

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.
École Nationale Polytechnique.



Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de
l'Environnement

Intitulé du thème :

**Valorisation de déchets textiles (Polyester) en
charbon actifs pour l'élimination de polluant
d'origine industrielle**

Présenté par :

ALEM Salima

TAZI Manal

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2022

Composition de Jury :

Président :	Mr. Nabil MAMERI	Professeur ENP
Promoteur :	Mme Nassima BOUDRAHEM	Maitre de Conférences B (ENP)
Examineur :	Mme Sadjia AROUA	Maitre de Conférences B (ENP)

ENP 2022

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.
École Nationale Polytechnique.



Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de
l'Environnement

Intitulé du thème :

**Valorisation de déchets textiles (Polyester) en
charbon actifs pour l'élimination de polluant
d'origine industrielle**

Présenté par :

ALEM Salima

TAZI Manal

Présenté et soutenu publiquement le 04/07/2022

Composition de Jury :

Président :	Mr. Nabil MAMERI	Professeur ENP
Promoteur :	Mme Nassima BOUDRAHEM	Maitre de Conférences B (ENP)
Examineur :	Mme Sadjia AROUA	Maitre de Conférences B (ENP)

ENP 2022

DÉDICACE

« Le bonheur ne consiste pas à obtenir les choses les plus précieuses et les postes les plus prestigieux, mais plutôt à être suffisamment satisfait de soi. »

Un des professeurs de ma phase universitaire nous a raconté que le plus important n'est pas d'être le premier de sa classe ou le plus riche du monde, mais de faire de son mieux et de se demander constamment :

Est-ce vraiment le maximum que je puisse faire ? Est-ce le maximum de réserve d'énergie ?

C'est dans cet esprit que je veux lui offrir ma plus sincère salutation. Il ne le sait peut-être pas, mais ses paroles m'ont vraiment encouragé à continuer à étudier pendant toutes ces nuits stressantes.

Ma magnifique famille, ma très chère Mère et mes frères, qui ont continué à me soutenir toutes ces fois même en faisant les choses les plus insignifiantes et m'ont appris les moyens de survivre dans cette vie, ceux ne sont que de petits mots qui ne peuvent pas vraiment exprimer à quel point je vous suis reconnaissante.

Merci !

J'offre mon dévouement à mes chers amis et à tous ceux que j'ai connus dans ma vie, je n'oserais pas utiliser des mots comme bon ou mauvais pour vous décrire et vous séparer; Pour moi, vous étiez tous dans ma vie pour un but... Qui est de façonner qui je suis et de faire de moi ce que je suis aujourd'hui.

Merci, j'ai beaucoup aimé ma personne.

Je terminerai ma dédicace par une question.

Suis-je satisfaite de ma personne ?

Oui, je le suis.

Manal

DÉDICACE

À mon cher père

Tu as été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager que ce travail traduit ma gratitude et mon affection, sans toi je n'aurais certainement pas fait d'études longues. Que tu en sois remercié par cette modeste dédicace.

À ma chère mère, source de vie, d'amour et d'affection.

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

C'est un moment de plaisir de dédier cette œuvre mes très chers frères Redouane, Sid Ali et Abd Shadi et ma sœur Fatima et ma cousine Manel.

Et finalement, à mes meilleures amies, Nadine, Jaoues, Manal et Massylia qui n'ont jamais cessé de me soutenir.

Salima

REMERCIEMENT

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 encadreur Mme N. BOUDRAHEM et de lui présenter l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'aide scientifique, les conseils et encouragements qu'elle nous a prodigués ainsi que la confiance qu'elle a bien voulu nous accorder en nous proposant ce sujet.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail et de participer à l'évaluation de notre travail.

Je souhaiterai également remercier l'ensemble du personnel de Département de Génie de l'environnement, en particulier la secrétaire et le responsable de matériels et produits de laboratoire, et aussi l'ensemble du personnel de la Bibliothèque de l'ENP.

Enfin, 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.

أبرزت العديد من الأعمال أهمية استخدام الكربون المنشط، مهما كان مصدره، كمادة ممتصة للملوثات الموجودة في المياه المستعملة. في الواقع، يبدو أن استخدام النفايات والمنتجات الثانوية المتاحة محليًا بكميات كبيرة وبتكلفة منخفضة كمادة ممتصة أمر مثير للاهتمام من أجل تحسين إدارة النفايات وحماية البيئة.

الهدف من هذا العمل هو إعادة تصنيع نفايات النسيج (بوليستر، فيسكوز) إلى مادة ممتصة والتي يمكن أن تكون بديل الكربون المنشط التجاري في معالجة المياه الملوثة، وفحص فعالية هذه المواد الممتصة في التخلص من الملوثات الصيدلانية الموجودة في النفايات المصانع السائلة مثل الباراسيتامول. أظهرت النتائج أن التنشيط الكيميائي للنفايات النسيج بواسطة حامض الفوسفوريك متبوعًا بالتحلل الحراري عند 600 درجة مئوية تنتج مواد مسامية ذات مساحات سطحية كبيرة مع أداء امتصاص ممتاز وهذا يعتمد على طبيعة المادة الأولية. يحقق دراسة التأثير مختلف العوامل مثل معدل التنشيط (25%، 50%، 75%)، درجة الحموضة، التركيز الأولي ووقت التلامس الاختيار المناسب لمعدل التنشيط وعوامل التشغيل التي تسمح بالحصول على الكربون المنشط الملائم مع الملوثات الصيدلانية. أظهرت الدراسة الحركية أن حركة تثبيت الملوثات على سطح المادة الممتصة يوافق الحركيات من الدرجة الأولى بالنسبة للكربون المحتوي على البوليستر والدرجة الثانية للكربون الذي يحتوي على فيسكوز. ومن جهة أخرى، إن ثابت درجة الحرارة للامتصاص من النوع لانغموير بغض النظر عن عينة المستخدمة في تحضير الممتصات.

الكلمات المفتاحية:

الكربون المنشط، الامتصاص، نفايات النسيج، باراسيتامول، حامض الفوسفوريك، إعادة تصنيع، ثابت درجة الحرارة.

Abstract

Many works have highlighted the interest of using activated carbons, whatever their origin, as adsorbents to eliminate pollutants contained in wastewater. Indeed, the use of waste and by-products available locally in large quantities and at low cost as adsorbents seems interesting to improve waste management and protect the environment.

