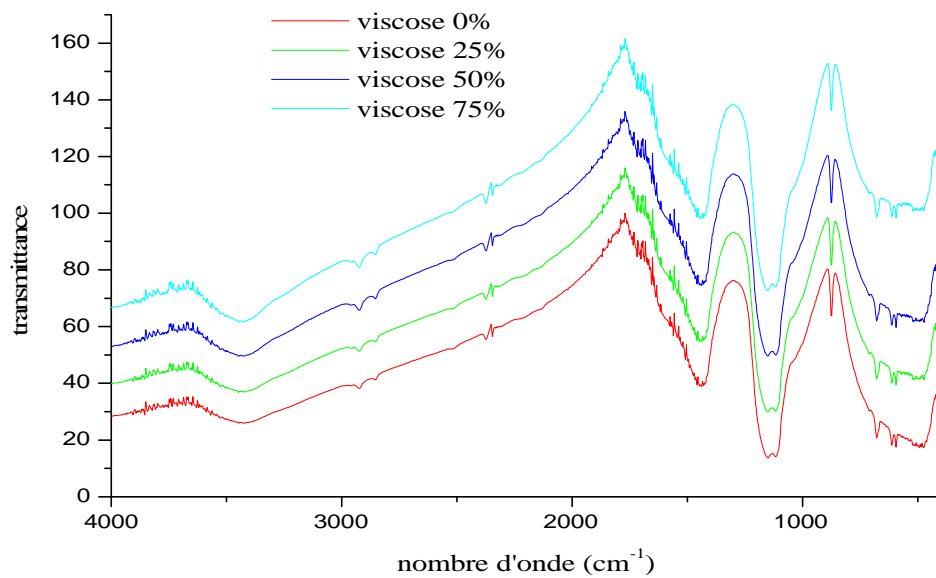


Fig.III.8. Spectres infra-rouge des charbons actifs à partir de la viscose pour différents taux d'activation.

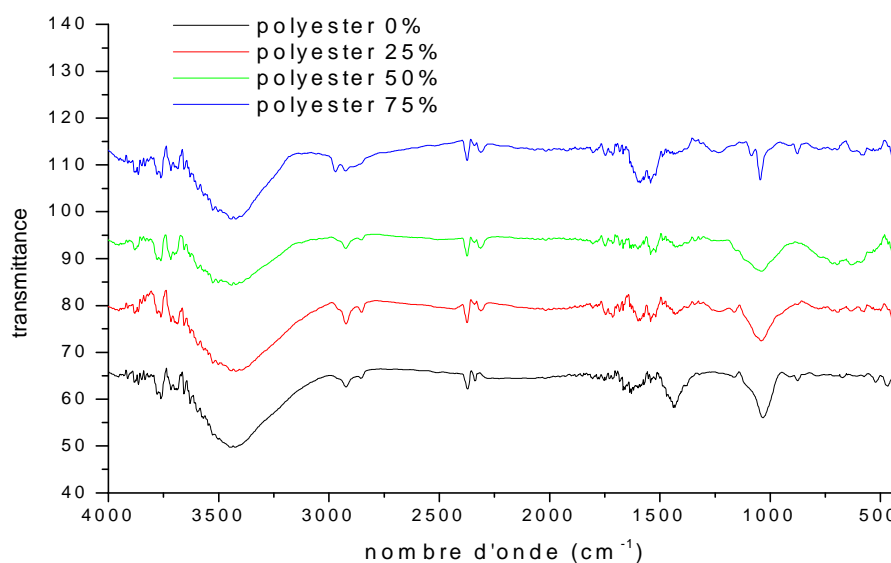


Fig.III.9. Spectres infra-rouge des charbons actifs à partir du polyester pour différents taux d'activation.

III.3. Détermination du pH charge point zéro (pH_{pcz})

La charge superficielle de l'adsorbant est positive pour un pH de solution inférieur à celui au pH_{pcz} et elle est négative pour un pH de la solution supérieur au pH_{pcz} .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2; on remarque que plus le taux d'activation augmente plus le pH_{cpz} diminue.

Tableau III. 2. pH_{pcz} des charbons actifs préparés à partir des trois tissus à différents taux d'activation.

Taux d'activation	Coton	polyester	viscose
0%	7.40	5.10	5.20
25%	4.10	4.25	4.00
50%	3.70	4.00	3.87
75%	3.40	3.90	3.60

References bibliographiques

- [1] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. (1985), reporting physisorption data for gas-solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603- 609.
- [2] Cossarutto L. (2000), équilibre et cinétique d'adsorption de sondes moléculaires sur charbon actifs, Thèse Doctorat de l'Université de METZ, France.
- [3] Khenniche L and Aissani F. (2010), Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons, *Chemical Engineering Journal*, 55, 728–734.
- [4] Ramos M.E., Bonelli P.R., Cukierman A.L.(2008), 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, 86–92.
- [5] Chen Y.,Zhai SR., Liu N., Song Y., An QD., Song XW. (2013), Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H₃PO₄ activation, *Bioresource Technology*, 144, 401–409.
- [6] REFFAS, A. (2010) 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.
- [7] Prahas D.,Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S. (2008), Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal*, 140, 32–42.
- [8] Guo Y., Rockstraw D.A.(2006), Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 44, 1464–1475.
- [9] Puiziy A.M.,Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A.,Suarez-Garcia F., Tascon J.M.D.(2002), Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion bonding properties, *Carbon*, 40, 1493–1505.
- [10] Solum M.S., Pugmire R.J.,Jagtoyen M.,Derbyshire F.(1995), Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon*, 33 (9), 1247–1254.
- [11] Puiziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A.,Suarez-Garcia F., Tascon J.M.D A.(2005),Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosicorigin, *Carbon*, 43, 2857–2868.

IV. Adsorption de l'acide clofibrrique sur les adsorbants

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude concernant l'efficacité des charbons actifs préparés à partir des trois tissus (coton, polyester et la viscose) vis-à-vis de l'élimination par adsorption d'une molécule médicamenteuse à savoir l'acide clofibrrique en solution aqueuse. Dans un premier temps, nous avons optimisé le taux d'activation des adsorbants préparés sur l'efficacité d'élimination de notre polluant et les paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur le taux d'élimination de l'acide par les différents adsorbants.

Dans une seconde partie, nous avons testé l'application de trois modèles cinétiques en l'occurrence ; le modèle cinétique de pseudo- premier-ordre, le modèle de pseudo-second-ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption de l'acide clofibrrique sur les adsorbants préparés ont également été déterminées et les modèles de Langmuir, Freundlich, Elovich ont été testés.

IV.1. Influence du taux d'activation sur la quantité de soluté adsorbé

Pour mettre en évidence l'influence du taux d'activation, nous avons préparé plusieurs échantillons d'adsorbants avec différents taux d'activations définis par le rapport massique entre l'agent d'activation (H_3PO_4) et le tissu ou précurseur (coton, viscose et polyester). Des essais préliminaires qui consistent en l'élimination par les différents adsorbants préparés de l'acide clofibrrique dissous dans l'eau distillée à raison de 100 mg/L, à 20 °C avec une concentration en adsorbant de 1g/L et sous une agitation de 360 tr/min a permis de montrer que la nature du précurseur a une influence sur la capacité d'adsorption des charbons actifs préparés et sur le taux d'activation optimal. En effet, Les résultats obtenus ont montré que les meilleurs taux d'adsorption de l'acide clofibrrique par les charbons actifs issus du coton, du polyester et de la viscose sont obtenus à 50, 75 et 25 %, respectivement (Figure IV.1). Ces trois adsorbants seront choisis pour la suite de cette étude.

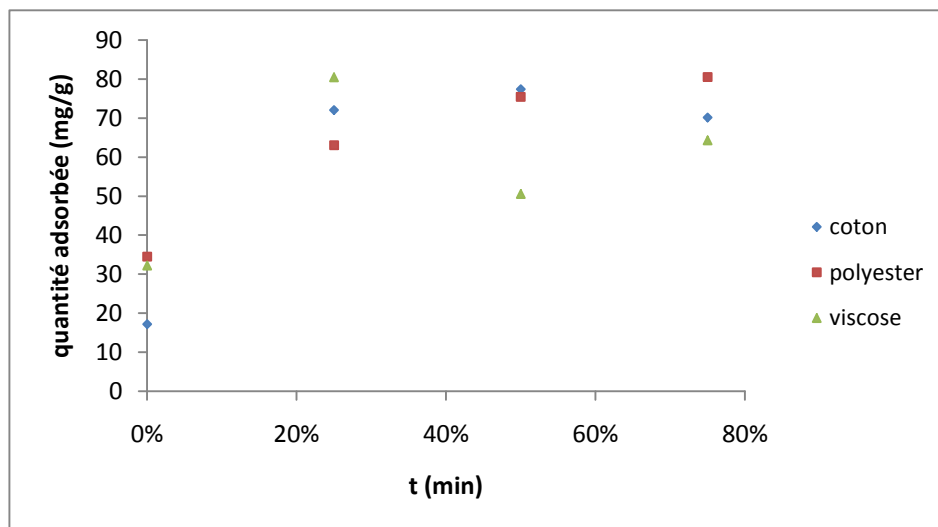


Fig. IV.1. Evolution de la quantité d'acide clofibrrique adsorbé en fonction du taux d'activation des adsorbants préparés.

IV.2. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption

Afin de déterminer les paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur l'élimination de l'acide clofibrique, nous avons réalisés des essais d'adsorption dans un réacteur agité ouvert contenant 250 ml de solution (pH= 3) de concentration connue en acide clofibrique. La solution est agitée en continu à la vitesse de 360 tr/min. Une fois la température désirée atteinte, on y introduit 0.25 gramme de charbon actif. Des échantillons de solution sont prélevés à des intervalles de temps réguliers et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 227 nm.

IV.2.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat

L'un des facteurs connu pour son influence sur la quantité de soluté éliminé par adsorption est le temps de contact adsorbant-adsorbat. Nous avons donc suivi la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur une durée de 3 heures pour différentes concentrations initiales en acide, différentes températures et pour les trois adsorbants préparés dans les conditions optimales. Les figures VI.(2 – 10) indiquent que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minutes pour les trois charbons. Elles montrent également que l'adsorption se fait en deux étapes. Au début de l'expérience, l'adsorption est rapide, ce qui est dû à la grande disponibilité de sites actifs vacants sur la surface des adsorbants. Cette étape est suivie d'une seconde étape plus lente car il y a de moins en moins de sites actifs sur lesquels l'acide clofibrique se fixe. La quantité d'acide qui s'adsorbe tend à se stabiliser ce qui est mis en évidence par l'apparition d'un palier.

IV.2.2. Influence de la concentration initiale en acide clofibrique

Comme nous l'avons précisé ci-dessus les figures IV.(2 – 10) donnent la variation de la quantité d'acide clofibrique adsorbé en fonction de la concentration initiale de la solution traitée. Les résultats révèlent que la quantité d'acide clofibrique adsorbé augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution quel que soit l'adsorbant utilisé. Cette évolution peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en acide clofibrique de plus en plus important entre la solution et la surface de l'adsorbant lorsque C_0 augmente.

IV.2.3. Influence de la température sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé

D'après les figures IV(2 – 9), il est évident que les courbes présentent toutes la même allure quelle que soit la température et les deux types d'adsorbants. D'autre part, la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif préparé à partir du coton, à l'équilibre, pour les différentes concentrations initiales testées, la température n'a pas d'influence significative (tableau IV.1). Ce résultat est très intéressant puisque les solutions peuvent être traitées à n'importe quelle température dans l'intervalle compris entre 20 et 50 °C.

En revanche, pour l'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif préparé à partir du polyester, la quantité adsorbée ne varie pas de manière appréciable avec l'augmentation de la température pour des concentrations initiales inférieures à 70 mg/L. Pour une concentration initiale de 100 mg/L, la quantité adsorbée passe de 77 à 93 mg/g lorsque la température est augmentée de 20 à 50 °C.

En conséquence, l'adsorption de l'acide clofibrique sur ces trois charbons actifs peut se faire à la température ambiante, ce qui est un réel avantage à l'échelle industrielle.

Résultats et discussions

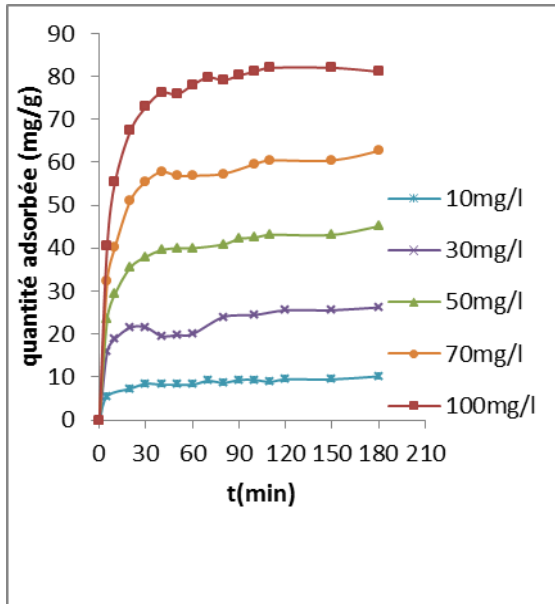


Fig. IV.2. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations.
Conditions : pH3, w=360tr/min et 20°C.

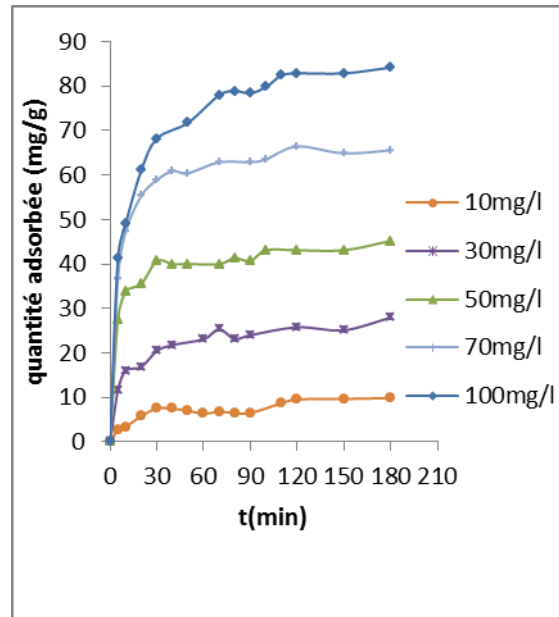


Fig. IV.3. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations.
Conditions : pH3, w=360tr/min et 30°C.

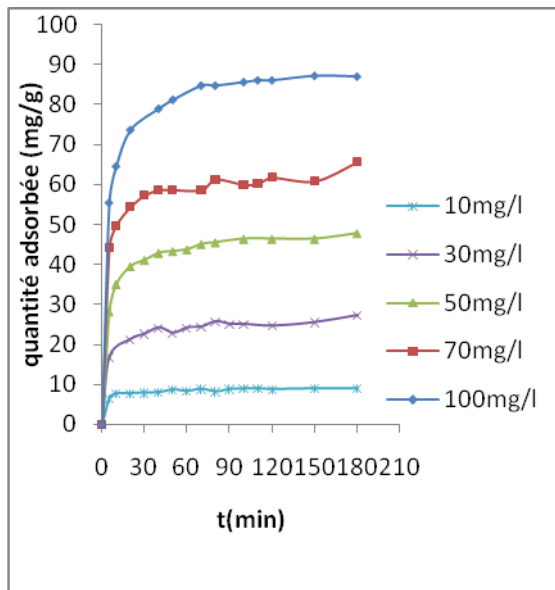


Fig. IV.4. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations.
Conditions : pH3, w=360tr/min et 40°C.

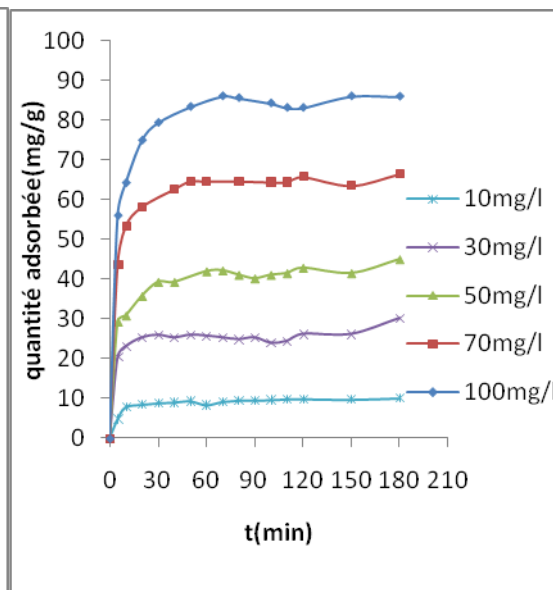


Fig. IV.5. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de coton en fonction du temps pour différentes concentrations.
Conditions : pH3, w=360tr/min et 50°C.

Résultats et discussions

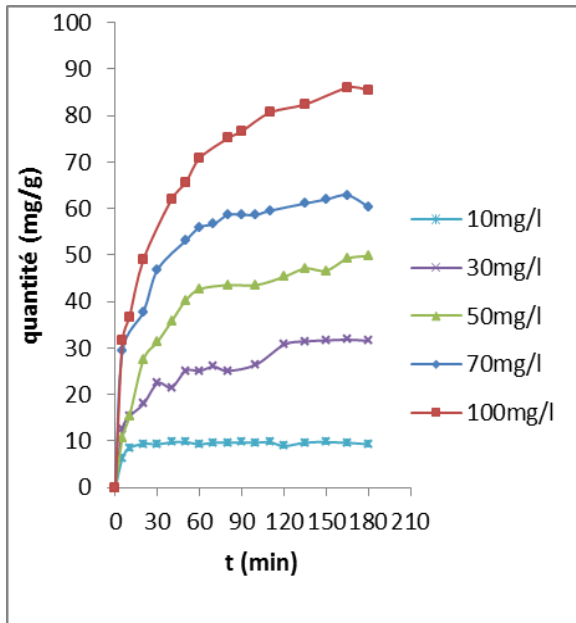


Fig. IV.6. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 20°C.

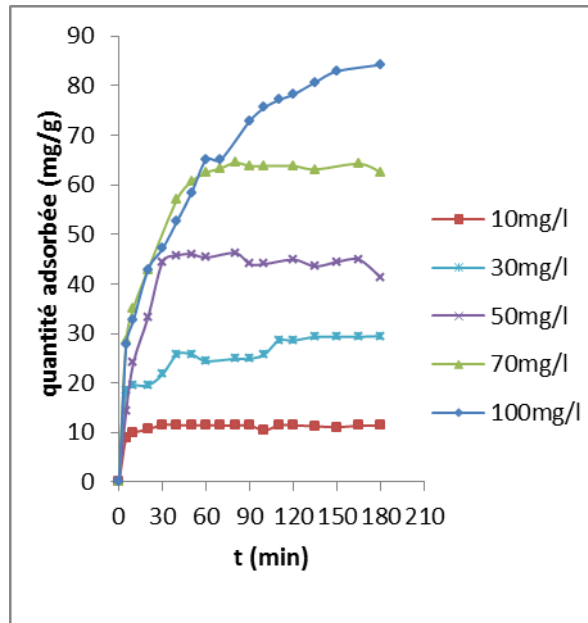


Fig. IV.7. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 30°C.

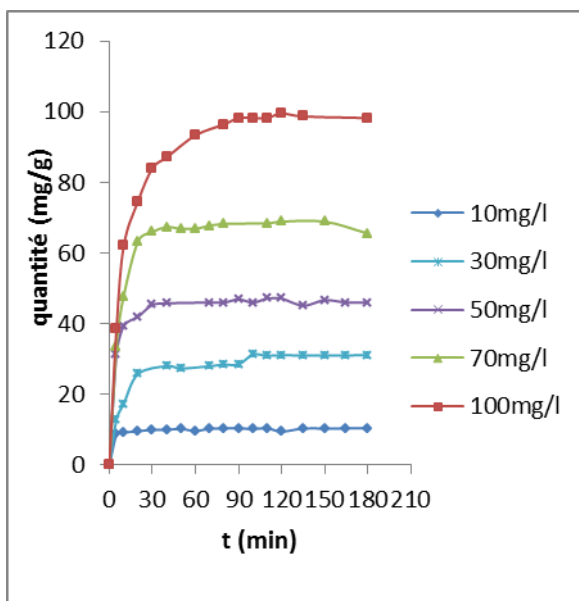


Fig. IV.8. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 40°C.

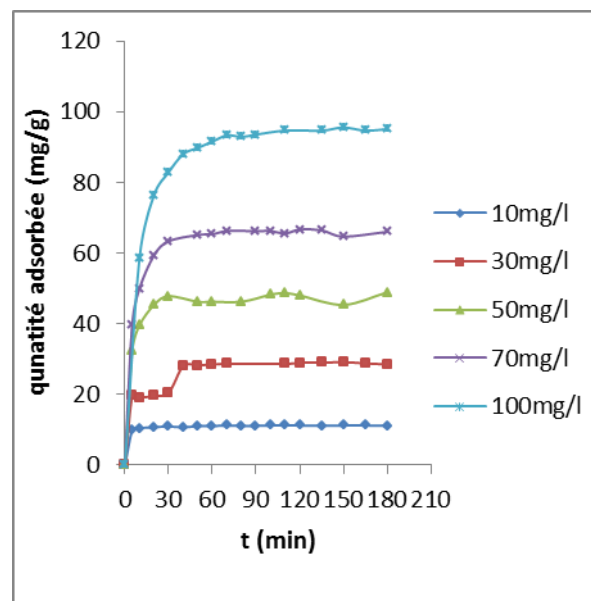


Fig. IV.9. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif à base de polyester en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=3, w=360tr/min et 50°C.

Résultats et discussions

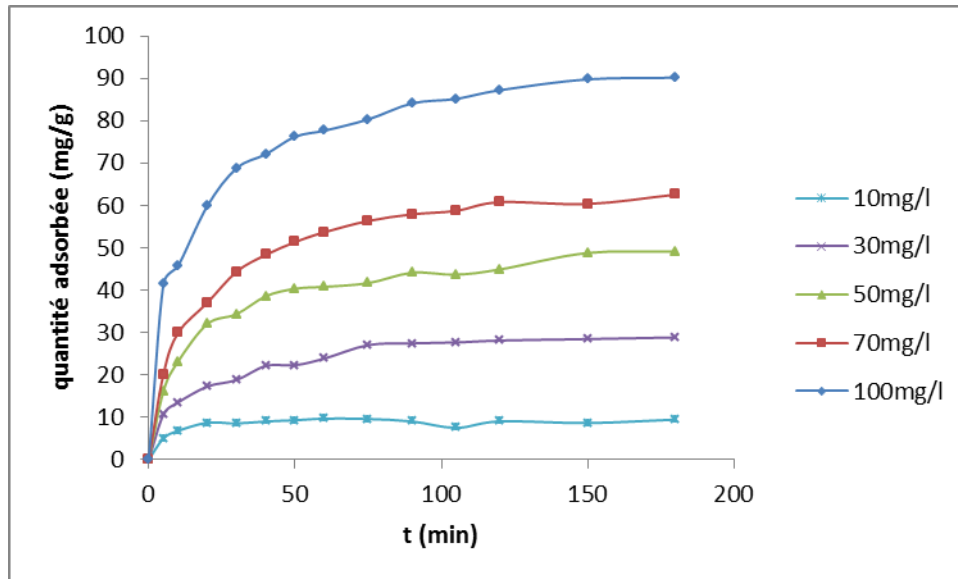


Fig. IV.10. Evolution de la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif issu de la viscose en fonction du temps.
Conditions : pH3, $w=360$ tr/min et $T=20^{\circ}\text{C}$.

Résultats et discussions

Tableau IV.1. Quantité d'acide clofibrique adsorbé à l'équilibre par les charbons actifs issus du coton et du polyester.

Température (°C)	C ₀ (mg/L)	q _e : charbon actif issu du coton (mg/g)	C ₀ (mg/L)	q _e : charbon actif issu du Polyester (mg/g)
20	10.44	10,20	10	9,59
	30	27,82	30	27,86
	50	44,11	50	44,49
	70	63,00	70	57,73
	100	83,66	100	77,10
30	10	9,84	11.55	11,34
	30	27,95	30	27,18
	50	45,19	50	44,58
	70	65,55	70	62,54
	100	84,20	100	84,38
40	10	8,91	10.44	10,19
	30	27,28	30	29,60
	50	47,82	50	46,24
	70	65,68	70	66,42
	100	87,15	100	95,64
50	10.33	10,04	11.33	11,09
	30	28,66	30	28,62
	50	44,06	50	47,22
	70	59,24	70	65,84
	100	83,06	100	93,07

Résultats et discussions

Tableau IV.2. Quantité d'acide clofibrique adsorbé à l'équilibre par le charbon actif issu de la viscosse.

Température (°C)	C ₀ (mg/l)	q _e : charbon actif à base de viscosse (mg/g)
20	10	9,42
	30	28,82
	50	49,06
	70	62,56
	100	90,16

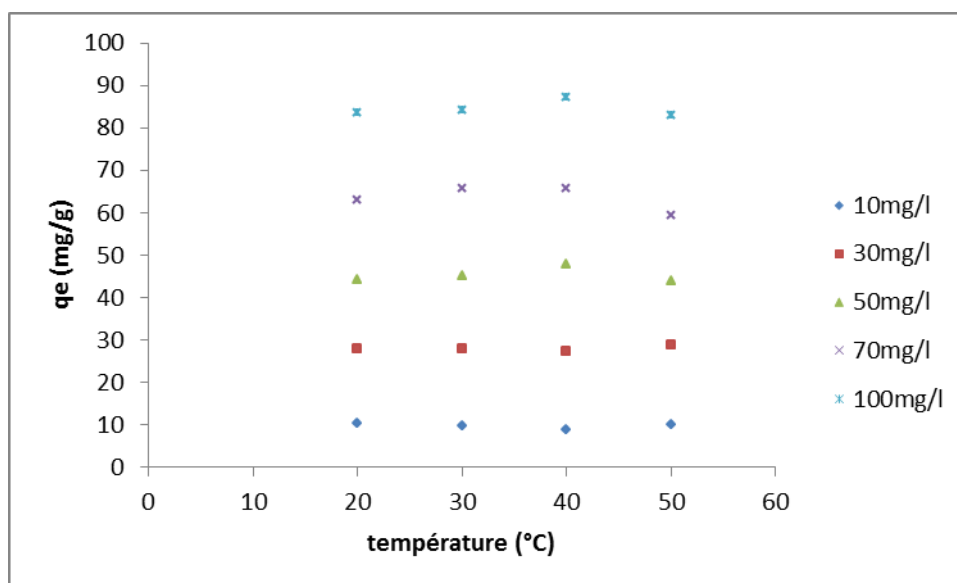


Fig.IV.11. Effet de la température sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur le charbon actif issu du coton.

Conditions : pH=3 ; m_{ad} = 1g/L ; w=360 tr/min).