The objective of this memory is consisting on valorisation of textile wastes (polyester, viscose) into adsorbent which can be an alternative to commercial activated carbons in water treatment, and to investigate the feasibility of these adsorbent materials in the elimination of pharmaceutical pollutants present in liquid effluents like paracetamol. Our results showed that the adsorbents prepared by chemical activation in the presence of phosphoric acid followed by pyrolysis at 600°C led to microporous materials with high specific surface area and excellent adsorption performance depending on the nature of the precursor. The study of the influence of various parameters such as the activation rate (25%, 50%, 75%), the pH, the concentration and the contact time obeys that the judicious choice of the activation rate and the operative parameters rate makes it possible to obtain an activated carbon having a good affinity to pharmaceutical pollutants. The kinetic study showed that the fixation is compatible with pseudo-first order kinetics for the polyester carbon and pseudo-second order for the viscose carbon. The Langmuir model correctly describes all the isotherms.

Key words:

Activated carbon, adsorption, textile waste, paracetamol, phosphoric acid, valorisation, isotherm.

Résumé

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les charbons actifs, quelles que soient leurs origines, comme adsorbants pour éliminer les polluants contenus dans les eaux de rejets. En effet, l'utilisation de déchets et sous-produits disponibles localement en grande quantités et à faible coût comme adsorbant paraît intéressant pour améliorer la gestion des déchets et protéger l'environnement.

L'objectif de ce mémoire consiste à valoriser les déchets textiles (polyester, viscose) en adsorbant pouvant être une alternative aux charbons actifs commerciaux dans les traitements des eaux ainsi qu'examiner l'efficacité de ces matériaux adsorbants dans l'élimination des polluants pharmaceutique présent dans les effluents liquides comme le paracétamol. Les résultats ont montré que l'activation chimique de ces déchets textile en présence d'acide phosphorique suivie d'une pyrolyse à 600°C conduisent à des matériaux microporeux de surfaces spécifiques importantes avec une excellente performance d'adsorption qui dépendent de la nature de précurseur. L'étude de l'influence des différents paramètres tels que le taux d'activation (25%, 50%, 75%), le pH, la concentration initiale et le temps de contact a montré qu'un choix judicieux du taux d'activation et des paramètres opératoires permet d'obtenir un charbon actif ayant une bonne affinité vis-à-vis les polluants pharmaceutiques. L'étude cinétique a montré que la fixation est compatible avec une cinétique de premier ordre pour le charbon du polyester et de deuxième ordre pour celui de la viscose. D'autre part, les isothermes d'adsorption sont de type Langmuir quel que soit le précurseur utilisé pour préparer l'adsorbant.

Mots clé:

Charbon actif, adsorption, déchets textile, paracétamol, acide phosphorique, valorisation, isotherme.

Table de matière

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste de abréviations

Introduction 15

Partie Théorique..... 18

Chapitre I : Synthèse bibliographique 19

1.1	Introduction	20
1.2	Le charbon actif.....	20
1.2.1	Définition	20
1.2.2	Différents types de charbons actifs	20
1.2.2.1	21
1.2.2.2	Le charbon actif en poudre	21
1.2.2.3	Le charbon actif en grain	21
1.2.2.4	Les tissus de charbon actif.....	22
1.2.3	Préparation de charbon actif.....	24
1.2.3.1	Carbonisation :	25
1.2.3.2	L'activation :	25
1.2.4	Quelques travaux sur la préparation de charbon actif :	26
1.2.5	Propriétés des charbons actifs	27
1.2.5.1	Structure poreuse de charbon actif	27
1.2.5.2	Nature chimique de la surface	30
1.2.6	Régénération de charbon actif.....	31
1.2.6.1	Régénération à la vapeur d'eau	31
1.2.6.2	Régénération par voie chimique	31
1.2.6.3	Régénération par voie thermique.....	31
1.2.6.4	Régénération électrochimique	31
1.3	Adsorption	32
1.3.1	Définition	32
1.3.1.1	Adsorption Physique (Physisorption).....	32
1.3.1.2	Adsorption Chimique (Chimisorption).....	33
1.3.2	Description de phénomène d'adsorption	33
1.3.3	Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	34
1.3.3.1	Caractéristiques de l'adsorbant.....	34
1.3.3.2	Caractéristiques de l'adsorbat.....	35
1.3.3.3	Les paramètres physiques	35
1.3.4	Cinétique d'adsorption	35
1.3.4.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	36
1.3.4.2	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	36
1.3.4.3	Modèle de la diffusion intra-particulaire	37
1.3.5	Isotherme d'adsorption.....	37
1.3.5.1	Classification isotherme d'adsorption	37
1.3.5.2	Modèles d'isothermes.....	39
1.3.5.3	Modèles à trois paramètres	40
1.3.6	Les polluants pharmaceutiques	42
1.3.7	La pollution par les produits pharmaceutiques.....	42
1.3.8	Polluants d'origine pharmaceutique	44

1.3.8.1	Le paracétamol	44
1.3.9	L'effet de toxicité des polluants pharmaceutiques sur l'environnement	44
1.3.10	Les procédés de traitements des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques.....	45
➤	Procédés physique et physico-chimiques	46
➤	Procédés de transformation	46
➤	Incinération	46
1.4	Conclusion.....	46
Partie Expérimentale		47
Chapitre 1 : Matériel et Méthodes.....		48
1.1	Préparation des charbons actifs.....	49
1.2	Caractérisation des charbons actifs préparés	49
1.2.1	Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IFTR)	49
1.2.2	Détermination du pH charge point zéro	49
1.2.3	Texture du charbon actif	50
1.2.3.1	Surface spécifique (Analyse Brunauer- Emmett-Teller (BET))	50
1.2.3.2	Volume microporeux et taille des pores	50
1.2.3.3	Volume poreux total et volume mésoporeux	51
1.2.3.4	Surface externe et surface des micropores : méthode t-plot	51
1.2.4	Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	52
1.3	Étude du processus d'adsorption.....	52
1.3.1	Préparation des solutions.....	52
1.3.2	Procédure expérimentale	52
1.3.3	Analyse par spectrophotométrie UV/Visible.....	53
1.3.3.1	Mesure de l'absorbance	53
1.3.3.2	Méthode expérimentale de dosage	54
1.3.3.3	Courbes d'étalonnages des composés étudiés	54
1.3.4	Mesure du pH des solutions préparées	54
1.3.5	Calcul des quantités adsorbées	54
1.3.6	Pourcentage d'adsorption	55
1.4	Conclusion.....	55
Chapitre II : Caractérisation des charbons préparés.....		56
1.1	Morphologie de la surface.....	57
1.2	Détermination des caractéristiques texturales de TCA	59
1.2.1	Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K.....	59
1.2.2	Influence de taux d'activation sur la texture de la surface de CA préparé	60
1.3	Analyse par la spectroscopie Infra-rouge	61
1.4	Détermination du pH charge point zéro (pH_{pcz}).....	63
1.5	Conclusion.....	63
Chapitre 3 : Résultats et discussions		64
3.1	L'influence du taux d'activation sur la quantité du paracétamol adsorbé.....	65
3.2	L'influence de temps de contacts et la concentration initiale sur la quantité adsorbée	66
3.3	Influence du pH sur l'élimination de paracétamol.....	67
3.4	Cinétique d'adsorption	68
3.4.1	Modèle cinétique pseudo-premier, pseudo-second ordre	69