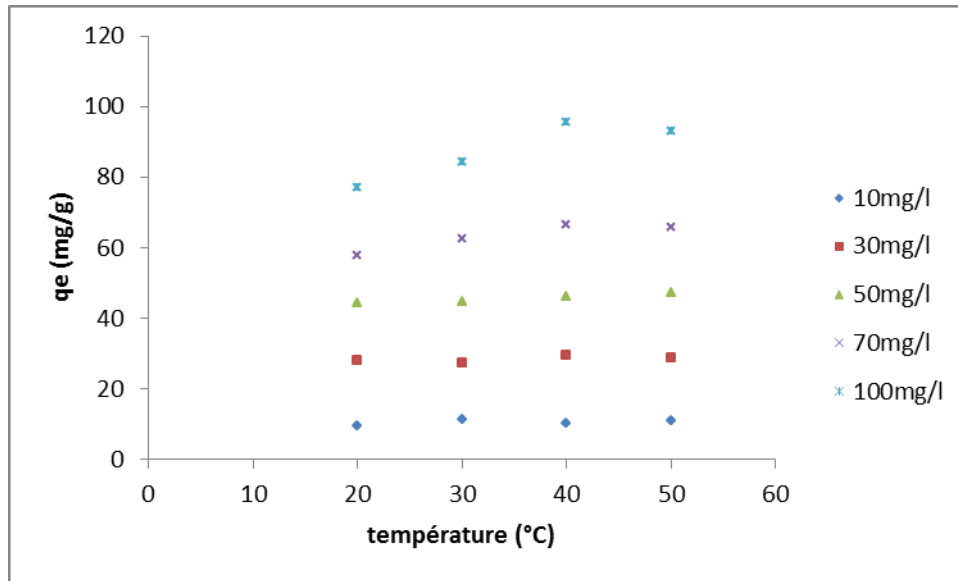


Fig.IV.12. Effet de la température sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé par le charbon actif issu du polyester.

Conditions : pH3 ; $m_{ad}= 1g/L$; $w=360$ tr/min.

IV.2.4. Influence du pH initial de la solution

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.

Les résultats cinétiques de l'adsorption de l'acide clofibrique ont montré que le pH étudié dans l'intervalle 3 -9, est un facteur critique. D'après la figure (IV.13), il apparaît que l'élimination de l'acide est meilleure à pH très acide (pH3). La quantité adsorbée diminue graduellement lorsque le pH augmente. Il atteint son minimum à pH basique (pH=9). La Figure IV.13, indique que l'évolution de l'adsorption en fonction du pH, pour les trois charbons actifs : coton, polyester, viscosse, sont très semblables.

Résultats et discussions

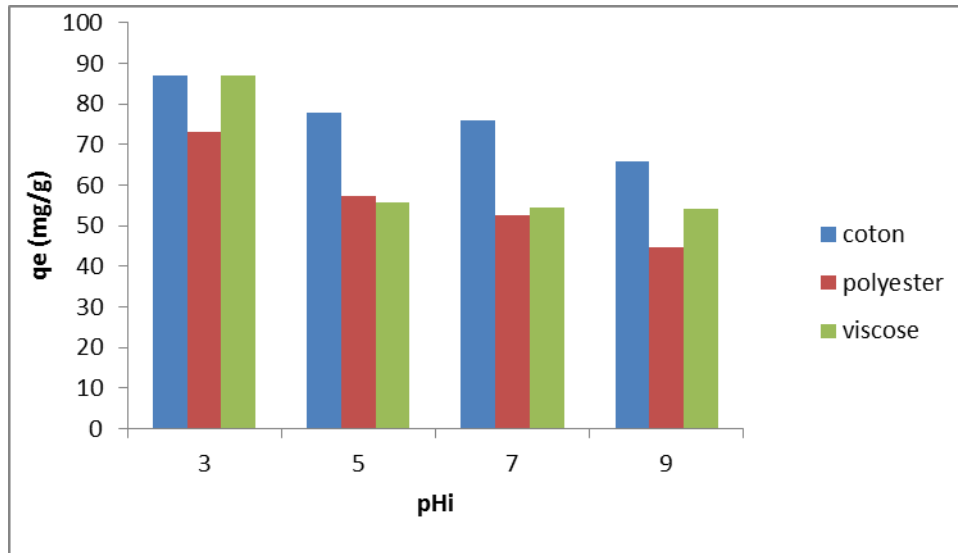


Fig. IV.13. Effet du pH initial sur la quantité d'acide clofibrique adsorbé sur les charbons actifs préparés.

Conditions : $T=20^{\circ}\text{C}$; $C_0=100\text{mg/l}$; $m_{\text{act}}=1\text{g/L}$; $w=360\text{tr/min}$.

La molécule d'acide clofibrique étant un électrolyte faible son pK_a est de 3,6 [1]) et son ionisation est fortement dépendante du pH. Pour un $\text{pH} < 2$ l'acide est sous forme moléculaire (molécules non dissociées), à $\text{pH}=3.6$, environ 50 % en moles de l'acide sont déjà sous la forme dissociée et pour $\text{pH} > 5$, la forme dissociée représente plus de 99 % en moles [2]. Le diagramme de spéciation de l'acide clofibrique en fonction du pH est présenté ci-dessous (Figure IV.14).

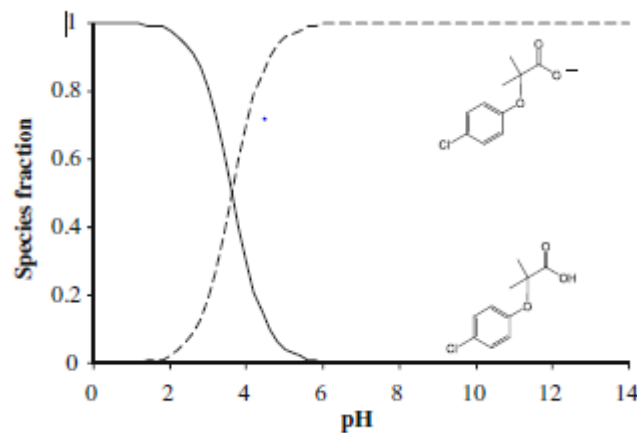


Fig. IV.14. Diagramme de spéciation de l'acide clofibrique en fonction du pH [3,4].

L'évolution de l'adsorption dans le domaine acide ($\text{pH}=3$) s'explique par le fait que le pH est inférieur au pH_{PZC} des charbons qui est d'environ 3,7 (~ 4). Dans ce milieu ($\text{pH}<4$), le charbon est chargé positivement et l'acide clofibrique 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 dispersion ou dipolaire [5].

Résultats et discussions

La diminution de l'adsorption pour des $pH > pH_{PZC}$ 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'adsorbant et l'adsorbé.

La suite des essais expérimentaux seront réalisés à pH3.

IV.3. Cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature. Nous avons testé particulièrement trois modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux : le 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 le coefficient de corrélation (R^2) et la valeur absolue du pourcentage d'erreur moyen (APE (%)) [6] calculée comme suit:

$$(\%) APE = \frac{100 \sum |q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}|}{N q_{e \text{ exp}}} \quad (IV.1)$$

$q_{e \text{ exp}}$: quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement

$q_{e \text{ cal}}$: quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle

N : le nombre de points expérimentaux

IV.3.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier-ordre décrit dans le chapitre I/B a été testé pour différentes températures et pour cinq concentrations initiales en acide clofibrique. Les représentations de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption de l'acide clofibrique à pH3 sur les trois adsorbants préparés à partir du coton, du polyester et de la viscose sont présentées dans les figures (IV.15 - 23). Les valeurs de q_e et k_1 sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine si les courbes obtenues sont des droites.

Résultats et discussions

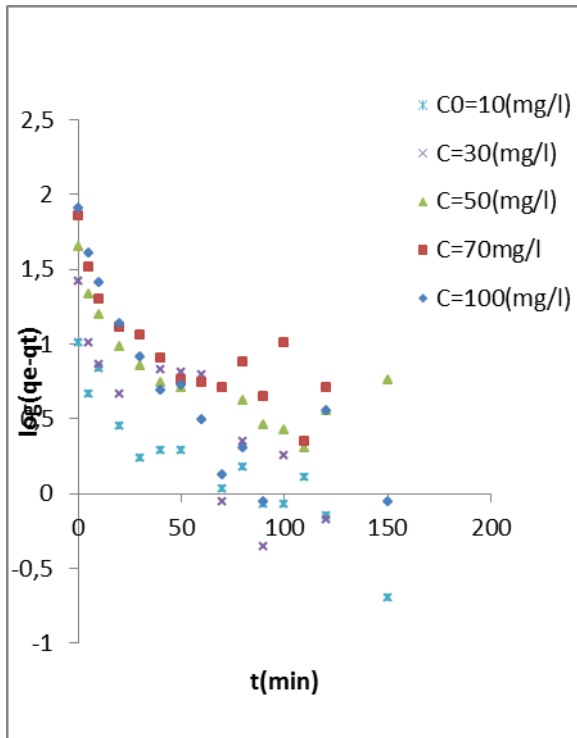


Fig.IV.15. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 20 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

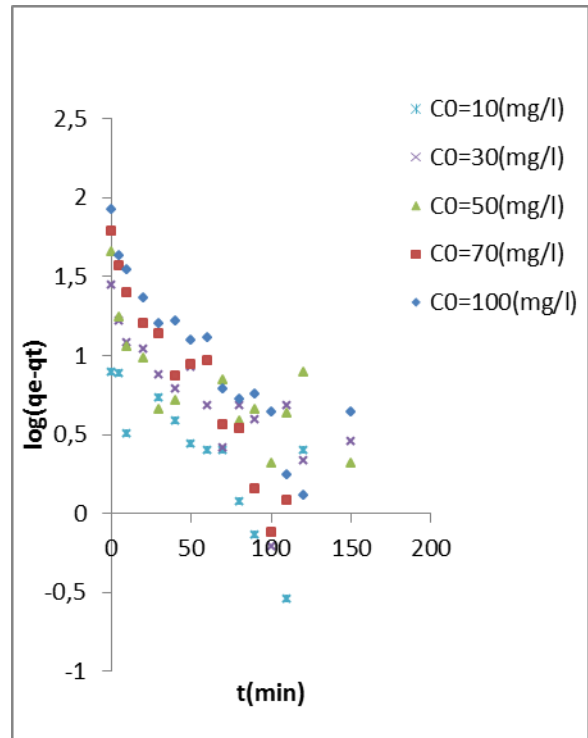


Fig.IV.16. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 30 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

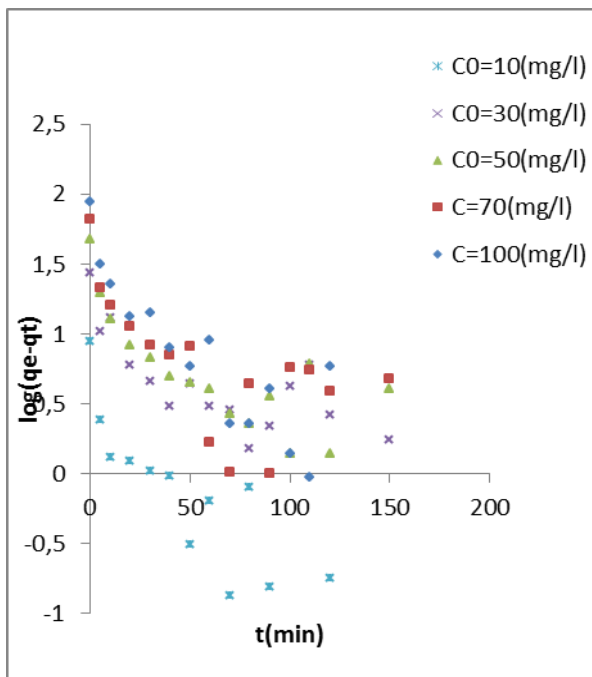


Fig.IV.17. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 40 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

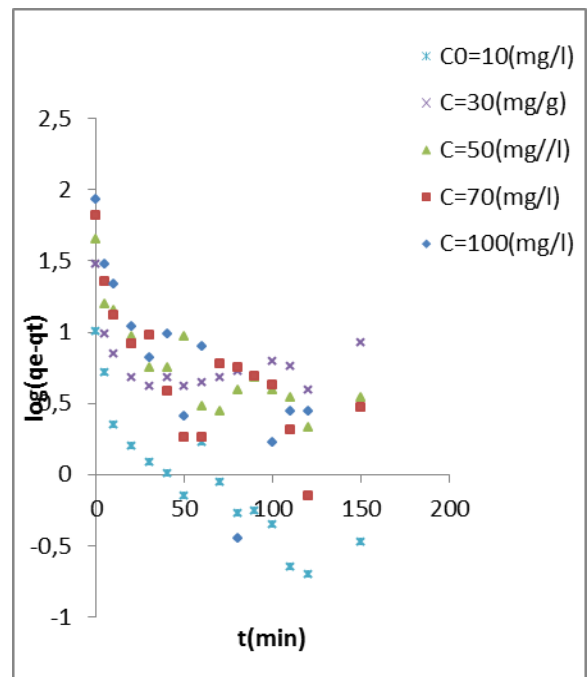


Fig.IV.18. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du Coton à 50 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