3.4.2	Modèle cinétique intra-particulaire	70
3.5	<i>Isotherme d'adsorption</i>	72
3.6	<i>Conclusion</i>	75
	Conclusion et perspectives	76
	Bibliographie	79

Liste des tableaux

Partie théorique

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Tableau 1. 1. Les constituants des fibres de coton.	23
Tableau 1. 2. Quelques travaux sur la préparation de charbon actif.	27
Tableau 1. 3. Distribution de la taille des micropores de TCA [30].	27
Tableau 1. 4. La différence entre la Physisorption et la Chimisorption.	33
Tableau 1. 5. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.	43
Tableau 1. 6. Caractéristique et structure chimique de Pa.	44

Partie expérimentale

Chapitre 2 : Caractérisation des charbons actifs préparés

Tableau 2. 1. Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir du polyester.	60
Tableau 2. 2. Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir de la viscose.	60
Tableau 2. 3. pH _{pcz} des charbons actifs préparés à partir des deux tissus à différents taux d'activation.	63

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3. 1. Constantes des modèles de pseudo-premier-ordre et pseudo-seconde-ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu du polyester.	69
Tableau 3. 2. Constantes des modèles de pseudo-premier-ordre et pseudo-seconde-ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu de la viscose.	70
Tableau 3. 3. Constantes du modèle de diffusion intra-particulaire pour le système acide paracétamol-charbon actif issu du polyester et de la viscose.	72
Tableau 3. 5. Les paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Sips pour le système d'adsorption de paracétamol par charbon actif préparé à partir du polyester et la viscose.	75
Tableau 3. 6. Les paramètres relatifs aux modèles de Redlich peterson et Modèle Généralisé pour le système d'adsorption de paracétamol par charbon actif préparé à partir du polyester et la viscose.	75

Liste des Figures

Partie théorique

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Figure 1. 1. Types de CA : (a) grains, (b) poudre, (c) tissus.	21
Figure 1. 2. Structure de la cellulose.	23
Figure 1. 3. Schéma de synthèse de la viscose.	24
Figure 1. 4. Groupe ester (bleu) qui définit les polyesters.	24
Figure 1. 5. Représentation schématique de la fabrication classique de CA.	25
Figure 1. 6. Structure schématique des pores de la Fibre de Carbone Activé (FCA) et du Charbon Actif en Grains.	28
Figure 1. 7. Classification de l'IUPAC des isothermes de physiorption (Patrick, 1995).	29
Figure 1. 8. Classification IUPAC des boucles d'hystérèse.	30
Figure 1. 9. Fonctionnalités de surface d'un carbone activé.	30
Figure 1.10. Principe du phénomène d'adsorption.	32
Figure 1.11. Représentation schématique du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	34
Figure 1. 12. Effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge basique en solution aqueuse par la sciure de bois [55].	36
Figure 1. 13. Classement des isothermes d'après Gilles et Smith (1974).	38
Figure 1. 14. L'isotherme de Langmuir avec $T1 < T2 < T3 < T4$	39
Figure 1. 15. Allure de la courbe de l'isotherme de Freundlich ($1/n < 1$).	40
Figure 1. 16. Transfert des médicaments dans l'eau.	43

Partie expérimentale

Chapitre 1 : Matériels et méthodes

Figure 1. 1. Principe de spectrophotomètre.	54
--	----

Chapitre 2 : Caractérisation des charbons préparés

Figure 2. 1. Micrographies par microscopie électronique à balayage (CAP).	58
Figure 2. 2. Micrographies par microscopie électronique à balayage (CAV).	58
Figure 2. 3. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les différents matériaux issus du polyester imprégnés avec H ₃ PO ₄	59
Figure 2. 4. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les différents matériaux issus de la viscose imprégnés avec H ₃ PO ₄	59
Figure 2. 6. Les spectres infra-rouges des charbons actifs à partir du polyester pour différents taux d'activation.	62
Figure 2. 7. Les spectres infra-rouges des charbons actifs à partir de la viscose pour différents taux d'activation.	62

Chapitre 3 : Résultat et discussion

Figure 3.1. L'évolution de la quantité du paracétamol adsorbée en fonction du temps, à différents taux d'activation des adsorbants préparés à partir Du polyester.	65
---	----

Figure 3. 2. L'évolution de la quantité du paracétamol adsorbée en fonction du temps, à différents taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscosse.	66
Figure 3. 3. Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir du polyester activé avec l'acide phosphorique (75%) en fonction du temps pour différentes concentrations.	67
Figure 3. 4. Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir de la viscosse activée avec l'acide phosphorique (25%) en fonction du temps pour différentes concentrations.....	70
Figure 3. 5. Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de PA sur les charbons activés préparés à partir de polyester et viscosse avec de l'acide phosphorique à 75% et 25% respectivement.	68
Figure 3. 6. Représentation de la quantité de Pa adsorbé sur l'adsorbant issu de la viscosse à un instant t en fonction de t0.5 pour différentes concentrations.	71
Figure 3. 7. Représentation de la quantité de Pa adsorbé sur l'adsorbant issu de la viscosse à un instant t en fonction de t0.5 pour différentes concentrations.	71
Figure 3. 8. Les isothermes d'adsorption de Pa sur le charbon préparés à partir du polyester.	74
Figure 3. 9. Les isothermes d'adsorption de Pa sur le charbon préparés à partir de la viscosse.....	74

Liste Des Abréviations

CA : Charbon Actif.

CAP : Charbon Actif en Poudre .

CAG : Charbon Actif en Grain.

TCA : Tissu de Charbon Actif.

FCA : Fibres de Charbon Actif.

pH_{pcz} : pH de point charge zéro.

pH_i : pH initial de la solution.

pH_f : pH final de la solution.

BET : Brunauer- Emmett-Teller.

P : La pression partielle du gaz qui s'adsorbe.

P_o : La pression de vapeur du gaz à la température d'adsorption.

V_m : Le volume nécessaire pour adsorber une monocouche de gaz adsorbé.