Résultats et discussions

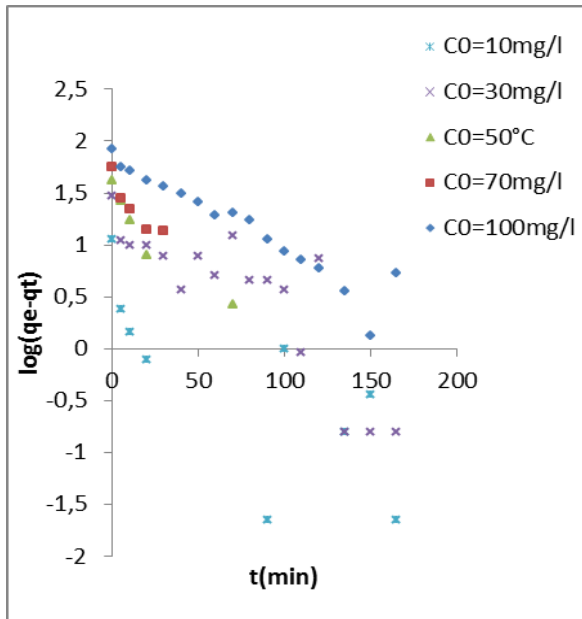


Fig.IV.19. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 20 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

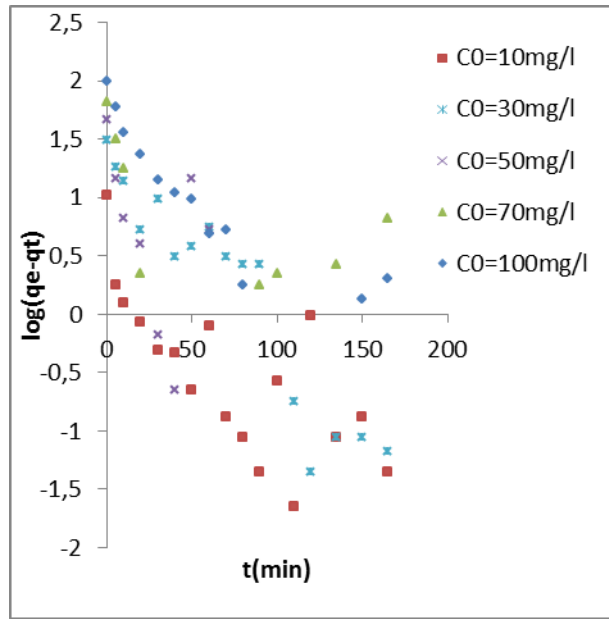


Fig.IV.20. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 30 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

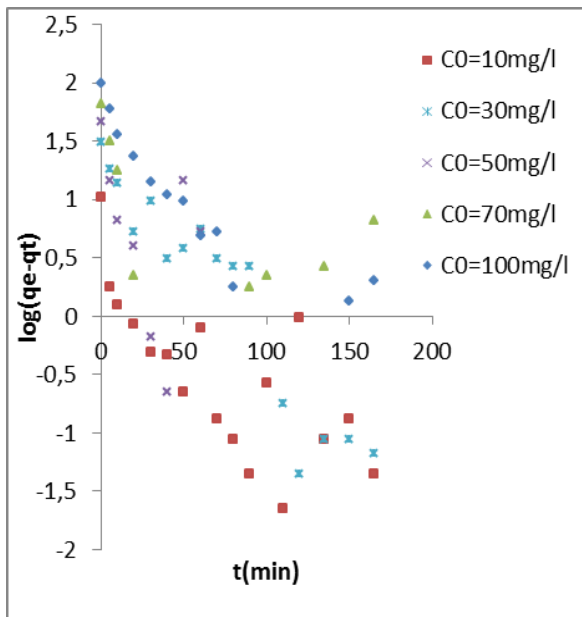


Fig.IV.21. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 40 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

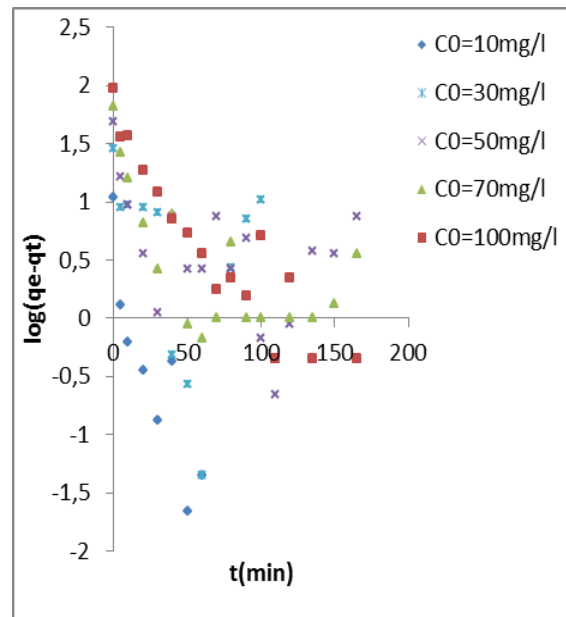


Fig.IV.22. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester à 50 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

Résultats et discussions

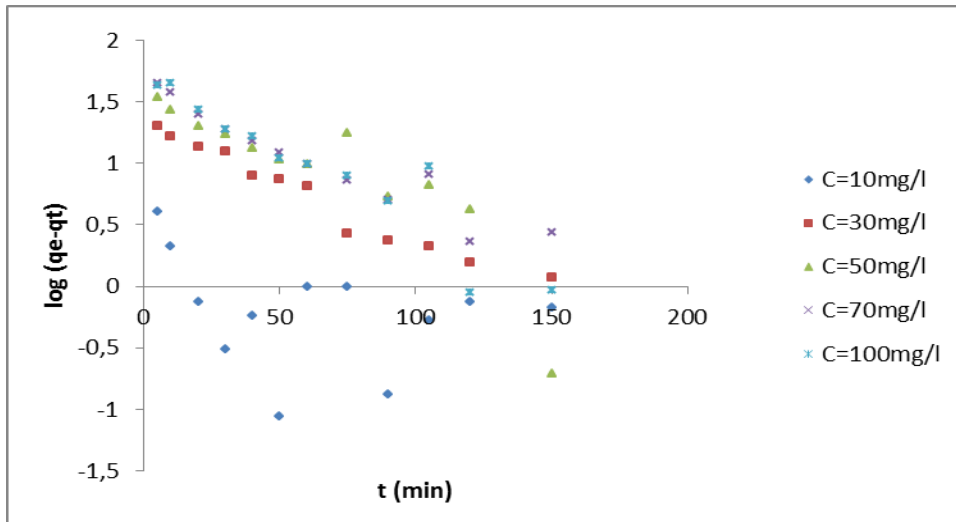


Fig.IV.23. Cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif issu de la viscosse à 20 °C : Modèle pseudo-premier ordre.

Les constantes de vitesse k_1 et les quantités d'acide clofibrique adsorbé, déterminées expérimentalement et calculées à partir du modèle sont rassemblées dans les tableaux IV.(3 – 5). On remarque que les $q_{e\text{ cal}}$ sont très différents des $q_{e\text{ exp}}$ et les coefficients de corrélation R^2 sont très faibles. On conclut donc que la cinétique n'est pas décrite par le modèle de pseudo-premier-ordre quel que soit l'adsorbant.

Résultats et discussions

Tableau IV.3. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu du coton.

T(°C)	C ₀ (mg/L)	k ₁ (min) ⁻¹	q _e exp(mg/g)	q _e cal(mg/g)	R ²
20	10.44	0,02	10,20	5,65	0,85
	30	0,03	27,82	14,22	0,74
	50	0,01	44,11	15,70	0,61
	70	0,02	63,00	25,47	0,66
	100	0,05	83,66	35,56	0,22
30	10	0,02	9,84	6,90	0,63
	30	0,02	27,95	14,72	0,63
	50	0,01	45,19	14,83	0,57
	70	0,03	65,55	43,05	0,94
	100	0,02	84,20	42,66	0,83
40	10	0,03	8,91	3,14	0,81
	30	0,01	27,28	9,59	0,53
	50	0,01	47,82	13,84	0,56
	70	0,01	65,08	15,24	0,37
	100	0,03	87,15	32,06	0,74
50	10.22	0,02	10,04	3,60	0,79
	30	0,01	28,66	7,67	0,11
	50	0,01	44,06	14,42	0,64
	70	0,02	59,24	16,00	0,53
	100	0,03	83,06	25,70	0,61

Tableau IV.4. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu du polyester

T (°C)	C ₀ (mg/L)	K ₁ (min) ⁻¹	q _e exp(mg/g)	q _e cal(mg/g)	R ²
20	10	0,02	9,49	0,99	0,19
	30	0,02	26,76	27,80	0,62
	50	0,02	42,83	39,08	0,78
	70	0,03	59,02	39,99	0,88
	100	0,02	79,40	57,15	0,88
30	11.55	0,02	11,10	2,65	0,57
	30	0,25	24,25	22,86	0,71
	50	0,03	43,82	28,18	0,89
	70	0,04	61,98	41,02	0,81
	100	0,02	83,76	69,66	0,92
40	10	0,02	9,99	1,51	0,53
	30	0,04	28,68	25,64	0,89
	50	0,03	44,20	10,86	0,16
	70	0,01	65,80	16,37	0,36
	100	0,02	96,98	37,33	0,80
50	11.33	0,08	11,01	2,82	0,78
	30	0,01	27,04	6,00	0,08
	50	0,01	45,61	7,64	0,19
	70	0,01	64,56	9,98	0,43
	100	0,03	93,07	34,91	0,85

Résultats et discussions

Tableau IV.5. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu de la viscosse.

T(°C)	C ₀ (mg/L)	k ₁ (min) ⁻¹	q _e exp(mg/g)	q _e cal(mg/g)	R ²
20	10	0,01	9,42	0,97	0,10
	30	0,02	28,82	20,00	0,97
	50	0,03	49,10	44,77	0,76
	70	0,02	62,56	37,24	0,91
	100	0,03	90,20	49,10	0,88

IV.3.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Pour tester la validité du modèle de pseudo-second-ordre il suffit de porter t/q_t en fonction de t . Si les tracés obtenus sont des droites, alors l'adsorption de l'acide sur les adsorbants préparés est décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Les figures IV.(24 – 42) obtenues en portant t/q_t en fonction de t sont des droites. Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de k_2 , $q_{e\text{ cal}}$, le % APE et les coefficients de corrélation (R^2). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux IV.(6 -8). Nous remarquons que le modèle de pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de l'acide clofibrique sur les trois charbons actifs préparés. En effet, les coefficients de corrélation sont très élevés (proches de 1), les erreurs moyennes (APE (%)) sont très faibles et pour finir, les valeurs de $q_{e\text{ cal}}$ sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

L'effet de la concentration initiale se manifeste sur les valeurs des constantes de vitesse (tableaux IV.(6 -8)). Ces dernières, mettent en évidence la diminution des constantes de vitesse avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce comportement peut être attribué éventuellement, à la saturation des sites actifs dès les premiers instants de contact adsorbant/solution, ce qui ralentit le processus d'adsorption.

Résultats et discussions

Tableau IV.6. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système acide clofibrique-charbon actif issu du coton

T (°C)	C ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mg min)	q _{e cal} (mg/g)	q _{e exp} (mg/g)	R ²	APE(%)
20	10,44	0,01	10,42	10,20	0,996	0,22
	30	0,01	27,03	27,82	0,995	0,29
	50	0.48 10 ⁻²	45,45	44,11	0,997	0,30
	70	0.22 10 ⁻²	66,67	63	0,996	0,58
	100	0.27 10 ⁻²	83,33	83,66	0,999	0,04
30	10	0,01	10,53	9,84	0,994	0,07
	30	0.27 10 ⁻²	29,41	27,95	0,993	0,52
	50	0.37 10 ⁻²	45,45	45,19	0,995	0,06
	70	0,003	66,67	65,55	0,998	0,17
	100	0,12 10 ⁻²	90,91	84,20	0,997	0,80
40	10	0,03	9,09	8,91	0,999	0,20
	30	0,01	27,78	27,28	0,996	0,18
	50	0.39 10 ⁻²	50	47,82	0,999	0,46
	70	0.35 10 ⁻²	66,67	65,68	0,996	0,15
	100	0.3 10 ⁻²	90,91	87,15	0,999	0,43
50	10.22	0,01	10,31	10,04	0,997	0,27
	30	0,01	29,41	28,66	0,986	0,26
	50	0.38 10 ⁻²	45,45	44,06	0,996	0,32
	70	0.38 10 ⁻²	66,67	59,24	0,997	1,25
	100	0.3 10 ⁻²	90,91	83,06	0,998	0,94

Résultats et discussions

Tableau IV.7. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système acide clofibrrique-charbon actif issu du polyester

T(°C)	C ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mgmin)	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)	R ²	APE(%)
20	10	0,26	9,49	9,62	0,997	0,08
	30	0.15 10 ⁻²	26,76	35,71	0,991	2,79
	50	0.07 10 ⁻²	42,83	55,56	0,99	2,12
	70	0.01 10 ⁻²	59,02	66,67	0,995	0,76
	100	0.07 10 ⁻²	84,34	100	0,989	1,09
30	11.55	0,16	11,10	11,36	0,997	0,14
	30	0.27 10 ⁻²	24,25	31,25	0,992	2,40
	50	0,01	43,82	45,45	0,991	0,27
	70	0.27 10 ⁻²	61,98	66,67	0,987	0,45
	100	0.037 10 ⁻²	79,65	100	0,989	1,50
40	10	0,05	9,99	10,42	0,997	0,25
	30	0,01	28,68	33,33	0,996	1,35
	50	0.95 10 ⁻²	44,20	47,62	0,998	0,55
	70	0.27 10 ⁻²	65,81	66,67	0,988	0,08
	100	0.07 10 ⁻²	96,98	111,11	0,998	0,86
50	11.33	0,11	11,01	11,24	0,999	0,12
	30	0,01	27,04	30,30	0,995	1,00
	50	0,01	45,62	47,62	0,988	0,31
	70	0,01	64,57	66,67	0,997	0,19
	100	0.2 10 ⁻²	93,53	100	0,999	0,41

Tableau IV.8. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système acide clofibrrique-charbon actif issu de la viscosse.

T(°C)	C ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mgmin)	q _e cal (mg/g)	q _e exp (mg/g)	R ²	APE(%)
20	10	0,11	10,20	9,42	1,00	0,64
	30	0,001	31,25	28,82	0,99	0,65
	50	0.88 10 ⁻³	52,63	49,10	0,96	0,56
	70	0.81 10 ⁻³	71,43	62,56	1,00	1,09
	100	0.15 10 ⁻³	90,91	90,20	0,99	0,06

Résultats et discussions

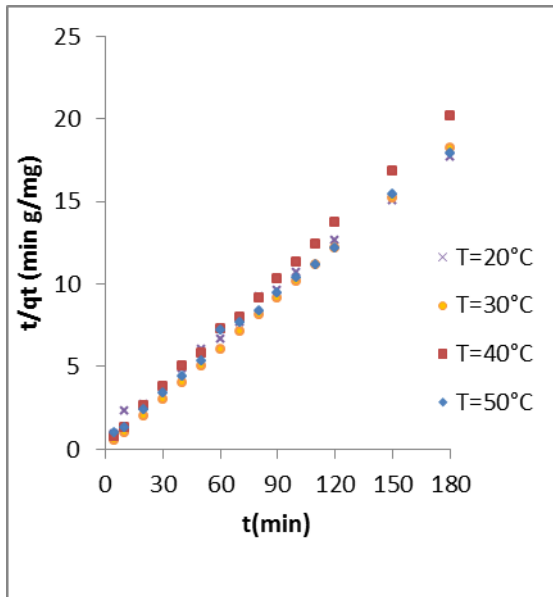


Fig.IV.24. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, C=10(mg/L)).

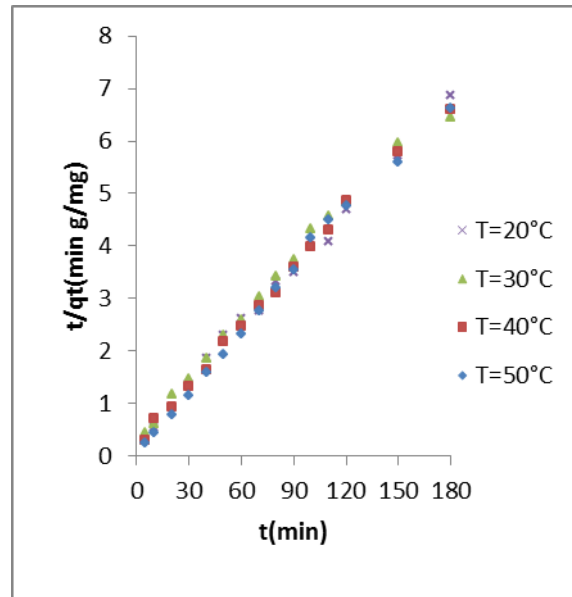


Fig.IV.25. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, C=30(mg/L)).

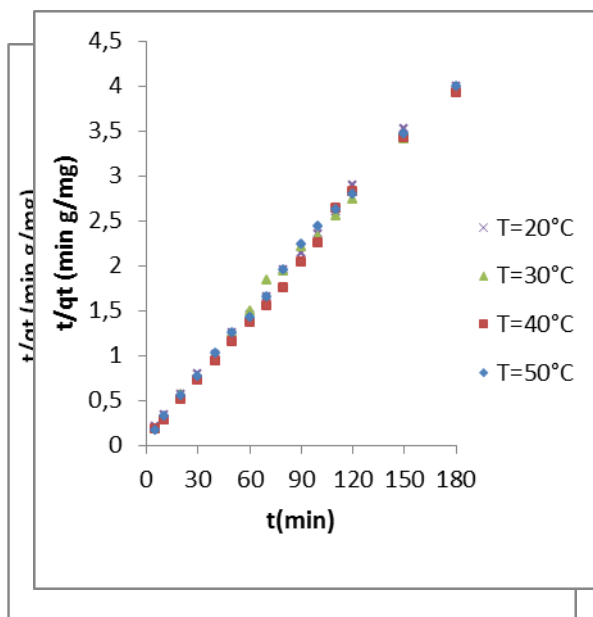


Fig.IV.26. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif (coton) (pH=3, C=50(mg/L)).

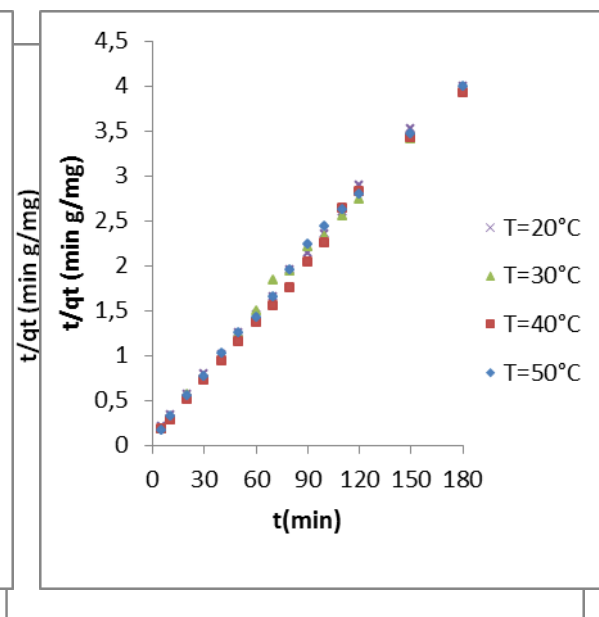


Fig.IV.27. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif (coton) (pH=3, C=70(mg/L)).

Résultats et discussions

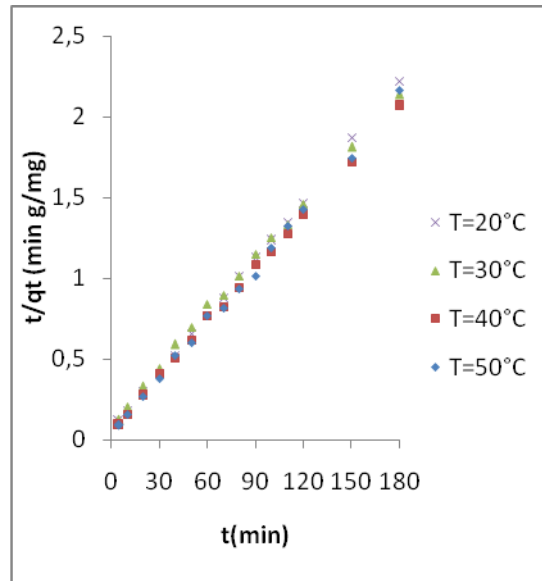


Fig.IV.28. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif, (Coton) (pH=3, C=100(mg/L)).

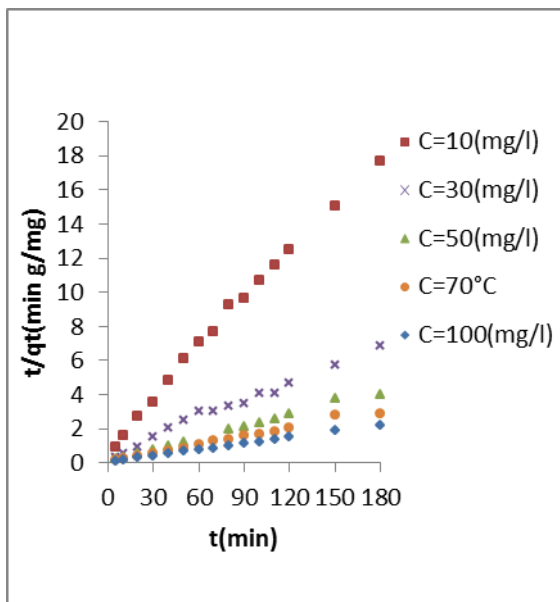


Fig.IV.29. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, T=20°C).

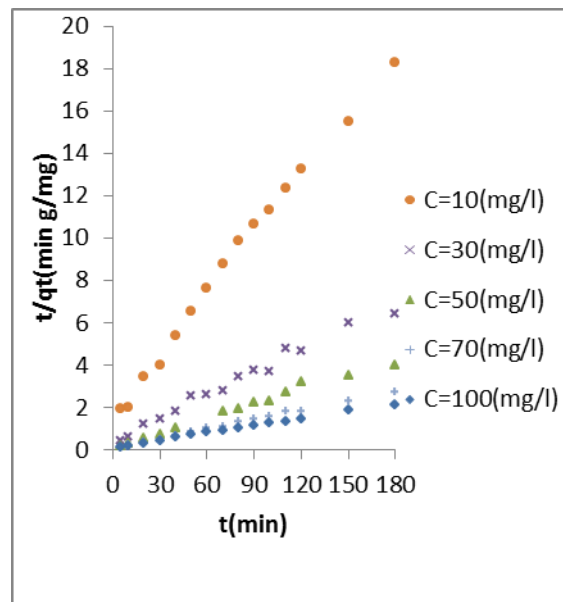


Fig.IV.30. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, T=30°C).

Résultats et discussions

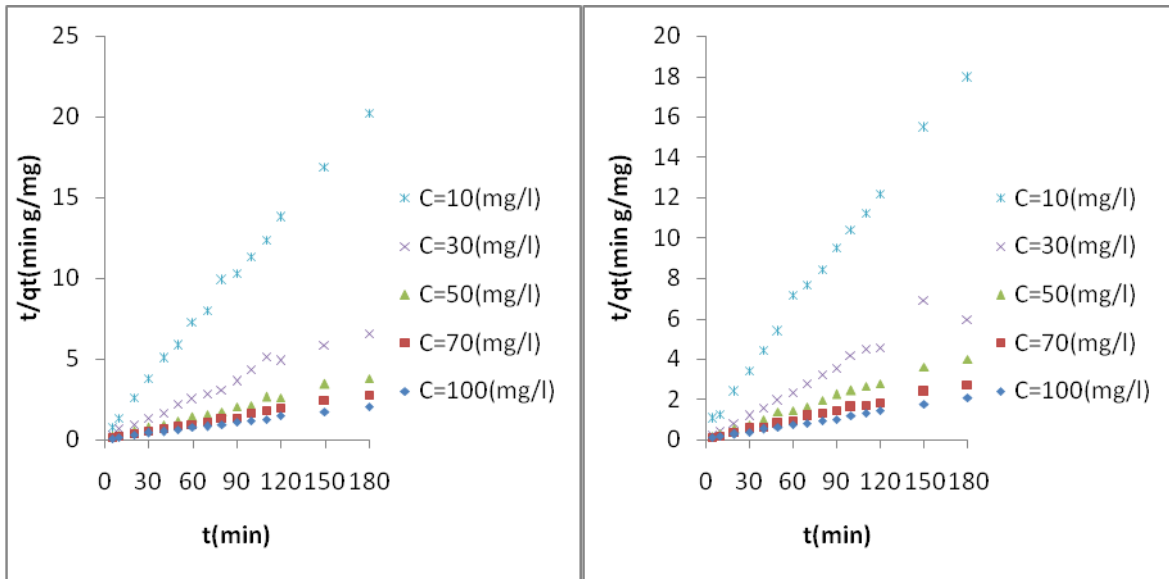


Fig.IV.31. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, T=40°C).

Fig.IV.32. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du coton (pH=3, T=50°C).

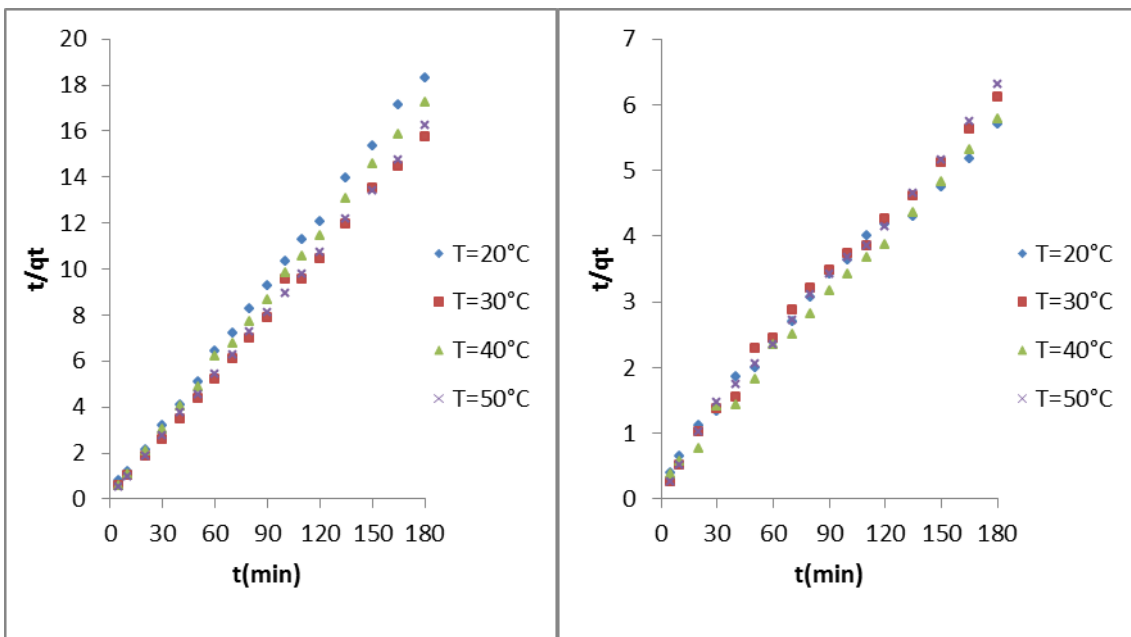


Fig.IV.33. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=10 mg/L).