C: La constante dépend de la température de condensation et de l'adsorption du gaz.

V_{ads} : Le volume de gaz adsorbé à la pression P.

σ : La surface occupée par une molécule d'adsorbat.

V_M : Le volume molaire.

N : Le nombre d'Avogadro.

ρ : La masse volumique de l'adsorbat liquide ;

V_0 : Volume total du système microporeux.

V: Volume de système microporeux rempli à P/ P_o .

E_0 : Énergie d'adsorption caractéristique pour un gaz standard.

E : Énergie d'adsorption.

β : Coefficient d'affinité dépendant de l'adsorbant.

R : Constante des gaz parfaits

ΔG° : Variation d'enthalpie libre.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

A : Absorbance

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution.

I_0 : Intensité du rayon incident.

I : Intensité du rayon transmis.

$\varepsilon(\lambda)$: Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure.

C_i : Concentration molaire du composé i .

L : L'épaisseur de la solution traversée.

S_{BET} : Surface spécifique.

V_{tot} : Volume poreux totale.

V_{mic} : Volume microporeux.

$V_{més}$: Volume mésoporeux.

d_p : Diamètre des pores.

S_{mic} : Surface microporeuse

S_{ext} : Surface extérieure

IRTF : Analyse à la spectroscopie infra- rouge.

XPS : Spectroscopie de photoélectron X.

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

q_t : Quantité de soluté adsorbée 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 pseudo-second ordre

K_d :La constante de la diffusion intra-particule.

q_m : Quantité d'adsorbant nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant.

K_L : Constante d'équilibre Langmuir.

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant.

C_e : Concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre.

K_F : Constantes de Freundlich.

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

x : Quantité de soluté adsorbé

m : Masse de l'adsorbant

q_{DR} : La capacité théorique à saturation

ε : Est le potentiel de Polanyi.

B :Une constante liée à l'énergie d'adsorption.

UV : Ultra-Violet.

A : Absorbance.

R(%) : Pourcentage d'adsorption (%).

Pa : Paracétamol.

Introduction

Au cours des deux dernières décennies, une grande variété de micropolluants organiques ont été détectés dans l'environnement mondial. Certains d'entre eux comprennent des pesticides et des hydrocarbures. En outre, nous retrouvons également des médicaments qui sont couramment utilisés afin de traiter de diverses affections. Un groupe de polluants pharmaceutiques constitue une part importante des micropolluants émergents [1] qui ne sont pas encore réglementés ou en passe de l'être [2-3]. Il s'agit notamment des anti-inflammatoires, des antibiotiques, des antidiabétiques, des analgésiques, des bêtabloquants, des antiseptiques, des contraceptifs, des antidépresseurs, des régulateurs lipidiques, des antiépileptiques, des antimicrobiens et des médicaments contre l'impuissance [4]. Malgré leur présence dans l'eau depuis des décennies, les études sur les effets des polluants pharmaceutiques n'ont commencé que récemment après avoir constaté qu'ils provoquaient une pollution aquatique, développent une résistance aux agents pathogènes et provoquaient une génotoxicité et une perturbation endocrinienne.

Selon les données publiées par L'organisation mondiale de la santé (OMS) en 2012, les concentrations de produits pharmaceutiques dans diverses sources d'eau, telles que les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux traitées, sont généralement inférieures à 0,1 µg/L (ou 100 ng/L). Cependant, ces niveaux peuvent encore constituer des risques à long terme sur la santé des êtres humains. Diverses technologies de traitement physique et chimique telles que l'électrocoagulation, biodégradation, adsorption, l'électrochimie, la filtration sur membrane et l'oxydation avancée ont été étudiées pour éliminer ces polluants dans les eaux usées des industries pharmaceutiques. Parmi ces techniques, l'adsorption est couramment utilisée en raison de son processus relativement simple et de sa grande efficacité.

En raison de leur large éventail d'applications, les charbons actifs sont considérés comme l'adsorbant idéal pour divers processus industriels. Ces matériaux sont caractérisés par leurs grandes surfaces spécifiques et de grands volumes de pores. Ils présentent également l'avantage de pouvoir adsorber de diverses molécules aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse [5]. Bien que le charbon actif soit l'adsorbant le plus utilisé en raison de son efficacité à éliminer les polluants, son coût élevé n'en fait pas une option viable pour réduire les polluants. Ainsi les chercheurs ont cherché des précurseurs peu coûteux pour la préparation du charbon actif. De nombreuses études ont porté sur la préparation de charbons actifs à partir des déchets ou des sources renouvelables comme les textiles pour réduire davantage le coût de fabrication et résoudre le problème de l'environnement. L'un des problèmes les plus graves auxquels l'humanité est confrontée à l'aube du XXIe siècle est celui de la gestion de l'élimination des déchets solides. La plupart des textiles qui restent après avoir coupé les vêtements finissent dans des décharges ou brûlés ; Cela s'impose à divers problèmes, tels que la pollution causée par la combustion des déchets ainsi que le gaspillage de polyester et de viscose précieux. Afin de surmonter l'impact économique et environnemental des déchets textiles, une technologie a été développée pour les recycler en produits plus précieux tels que le tissu de charbon actif [6]. Les principaux objectifs de cette étude sont les suivants :

- a. Valoriser les déchets textiles de polyester et de viscose par procédé simple en adsorbants utiles, destinés à l'élimination d'un polluant pharmaceutique.

- b. Étudier l'influence de la concentration de l'agent d'activation H_3PO_4 dans l'étape de modification chimique sur les différentes caractéristiques texturales des charbons actifs préparés, notamment leur développement de la porosité, leur morphologie et leur capacité d'adsorption.
- c. Analyser les effets de la concentration initiale en paracétamol (Pa), du temps de contact et du pH sur l'élimination de Pa par le meilleur adsorbant préparé.
- d. Générer des isothermes et des cinétiques d'adsorption pour les systèmes simples.

Les résultats de cette étude seront utilisés pour développer en future des adsorbants produits par des déchets textiles efficaces et efficients pour le traitement des eaux usées contaminées par des polluants d'origine pharmaceutique.