Fig.IV.34. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=30 mg/L).

Résultats et discussions

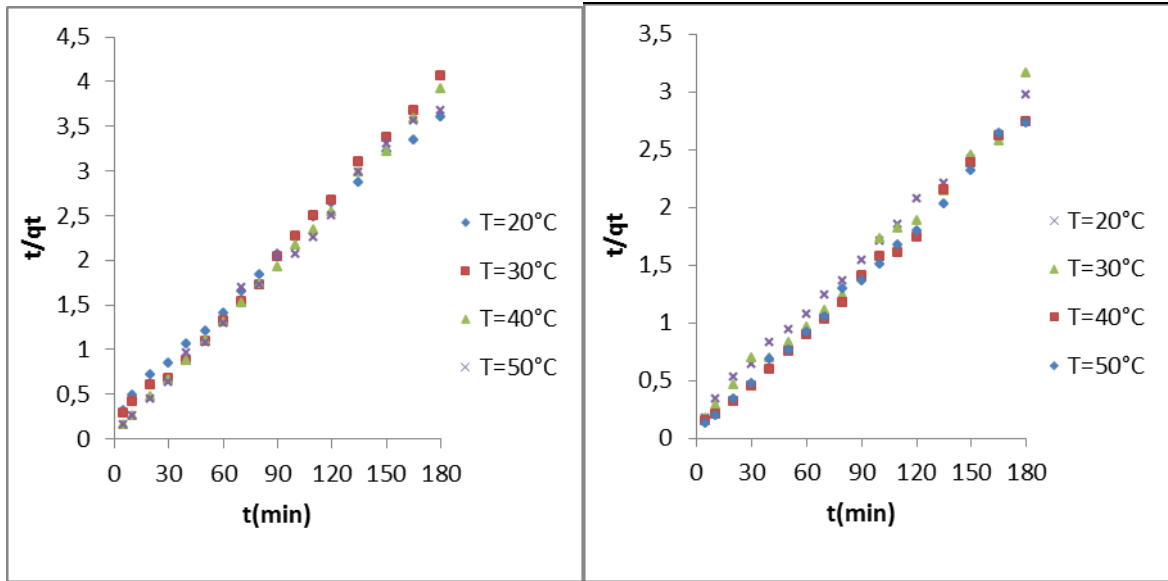


Fig.IV.35. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=50 mg/L).

Fig.IV.36. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=70 mg/L).

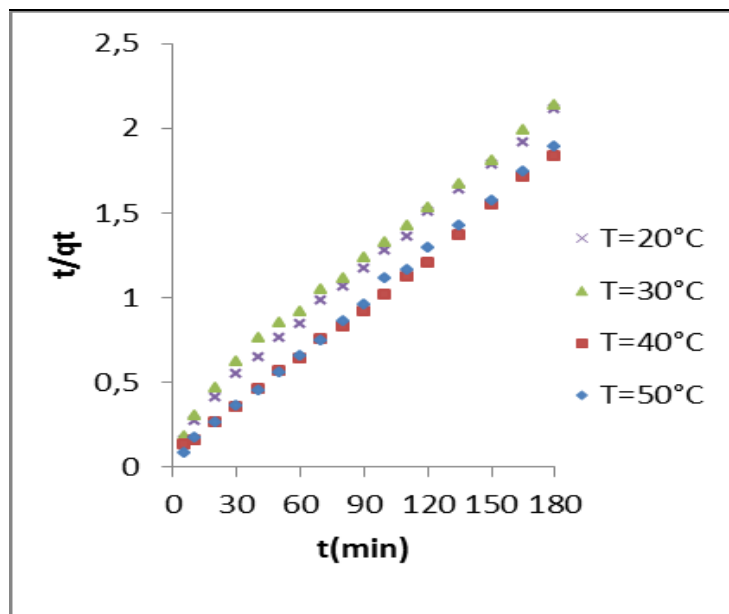


Fig.IV.37. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, C=100 mg/L).

Résultats et discussions

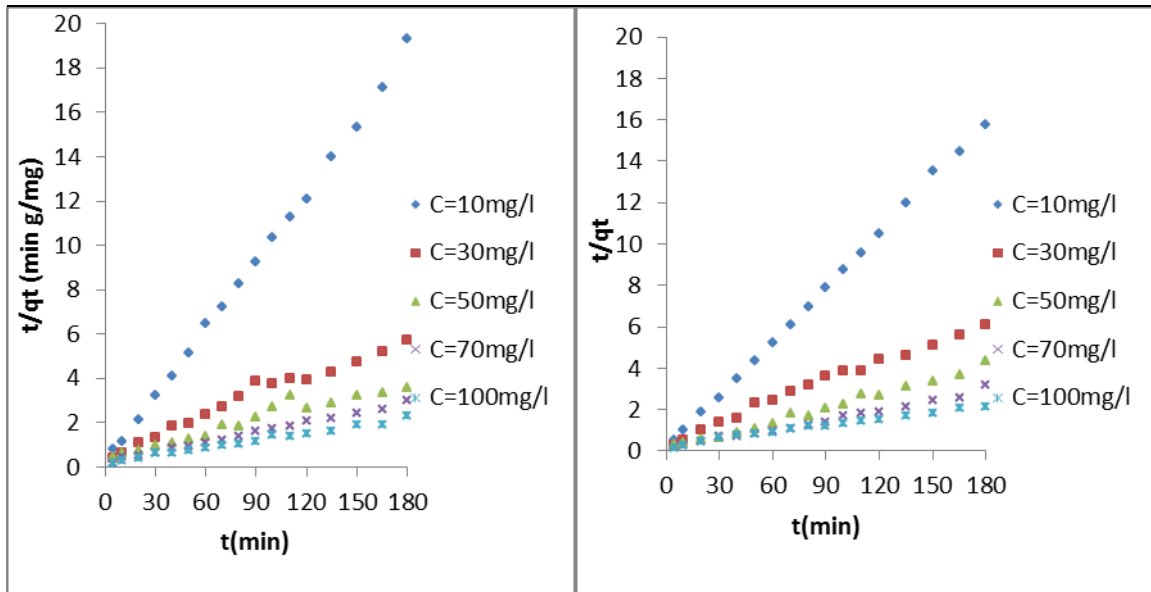


Fig.IV.38. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, T=20 °C).

Fig.IV.39. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, T=30 °C).

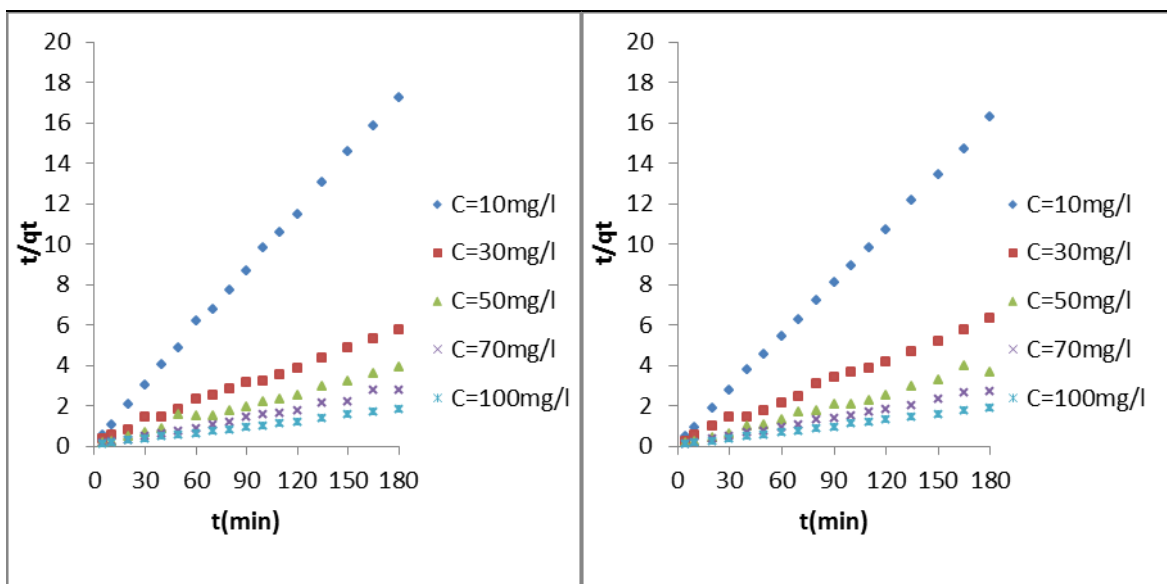


Fig.IV.40. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, T=40 °C).

Fig.IV.41. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu du polyester (pH=3, T=50 °C).

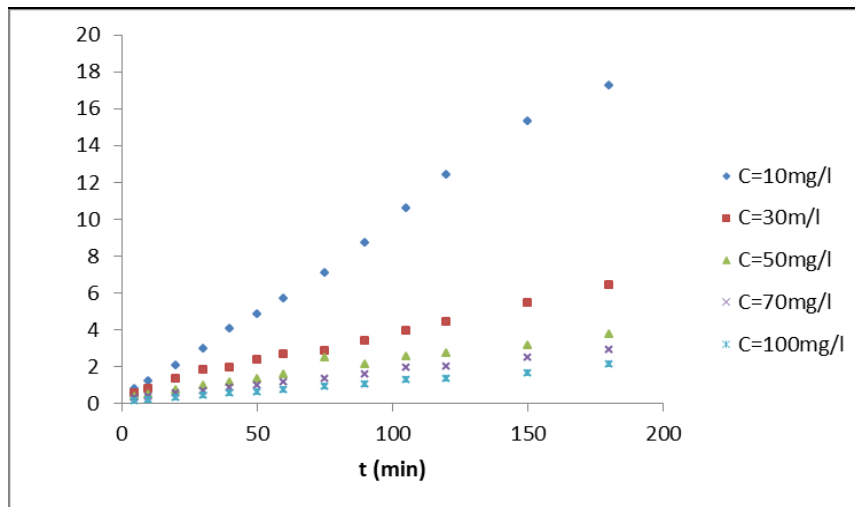


Fig. IV.42. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'acide clofibrique sur le charbon actif issu de la viscosse (pH=3, T=20°C).

IV.3.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Selon le modèle de diffusion intra-particulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. 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 [7]. Nous avons présentées les figures IV.(43-45) obtenues à 20 °C, pour différentes concentrations initiales et pour les trois types d'adsorbants préparés. Les courbes obtenues présentent deux segments de droite avec des pentes K_{d1} et K_{d2} . Le premier segment est relatif à la diffusion du soluté tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre. Nous constatons que la majorité des droites ne passent pas par l'origine et que les coefficients de corrélation sont trop faibles. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas affirmer de manière définitive que la diffusion intra-particulaire est le processus limitant.

Résultats et discussions

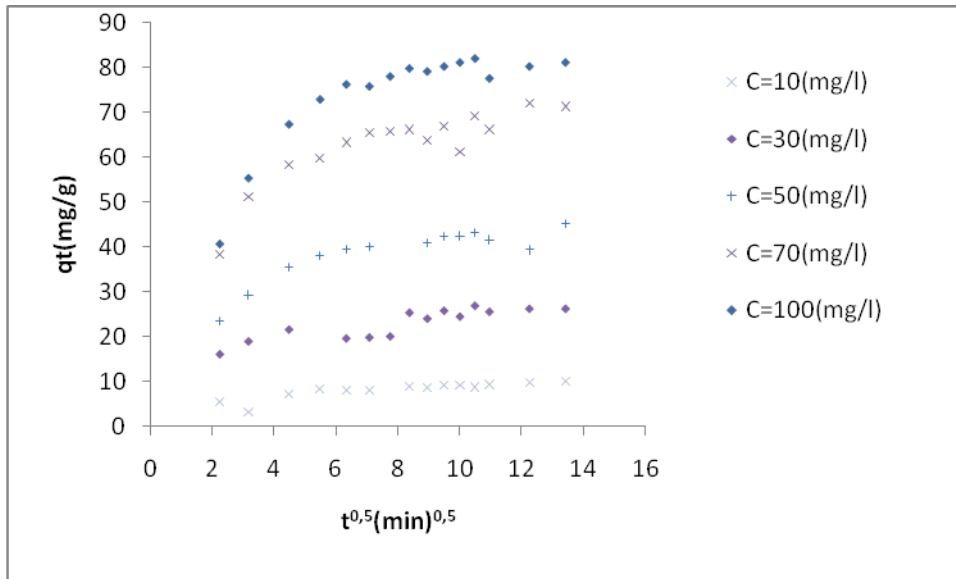


Fig. IV.43. Représentation de la quantité d'acide adsorbé sur l'adsorbant issu du coton à un instant t en fonction de $t^{0,5}$ pour différentes concentrations ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$).