Ce mémoire se compose essentiellement de quatre chapitres,

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique est scindé en trois parties :
 - a. La première partie de cette étude explore les différentes caractéristiques des charbons actifs en général et les charbons qui sont couramment préparés à partir de textiles. Leur présentation, leurs modes de fabrication et leurs régénérations.
 - b. La deuxième partie se concentre sur le phénomène d'adsorption où dans cette section, nous présentons les différents paramètres ayant une influence sur l'efficacité de ce processus, les modèles cinétiques utilisés et les isothermes d'adsorption.
 - c. La troisième partie de ce chapitre porte sur les différents polluants d'origine pharmaceutique en général et au paracétamol en particulier.
- Le deuxième chapitre de ce mémoire donne un aperçu complet des protocoles expérimentaux de synthèse des charbons actifs à partir des divers matériaux choisis, tels que le polyester et la viscosse, ainsi il présente également une variété des dispositifs et des méthodes utilisés pour les différentes analyses.
- Dans le troisième chapitre, nous avons abordé la caractérisation des charbons actifs, qui ont été préparés à partir de la viscosse et du polyester activés avec H_3PO_4 . Nous avons pu utiliser une mesure du pH au point de charge zéro, BET, et le TFIR pour analyser les matériaux.
- Dans le dernier chapitre (IV), nous avons présenté l'étude concernant l'efficacité des charbons actifs préparés à partir du polyester et de la viscosse vis-à-vis de l'adsorption de molécule de paracétamol en solution aqueuse. L'étude a également porté sur les différents aspects du processus, tels que le taux d'activation, le pH et la concentration du polluant dans la solution ainsi la cinétique et les isothermes d'adsorption y sont présentées et discutées.
- Le manuscrit se termine par une conclusion qui comprend une synthèse des résultats, suivie de quelques observations.

Partie Théorique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.1 Introduction

Les déchets textiles sont considérés comme l'un des secteurs connaissant la croissance la plus rapide en termes de déchets ménagers où la quantité de ces déchets devrait continuer à croître à mesure que les ventes de nouveaux textiles et vêtements continueront. Nous estimons que la production de déchets textiles en Algérie pour l'année 2014 est à 1 430 000 tonnes [7,8].

Nous estimons que ces déchets peuvent trouver d'autres modes de valorisation plus adéquats que la mise en décharge, notamment la valorisation énergétique ou la valorisation en d'autres matériaux à grande valeur marchande [7]. Par exemple, le procédé de pyrolyse/gazéification peut représenter une option pour les déchets textiles car il conduit à des matériaux tels que le charbon actif qui peut être utilisé dans une grande variété d'applications. Les charbons activés, connus pour leurs bonnes caractéristiques physico-chimiques, sont d'excellents candidats en tant qu'adsorbants des composés organiques volatils présents dans l'atmosphère mais aussi comme adsorbants de fin de filière pour la dépollution de l'eau. Ils présentent en effet, un large spectre d'adsorption et en particulier de très bonnes capacités d'adsorption en phase liquide, pour des polluants de taille nanométrique et à l'état de traces [8].

1.2 Le charbon actif

1.2.1 Définition

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbantes. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration des fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse [9,10]. Il est un adsorbant connu depuis longtemps se caractérisant par, entre autres, sa grande surface spécifique, sa structure poreuse, sa thermo-stabilité et sa surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques par rapport aux composés polaires tels que l'eau.

Le charbon actif peut être obtenu à partir de plusieurs précurseurs naturels ou artificiels. L'utilisation de ces sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets et de développement durable. C'est le premier adsorbant utilisé à grande échelle, il est obtenu par pyrolyse des matériaux fossiles comme la plante *Arundo donax* Linn [11], les matériaux d'origine végétale, les résidus du café [12], la coque de noix de coco [13], les dattes [14,15] et les matériaux synthétiques comme la cellulose et la viscose. Primordialement, tout composé organique contenant une grande proportion de carbone.

Depuis quelques années, de nombreuses études fondamentales ont été rapportées sur la production de charbon actif à partir des précurseurs qui ne sont pas classiques comme les déchets végétaux, les sous-produits agricoles ou les sous-produits industriels.

1.2.2 Différents types de charbons actifs

Le charbon actif est produit selon son utilisation, sous forme de granulés, de poudre ou de fibres (Figure 1.1).



Figure 1. 1. Types de CA : (a) grains, (b) poudre, (c) tissus.

1.2.2.1 Le charbon actif en poudre

Le Charbon Actif en Poudre – CAP – est un matériau qui prend une forme de grains mais de granulométrie très fine comprise entre 10 et 50 μm , dont la masse volumique est en fonction de la fluidisation et de tassement du matériau, elle varie entre 200 et 600 Kg.m^{-3} [17]. Leur fabrication est simple avec un coût très faible, toutefois son utilisation à des taux importants et d'une routine continue entraîne des coûts d'exploitation élevés. En effet, il est difficile à manipuler et à récupérer, ce qui pose des problèmes de régénération. Il est utilisé pour l'élimination des polluants présents à des faibles concentrations et pour une courte durée[18].

➤ **Avantages des CAP :**

- 3 fois moins cher que les CAG ;
- Adsorption rapide ;
- Il peut être rajouté en quantités supplémentaires en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.

➤ **Inconvénients des CAP :**

- Le CAP ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec d'autres substances ;
- Il est nécessaire de rajouter des quantités importantes de CAP pour l'élimination des traces d'impuretés.

1.2.2.2 Le charbon actif en grain

Le Charbon Actif en Grain – CAG – est principalement utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques, dans un milieu continuellement traversé par un écoulement.

Sa cinétique d'adsorption est très rapide et sa séparation de l'eau après la dépollution est facile contrairement au CAP.

➤ **Avantages des CAG :**

- Capacité d'adsorber les vapeurs ;
- Grande capacité d'adsorption des substances organiques ;
- Capacité de retenir plusieurs substances chimiques en même temps.

➤ **Inconvénients des CAG :**

- Coûteux si les concentrations de contaminants sont élevées, car il est nécessaire de remplacer régulièrement le charbon épuisé de contaminants.
- Il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans certains cas d'adsorption.

1.2.2.3 Les tissus de charbon actif

Les Tissus de Charbon Actif – TCA –, constituent une nouvelle forme de charbon actif, apparue en 1997. le terme fibre désigne des matériaux qui se présentent sous forme de filaments ayant un diamètre compris entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres.

Les TCA deviennent le type le plus privilégié par rapport au CAP et CAG en raison de plusieurs propriétés avantageuses comme [19] :

- Une grande surface spécifique (1 300 à 2 000 m².g⁻¹) ;
- Une vitesse d'adsorption élevée, une structure microporeuse développée (de 0,5 à 2,5 cm³.g⁻¹) ;
- Une réactivité de surface et une capacité de régénération in-situ par chauffage avec un courant électrique).