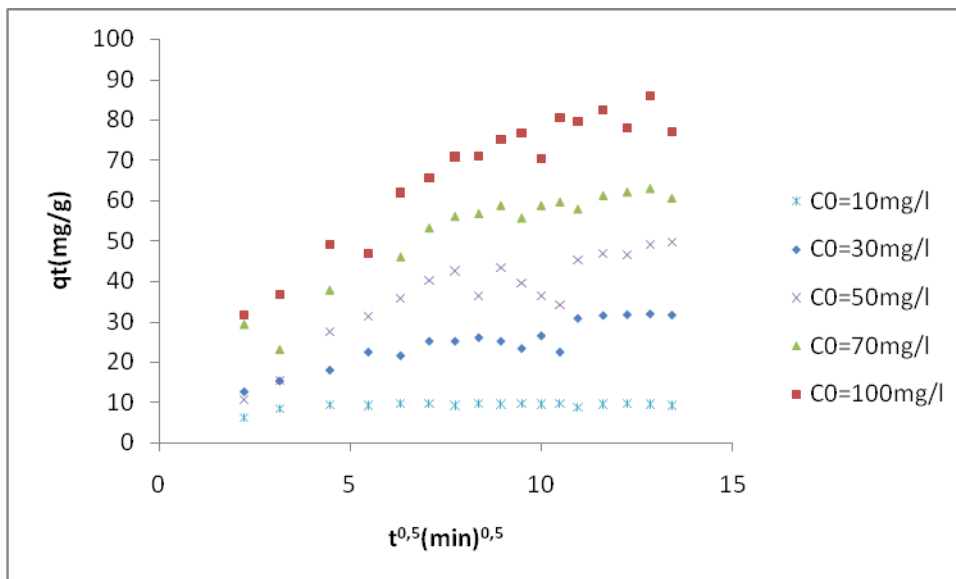


Fig. IV.44. Représentation de la quantité d'acide adsorbé sur l'adsorbant issu du polyester à un instant t en fonction de $t^{0,5}$ pour différentes concentrations ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$).

Résultats et discussions

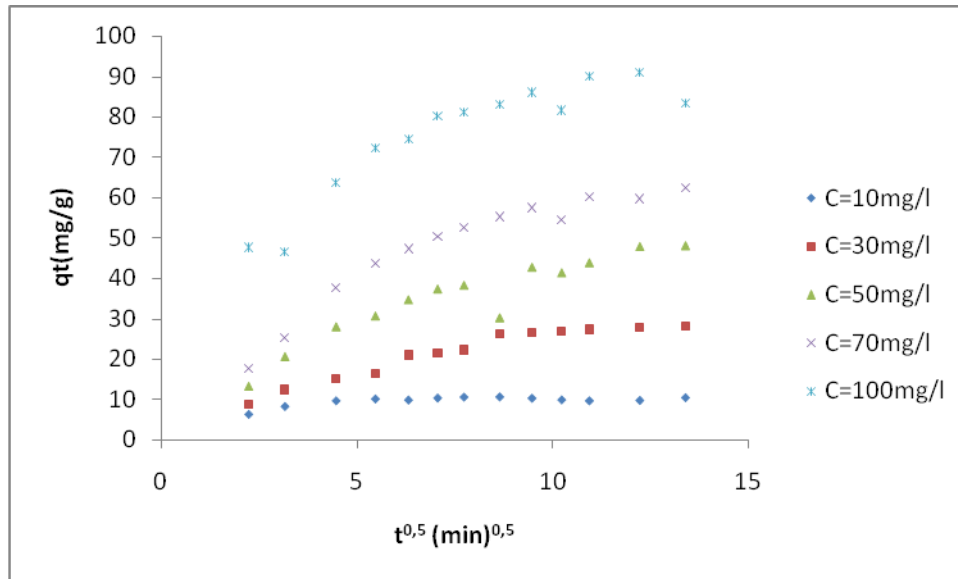


Fig.IV.45. Représentation de la quantité d'acide adsorbé sur l'adsorbant issu de la viscose à un instant t en fonction de $t^{0,5}$ pour différentes concentrations ($T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$).

Résultats et discussions

Tableau.IV.9 : Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du coton.

T(°C)	C ₀ (mg/L)	K _{d1} (g/mg min)	R ²	K _{d2} (g/mg min)	R ²
20	10	1,35	0,594	0,15	0,864
	30	2,45	0,985	0,53	0,672
	50	2,45	0,925	0,32	0,095
	70	8,71	0,931	1,19	0,588
	100	8,50	0,943	0,66	0,358
30	10	2,27	0,954	0,19	0,685
	30	2,35	0,945	0,51	0,531
	50	3,66	0,933	0,80	0,665
	70	9,36	0,962	1,78	0,793
	100	8,41	0,948	2,07	0,596
40	10	1,20	1	0,15	0,721
	30	1,78	0,9	0,48	0,223
	50	1,78	0,918	0,54	0,264
	70	3,49	0,96	1,16	0,053
	100	5,07	0,99	0,64	0,655
50	10	3,22	1	0,16	0,734
	30	1,70	0,938	0,58	0,303
	50	3,18	0,958	0,63	0,473
	70	6,28	0,921	1,33	0,37
	100	5,72	0,983	0,09	0,321

Résultats et discussions

Tableau.IV.10. Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir du polyester.

T (°C)	C ₀ (mg/L)	K _{d1} (g/mg min)	R ²	K _{d2} (g/mg min)	R ²
20	10	1,35	0,897	0,01	0,002
	30	1,72	0,837	2,11	0,538
	50	5,94	0,984	2,62	0,594
	70	5,58	0,799	1,25	0,775
	100	1,44	0,51	3,62	0,845
30	10	0,74	0,982	0,03	0,043
	30	1,56	0,788	1,43	0,567
	50	8,94	0,991	2,28	0,068
	70	6,44	0,94	0,49	0,126
	100	6,58	0,992	3,60	0,843
40	10	0,38	0,98	0,05	0,118
	30	5,81	0,993	0,98	0,709
	50	3,33	0,885	1,34	0,362
	70	10,23	0,94	0,50	0,14
	100	11,37	0,921	1,09	0,479
50	10	0,33	0,903	0,04	0,367
	30	0,29	0,538	0,20	0,019
	50	4,67	0,954	0,35	0,081
	70	7,23	0,965	0,41	0,133
	100	7,83	0,941	0,71	0,567

Résultats et discussions

Tableau.IV.11. Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système acide clofibrique-charbon actif issu à partir de la viscosse.

T (°C)	C ₀ (mg/L)	K _{d1} (g/mg min)	R ²	K _{d2} (g/mg min)	R ²
20	10	1,44	0,963	0,02	0,028
	30	2,64	0,959	1,00	0,758
	50	5,37	0,964	2,07	0,69
	70	8,28	0,994	1,95	0,885
	100	7,70	0,929	1,11	0,35

IV.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en acide clofibrique. Les figures IV.(46-48), représentent la quantité d'acide clofibrique adsorbé à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration en solution à l'équilibre (C_e) à différentes températures pour les deux charbons préparés à partir du coton et du polyester et à T=20°C pour le charbon préparé à partir de la viscosse.

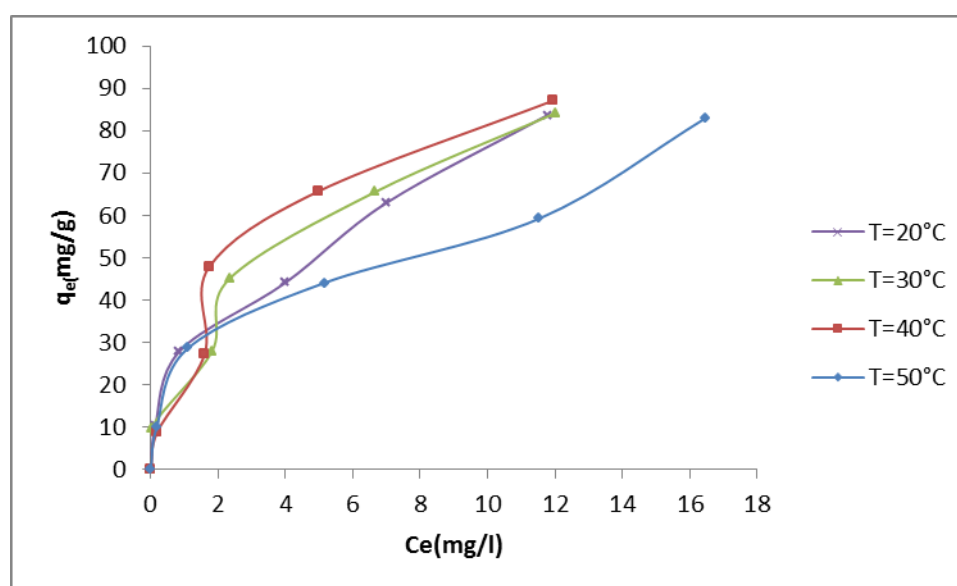


Fig. IV.46. Isothermes d'adsorption de l'acide clofibrique sur le charbon actif préparé à partir du coton à différentes températures.

Résultats et discussions

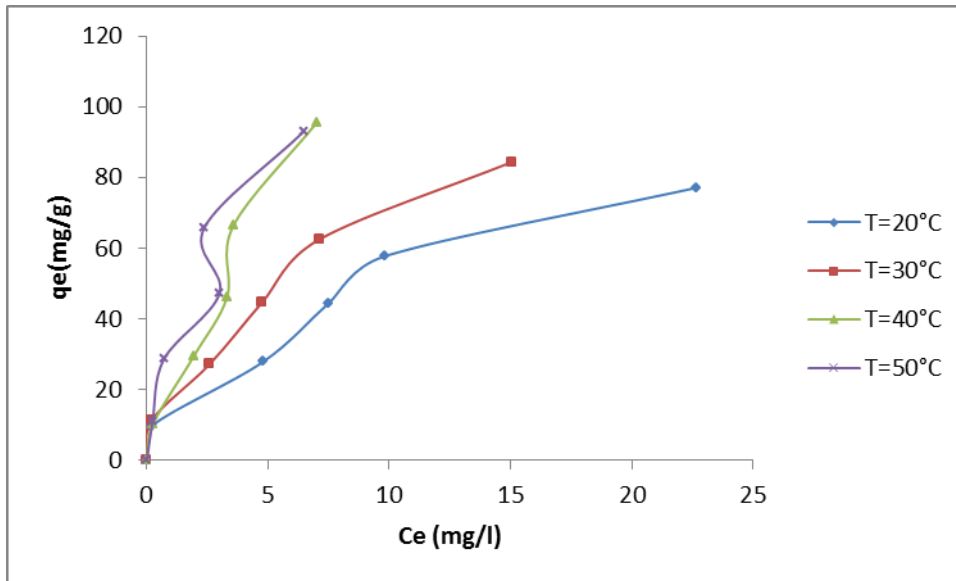


Fig. IV.47. Isothermes d'adsorption à différentes températures de l'acide clofibrique sur le charbon actif préparé à partir du polyester.

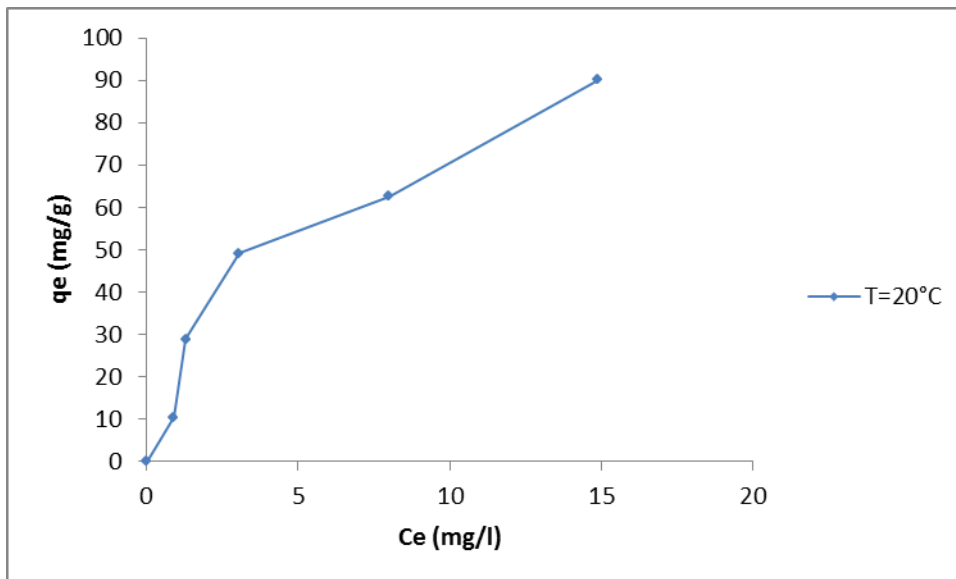


Fig. IV.48. Isotherme d'adsorption à 20 °C de l'acide clofibrique sur le charbon actif préparé à partir de la viscose.

IV.5. Modélisation des isothermes

Les isothermes d'adsorption obtenues (figures IV.46 – 48) ont une allure similaire et elles sont de type L si on se réfère la classification de Giles et al. (1960) [8]. Ce type d'isothermes suggère que les molécules s'adsorbent à plat sur la surface de l'adsorbant et qu'il n'y a pas de compétition entre l'acide clofibrique et les molécules d'eau pour l'occupation des sites d'adsorption.

Les résultats expérimentaux ont été traités au moyen des formes linéaires des modèles de Freundlich, Langmuir et d'Elovich. Les constantes de Langmuir (K_L et q_m), de Freundlich (K_f et n) et

Résultats et discussions

d'Elovitch (K_E , q_m) ont été déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites obtenues. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux IV.(12 – 14).

La différence de comportement entre les trois charbons est probablement due à leurs caractéristiques physico-chimiques telles que la surface spécifique S_{BET} , le volume poreux ainsi que la nature des groupements fonctionnels de surface.

$$SSE = ([\sum(q_{exp} - q_{cal})^2]/N)^{1/2} \quad (IV.2)$$

Les résultats présentés dans les tableaux IV.(12 – 14) montrent que les constantes du modèle de Langmuir diffèrent d'une forme de linéarisation à l'autre. Pour le système acide clofibrigue-charbons actifs issus des trois types de tissus, les coefficients de corrélation (R^2), les erreurs moyennes (APE (%)) et la comparaison des q_m aux $q_{e\ exp}$, ont permis de conclure que le modèle de langmuir n'est pas adéquat et que c'est plutôt le modèle de freundlich qui semble décrire le processus d'adsorption des deux systèmes : 'acide clofibrigue- charbon actif préparé à partir du coton et acide clofibrigue – charbon actif préparé à partir du polyester car les R^2 sont élevées et l'erreur moyenne APE(%) est faible. Concernant le système acide clofibrigue-charbon actif préparé à partir de la viscosse, aucun des modèles testés ne semble en mesure de décrire l'adsorption.