Entre autres, leur remarquable capacité d'adsorption provient de leur surface spécifique élevée (500-2000 m²/g) associée à leur structure largement microporeuse. Ils sont donc utilisés dans des domaines variés tels que le traitement des eaux, le traitement de l'air (masques à gaz, conversion du dioxyde de soufre, etc.), ou encore en tant que support catalytique de métaux lors de l'élimination des gaz toxiques. De plus, la présence de nombreuses fonctions d'oxydation de surface formées lors de leur fabrication peut leur conférer un caractère acide fort. Toutes ces propriétés confèrent aux matériaux (TCA) des propriétés physico-chimiques intéressantes [19].

Les TCA sont faciles à fabriquer et dans des formes différentes: brutes ou imprégnées d'agents chimiques tels que les métaux et oxydes métalliques. Ils sont obtenus à partir des précurseurs d'origine naturelle comme le coton ou synthétique comme la viscose, le polyacrylamide, les fibres phénoliques. Ces derniers contiennent une part importante de carbone dans leur composition élémentaire chimique.

1.2.2.3.1 Tissus de Charbon actif d'origines naturelles :

- **Le coton :**

La fibre de coton est la fibre la plus simple. Elle est constituée de cellulose quasi pure. Son usage est très ancien [20]. Les fibres de coton usagées sont produites en grandes quantités dans différentes unités comme le nettoyage, ouverture, cardage, peignage, étirage et filage [21].

La cellulose (Figure 1.2) est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose (entre 200 et 14 000). Sa constitution principale est des végétaux et en particulier de la paroi de leurs cellules. Les monomères de glucose sont liés entre eux par des liaisons bêta 1-4, conduisant ainsi à des polymères linéaires. Ces derniers s'associent entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose.

Différentes études ont montré que la fibre de coton est un bon précurseur pour la production des Fibre de Charbon Actif – FCA –, car il est facilement extractible des dérivés forestiers et agricoles [20].

Nous distinguons trois (03) types de fibres de coton ayant différentes longueurs :

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

Constituant	Fibre entière (%)	Première couche (%)
Cellulose	94	54
Protéine	1,3	14
Pectine	1,2	9
Cire	0,6	8
Cendres	1,2	3
Autres substance	1,7	12
Colorants		Traces

Tableau 1. 1. Les constituants des fibres de coton.

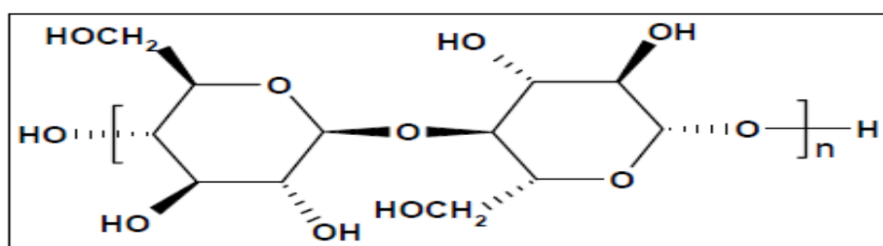


Figure 1. 2. Structure de la cellulose.

n : degré de polymérisation.

• **La viscose :**

C'est un précurseur artificiel, apparu lorsque la production des fibres naturelles est devenue insuffisante pour couvrir les besoins. Les fibres artificielles de la viscose sont obtenues en soumettant de la cellulose issue généralement du bois à des traitements chimiques et physiques visant à la dissoudre et la mettre dans la forme souhaitée.

Tant que fibre artificielle, la fibre de viscose est à l'origine issue de la mise en solution suivie de l'extrusion à travers des trous de filière d'une substance macromoléculaire qui est d'origine non filamenteuse pour lui donner une forme fibreuse. Les produits macromoléculaires peuvent

être des produits de synthèse : polyamides, polyesters, polyacryliques ; Nous parlons alors des fibres synthétiques [16].

Il existe différents types de viscose selon le type de traitement de la cellulose: La viscose, la rayonne cupro-ammoniacale, l'acétate...

Chimiquement, la viscose ressemble au coton, mais elle peut présenter de nombreuses qualités différentes selon la façon dont elle est fabriquée.

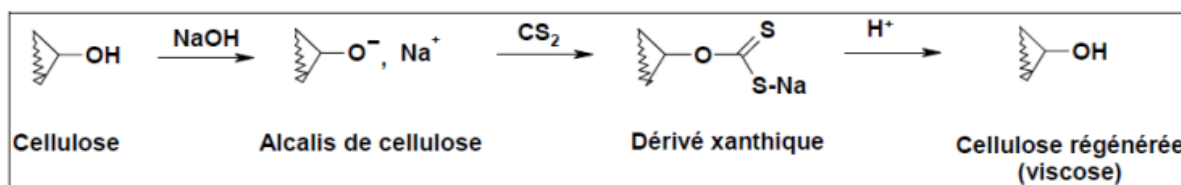


Figure 1. 3. Schéma de synthèse de la viscose [13].

1.2.2.3.2 Tissus de charbon actif d'origine synthétique:

- **Le polyester:**

Le polyester est la plus courante et la plus vieille des fibres synthétiques dérivées du pétrole, c'est la fibre la plus fabriquée au monde et est obtenue par des réactions chimiques. Il ne possède pas de bonnes propriétés thermiques, son point de fusion est à 150°C [20].

La variété des structures et des propriétés dans la famille des polyesters est très grande, selon la nature du groupe R (Figure 1.4).

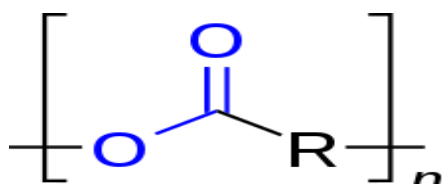


Figure 1. 4. Groupe ester (bleu) qui définit les polyesters.

1.2.3 Préparation de charbon actif

Le CA peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de charbon et un faible taux de matière inorganique. Ces matières sont transformées en CA en moyens de deux étapes essentielles: La pyrolyse et l'activation.

La fabrication de CA s'effectue soit en deux étapes où la pyrolyse est suivie d'une activation physique, soit par une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique, il s'agit donc d'une activation chimique (Figure 1.5).

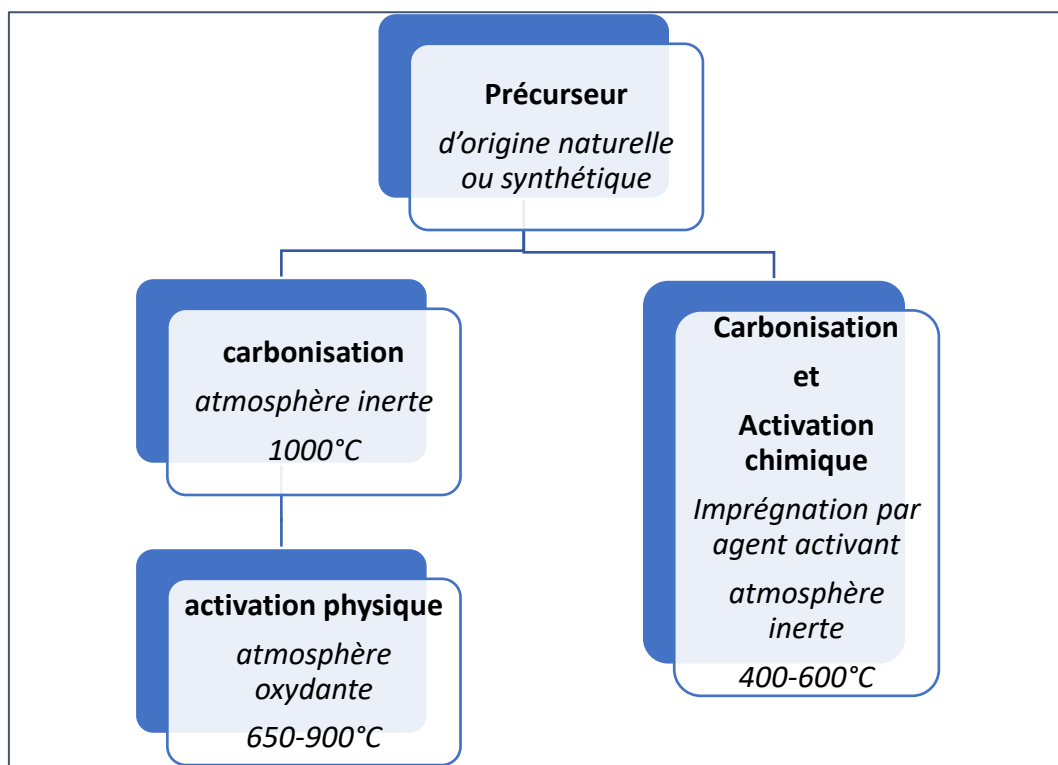


Figure 1. 5. Représentation schématique de la fabrication classique de CA.

1.2.3.1 Carbonisation :

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées, sous un courant continu d'un gaz inerte (azote). Il a essentiellement pour but d'enrichir la matière en carbone et créer une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

1.2.3.2 L'activation :

C'est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à développer la structure poreuse obtenue lors de carbonisation. Elle se fait généralement par deux méthodes, soit par activation chimique, soit par activation physique.

Le produit chimique incorporé à l'intérieur du précurseur réagit avec les produits résultant de la décomposition thermique du précurseur, réduisant l'évolution des matières volatiles et inhibant le rétrécissement des particules. De cette façon, la conversion du précurseur en carbone est élevée. Une fois le produit chimique est éliminé après le traitement thermique, une grande quantité de porosité est formée [22].

1.2.3.2.1 L'activation chimique :

Elle ne comporte qu'une seule étape, où le matériau précurseur est initialement imprégné par un réactif activant déshydratant tels que KOH, K₂CO₃, NaOH, ZnCl₂ et H₃PO₄ qui influence la décomposition pyrolytique et inhibe la formation de cendre. L'ensemble est porté à une température comprise entre 400 et 700°C, ensuite le carbone est séparé de la substance inorganique activant en dissolvant cette dernière par un lavage approprié.[23,24]

Le rendement en carbone obtenu est plus élevé et la température utilisée dans l'activation chimique est inférieure à celle de l'activation physique. Le développement de la structure poreuse est meilleure dans le cas de l'activation chimique [24].

1.2.3.2.2 L'activation physique:

C'est un processus qui s'effectue en deux étapes, la première est dite la carbonisation qui consiste à soumettre le précurseur à une température relativement modérée (400 à 500 °C) sous atmosphère inerte. La seconde est l'activation, où le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à une température de l'ordre de 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette opération a pour rôle d'ouvrir et de développer la porosité du matériau [25].

Les paramètres tels que le choix du précurseur, l'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation ont une influence directe sur le rendement en charbon mais aussi sur ses caractéristiques. Les gaz oxydants les plus utilisés sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau [23].

1.2.4 Quelques travaux sur la préparation de charbon actif :

Matière première	Étapes de préparation		Caractéristiques de CA.
	Pyrolyse	Activation	
Noyaux d'olive [26]	Imprégnation par $ZnCl_2$ [rapport : 1/2] T=85°C, t=7h	Pyrolyse sous atmosphère T=600°C V=10°C/min t=1h	$S_{BET}=691.50m^2/g$ pH _{pzc} =5.32
Coques de noix de coco [27]	Imprégnation par $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ [Rapport : 1/1] T=120°C t=2h	Pyrolyse dans un four à moufle : T=700°C t=1h30min V=20°C/min $V_{N_2}=100cm^3/min$	$S_{BET}=372cm^2/g$ $V_t=0.21cm^3/g$ $V_{mic}=0.156cm^3/g$ $V_{més}=0.054cm^3/g$
Fibres de Coton [21]	Imprégnation par 1M de H_3PO_4 5g Précurseur	Pyrolyse dans un four: T=600°C t=1h V=10°C/min	$S_{BET}=580 cm^2/g$ $V_{mic}=0,235 cm^3/g$ $V_{més}=0,074 cm^3/g$
la gomme de terra [28]	Imprégnation par $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Pyrolyse dans un four tubulaire horizontale : T=400°C t=2h	$S_{BET}=379cm^2/g$

	Rapport :1/2	$V_{N_2}=150cm^3 /min$ $V=10^\circ C/min$	
Les coquilles de palmiste brute [29]	Imprégnation par H_3PO_4 [50%] T=ambiante t=24h	Pyrolyse dans un four à moufle : T=500°C t=2h	$S_{BET}=1225cm^2/g$

Tableau 1. 2. Quelques travaux sur la préparation de charbon actif.

1.2.5 Propriétés des charbons actifs

1.2.5.1 Structure poreuse de charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux, possédant des cavités ou des canaux appelés pores [25]. Un pore est une cavité qui existe dans un grain de matière qui peut être ouvert en contact avec le milieu extérieur ou fermé, Son volume (le volume poreux) peut être déterminé par le volume d'une substance fluide adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce matériau.

La structure poreuse est caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. La porosité dépend du précurseur utilisé et de la méthode d'activation de CA [19].

Nous déterminons le type de pore par rapport à la classification en taille, ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon leur diamètre.

Que ce soit la morphologie de CA, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend les trois catégories: macro-, méso- et micropores.