Les faibles valeurs des coefficients de corrélation (R^2) des droites de régression obtenues avec le modèle d'Elovich ainsi que les faibles valeurs de q_m calculées comparées aux $q_{e\ exp}$, nous a permis de conclure que le modèle d'Elovich ne décrit pas le processus d'adsorption de l'acide clofibrigue sur les trois charbons actifs.

Paramètres adimensionnels n et R_L

D'après l'étude bibliographique, quand n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est considérée comme facile. Ce qui est le cas pour le système acide clofibrigue- charbon préparé à partir du coton.

Pour le système acide clofibrigue-charbon actif préparé à partir du polyester, n est compris entre 2 et 10 pour des températures faibles, par conséquent l'adsorption est facile. Pour des températures élevée n est compris entre 1 et 2, l'adsorption dans ce cas est moyennement difficile.

Pour le système acide clofibrigue-charbon actif préparé à partir de la viscosse, n est compris entre 1 et 2 donc l'adsorption est moyennement difficile.

Résultats et discussions

Tableau. IV.12. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour le système acide clofibrique-charbon actif préparé à partir du coton.

Langmuir(F1)				
T(°C)	20	30	40	50
K_L (L/mg)	1,45	16	0,68	1,14
q_m (mg/g)	62,5	50	76,92	62,5
R^2	0,98	0,94	0,98	0,99
APE(%)	29,42	40,86	21,35	28,55
SSE	24,61	34,40	18,61	23,71
R_L	0,01-0,06	0	0,01-0,13	0,01-0,08
Langmuir(F2)				
K_L (L/mg)	0,4	0,4	0,32	0,33
q_m (mg/g)	100	100	111,11	90,91
R^2	0,92	0,90	0,95	0,99
APE(%)	1,41	1,68	1,16	7,40
SSE	1,17	1,41	1,01	6,15
R_L	0,02-0,2	0,02-0,2	0,03-0,24	0,03-0,23
Langmuir F3				
K_L (L/mg)	1,19	9,26	0,57	0,91
q_m (mg/g)	68,69	57,3	86,01	67,29
R^2	0,73	0,51	0,7	0,75
APE(%)	23,36	32,55	13,98	24,07
SSE	19,54	27,41	12,19	19,99
R_L	0,01-0,08	0,0-0,01	0,02-0,15	0,01-0,01
Langmuir F4				
K_L (L/mg)	0,87	4,64	0,28	0,68
q_m (mg/g)	77,00	67,85	93,81	74,70
R^2	0,73	0,51	0,70	0,75
APE(%)	16,11	20,84	17,06	17,42
SSE	13,48	17,55	14,86	14,47
R_L	0,01-0,1	0,-0,02	0,03-0,26	0,01-0,1
Langmuir F5				
K_L (L/mg)	1,47	10,23	0,64	1,10
q_m (mg/g)	60,79	51,15	77,34	60,38
R^2	0,98	0,94	0,98	0,99
APE(%)	31,29	39,74	21,57	31,10
SSE	26,18	33,46	18,80	25,83
R_L	0,01-0,06	0,0-0,01	0,02-0,14	0,01-0,08
Freundlich				
K_f	26,42	32,21	24,60	22,96
n	2,22	3,03	2	2,31
R^2	0,99	0,95	0,94	0,98
APE(%)	4,18	12,43	16,12	7,23
SSE	3,50	10,47	14,05	6,0
Elovich				
K_E	79,36	9,86	0,88	2,18
q_m (mg/g)	31,25	21,74	52,63	28,57
R^2	0,88	0,68	0,78	0,88

Résultats et discussions

Tableau. IV.13. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour le système acide clofibrique-charbon actif préparé à partir du polyester.

Langmuir(F1)				
T(°C)	20	30	40	50
K_L (L/mg)	0,09	2,14	1,63	0,23
q_m (mg/g)	250	66,67	76,92	200
R^2	0,96	0,96	0,77	0,99
APE(%)	40,02	43,28	75,03	9,93
SSE	30,86	36,52	71,76	9,24
R_L	0,01-0,07	0,01-0,07	0,14-0,62	0,02-0,17
Langmuir(F2)				
K_L (L/mg)	0,27	0,78	0,08	0,42
q_m (mg/g)	111,11	71,43	909,09	200
R^2	0,96	0,83	0,61	0,50
APE(%)	3,26	81,91	73,07	21,41
SSE	2,52	69,12	69,88	19,92
R_L	0,08-0,45	0,00-0,01	0,00-0,02	0,02-0,15
Langmuir F3				
K_L (L/mg)	0,44	2,42	1,65	0,25
q_m (mg/g)	86,62	62,97	56,41	180,8
R^2	0,57	0,63	0,49	0,87
APE(%)	31,52	32,64	26,48	14,64
SSE	24,31	27,54	25,33	13,62
R_L	0,01-0,08	0,01-0,08	0,02-0,16	0,02-0,16
Langmuir F4				
K_L (L/mg)	0,25	1,53	0,52	0,22
q_m (mg/g)	115,87	73,67	118,31	200,09
R^2	0,57	0,63	0,31	0,87
APE(%)	20,24	17,60	10,57	6,11
SSE	15,61	14,85	10,11	5,69
R_L	0,02-0,14	0,02-0,17	0,04-0,30	0,03-0,21
Langmuir F5				
K_L (L/mg)	0,06	1,83	1,10	0,23
q_m (mg/g)	367,33	68,36	84,67	190,96
R^2	0,96	0,96	0,77	1
APE(%)	37,86	39,53	33,69	13,56
SSE	29,19	33,36	32,22	12,62
R_L	0,01-0,07	0,01-0,08	0,02-0,15	0,02-0,17
Freundlich				
K_f	17,95	20,56	23,55	29,79
n	2.42	2.21	1.51	1.62
R^2	0,96	0,96	0,90	0,94
APE(%)	13,13	15,24	8,05	1,62
SSE	10,13	12,86	7,70	1,51
Elovich				
K_E	0,65	0,26	0,62	1.0
q_m (mg/g)	76,92	58,82	45,45	30,30
R^2	0,71	0,47	0,47	0,6

Résultats et discussions

Tableau. IV.14. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Elovich pour le système acide clofibrigue-charbon actif préparé à partir de la viscose.

Langmuir(F1)					
$K_L(L/mg)$	$q_m(mg/g)$	R^2	APE(%)	SSE	R_L
1,68	6,99	0,67	92,54	83,44	0,06-0,01
Langmuir(F2)					
0,09	166,67	0,62	6,31	5,69	0,1-0,52
Langmuir(F3)					
0,52	71,13	0,18	30,07	27,11	0,02-0,16
Langmuir(F4)					
0,09	177,23	0,18	14,65	13,21	0,01-0,52
Langmuir(F5)					
0,14	54,29	0,67	59,03	53,22	0,07-0,41
Freundlich					
K_f	n	R^2	APE(%)	SSE	
15,89	1,46	0,77	79,96	72,09	
Elovich					
K_E	q_m		R^2		
0,13	125		0,23		

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes de contact solution adsorbant, que l'adsorption est meilleure à pH3 et la température n'affecte pas de manière significative le processus d'adsorption. L'étude cinétique a montré que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui décrit le processus d'adsorption. Concernant les isothermes d'adsorption, celles-ci sont de type Langmuir quel que soit le précurseur utilisé pour préparer l'adsorbant. C'est le modèle de Freundlich qui décrit le mieux le processus d'adsorption pour les deux charbons actifs préparés à partir du coton et du polyester. En revanche, pour le système acide clofibrigue-charbon actif préparé à partir de la viscose, aucun des modèles testés ne semble en mesure de décrire l'adsorption. Il serait donc intéressant de tester d'autres modèles cités dans la littérature.

References bibliographiques

- [1] Hilal SH., Karickhoff SW., Carreira LA.(1995), A rigorous test for SPARC's chemical reactivity models: estimation of more than 4300 ionization pKa's. *Quantum-chemical Structure-Activity Relationships* , 14(4),348–355.
- [2] Mestre A.S., Pinto M.L., Pires J., Nogueira J.M.F., Carvalho A.P. (2010), Effect of solution pH on the removal of clofibrac acid by cork-based activated carbons, Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal.
- [3] Hilal SH., Karickhoff SW., Carreira LA., Shrestha BP. (2004), Estimation of carboxylic acid ester hydrolysis rate constants. *QSAR & Combinatorial Science* , 22, 917–925.
- [4] Whiteside TS., Hilal SH., Carreira LA. (2006), Estimation of phosphate ester hydrolysis rate constants I. Alkaline hydrolysis. *QSAR & Combinatorial Science* , 25, 123–133.
- [5] Khenniche L and Aissani F. (2010), Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons, *Chemical Engineering Journal*, 55, 728–734.
- [6] Juang R.S., Tseng R.L., Wu F.C., Lee S.H.(1996), Liquid phase adsorption of phenol and its derivatives on activated carbon fibers, *Separation Science and Technology* , 31, 1915–1931.
- [7] Reffas. A. (2010), étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université Mentouri-Constantine.
- [8] Giles C.H., Smith D. (1974), A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical , *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.

Conclusion générale

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, polyester) qui soient efficaces dans l'élimination de produits d'origine pharmaceutique comme l'acide clofibrique en solution aqueuse.

Les charbons actifs préparés à partir de textiles, ont été réalisés par activation chimique en présence d'acide phosphorique (H_3PO_4) avec différents taux d'imprégnation (25%, 50% et 75%) suivie d'une calcination des précurseurs imprégnés à 600 °C pendant une durée déterminée.

Les adsorbants préparés ont d'abord été caractérisés par BET, l'IRTF et la détermination de leur pH point zéro charge.

La caractérisation de nos adsorbants par BET a conduit à des isothermes d'adsorption d' N_2 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 comme c'est le cas pour le charbon actif préparé à partir du polyester. 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 celles du polyester et la viscose (cellulose régénérée).

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 pH_{PCZ} qui se situe dans le domaine acide puisqu'il est compris entre 3 et 4 pour l'ensemble des charbons actifs préparés.

L'optimisation des paramètres opératoires permettant d'assurer une meilleure élimination de l'acide clofibrique a permis de montrer que :

- ✓ L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes quel que soit le charbon actif utilisé.
- ✓ L'augmentation de la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en acide clofibrique de la solution aqueuse.
- ✓ L'adsorption est nettement meilleure en milieu acide ($pH=3$) qu'en milieu basique pour les trois systèmes étudiés.
- ✓ La température n'influe pas de manière significative sur l'élimination de l'acide clofibrique.

Concernant l'étude de la cinétique d'adsorption de l'acide clofibrique sur les trois charbons actifs en utilisant les modèles de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre et de diffusion intraparticulaire, il a été montré que c'est le modèle de pseudo-second-ordre qui décrit correctement le phénomène d'adsorption. Quant à l'étude du modèle de diffusion intraparticulaire, il a pu mettre en évidence que la diffusion intraparticulaire n'est pas le processus limitant et que la contribution de la diffusion à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant n'est pas négligeable.

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

Conclusion générale

de l'adsorbant. Afin de déterminer le ou les modèles qui décrivent les résultats expérimentaux, nous avons testés les modèles de Langmuir, Freundlich et d'Elovich. Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux les isothermes d'adsorption de l'acide clofibrique sur les charbons actifs préparés à partir du coton et du polyester. En revanche, pour l'adsorbant préparé à partir de la viscose, aucun des trois modèles testés ne décrit l'isotherme d'adsorption. Pour ce dernier, il serait intéressant d'en tester les autres modèles décrits dans la littérature.

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.
- ✓ De tester d'autres molécules d'origine pharmaceutique et d'adapter la préparation des adsorbants préparés à partir des déchets du textile au type de molécule à éliminer. En effet, des essais réalisés avec un antibiotique (Tétracycline) conduit à des cinétiques assez peu communes. Donc le couple adsorbant/solution semble avoir une grande influence sur l'élimination des médicaments en solution aqueuse.
- ✓ Etudier l'effet d'autres agents d'activation.
- ✓ Procéder à la modélisation des isothermes et des cinétiques d'adsorption par utilisation des méthodes non linéaires. Nous avons bien montré que la manière de linéariser un modèle afin de calculer ses constantes conduit à des résultats complètement différent.

Résumé

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les charbons actifs, quelle que soient leurs origines, comme adsorbants pour éliminer les polluants contenus dans les eaux de rejets. Cependant, le choix de l'adsorbant carboné est crucial dans le procédé et passe par une bonne caractérisation des matériaux aussi bien en termes d'analyse chimique mettant en évidence les fonctions de surface, que d'analyse structurale, c'est à dire plus particulièrement le réseau poreux et la surface spécifique.

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, polyester) en vue de l'élimination de produits d'origine pharmaceutique comme l'acide clofibrique. Les résultats ont montré que les adsorbants préparés par activation chimique en présence d'acide phosphorique suivie d'une pyrolyse à 600 °C conduisent à des matériaux microporeux de surfaces spécifiques importantes qui dépendent aussi bien de la nature du précurseur que du taux d'activation utilisés. Des rendements d'élimination par adsorption de l'acide clofibrique en solution aqueuse supérieurs à 94% sont obtenus avec des solutions diluées (10 mg/L) à température ambiante et à pH3. La cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle de pseudo-second-ordre et les isothermes sont de types Langmuir. Ce type d'adsorbants est prometteur pour l'élimination par adsorption de polluants d'origine pharmaceutique en solution aqueuses diluées.