- Macropores: les pores de diamètre supérieur à 50 nm.
- Mésopores: les pores de diamètre entre 2 et 50 nm.
- Micropores: les pores de diamètre inférieur à 2 nm.

La distribution des pores peut être ajustée pendant la fabrication lors du traitement, ou par modification après fabrication des CA, ou encore par imprégnation avant activation (l'agent activant H_3PO_4 favorise le développement de la microporosité, tandis que Na_2HPO_4 favorise la formation de mésopores) [19].

Nous pouvons distinguer même au sein des micropores: les ultra-micropores (< 0,7 nm) et les super-micropores (entre 0,7 et 2,0 nm).

Dénomination	Diamètre Å
Micropores	14-20
Super Micropores	7-14
Ultra Micropores	<7

Tableau 1. 3. Distribution de la taille des micropores de TCA [30].

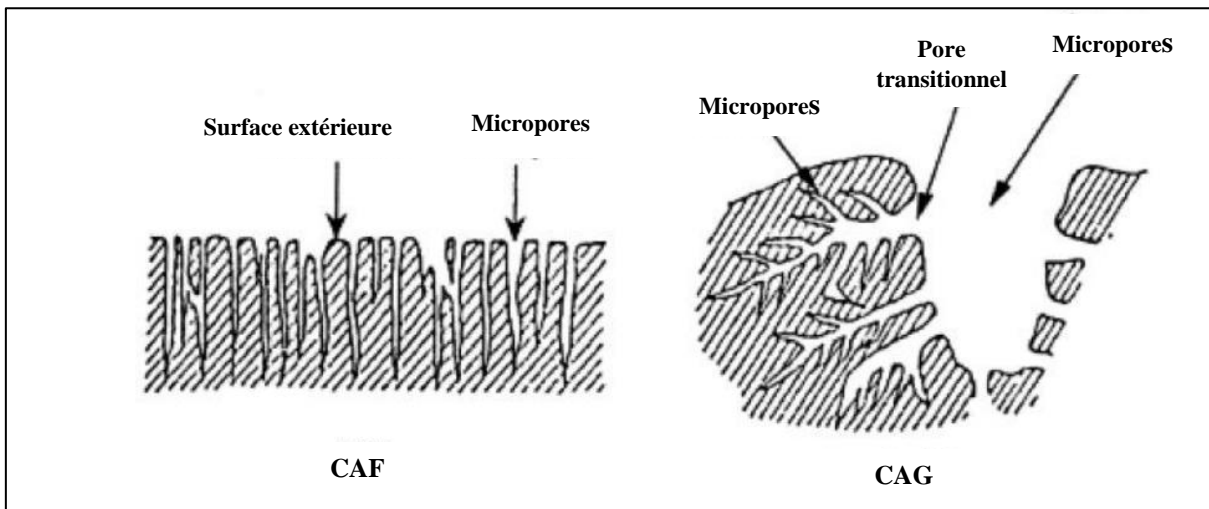


Figure 1. 6. Structure schématique des pores de la Fibre de Carbone Activé (FCA) et du Charbon Actif en Grains.

La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par adsorption-désorption d'azote à 77 K. Plus celle-ci est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. Cette méthode repose sur les phénomènes d'adsorption résultant de l'attraction de molécules de gaz à la surface du solide. Le phénomène d'adsorption atteint rapidement un équilibre, mais dans le cas des TCA (solides microporeux), cet équilibre peut se prolonger sur des temps très longs car la taille des micropores est du même ordre de grandeur que celui des molécules de gaz. Tous ces paramètres peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'un gaz sur ce solide [7].

La **Figure 1.7** récapitule l'ensemble des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants selon la classification de l'IUPAC [31]. Nous rappelons qu'une isotherme d'adsorption représente la quantité d'adsorbant retenu en fonction de la pression relative P/P° de l'adsorbant à l'équilibre, à une température fixe.

L'isotherme de type I traduit une adsorption de type monocouche sur le plateau. L'isotherme de type II étend cette adsorption monocouche à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions, au-delà du point caractéristique B [31].

Pour le type III, l'adsorption croît sans limite jusqu'à la pression saturante. Les interactions adsorbat/adsorbat sont plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant [31].

Les types IV et V présentent des boucles d'hystérésis : Elles correspondent à l'isotherme de désorption. Pour une même quantité d'adsorbant retenu sur l'adsorbant, il faut descendre à une pression plus faible de désorption. Ce phénomène est dû aux forces capillaires qui retiennent les molécules. En effet, ce domaine de pression correspond à la condensation capillaire de l'adsorbant dans les mésopores. Enfin, l'isotherme de type VI illustre plusieurs adsorptions monocouches successives par palier [31].

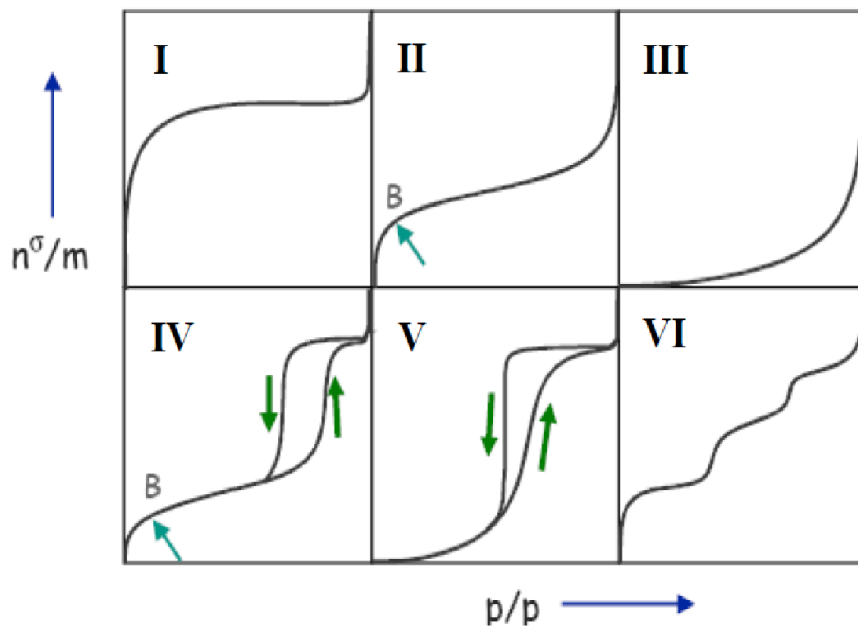


Figure 1.7. Classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption (Patrick, 1995) [31,32].

➤ **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) [31].

Différentes formes de boucles ont été reportées dans la littérature, mais les principaux types sont représentés sur la **Figure 1.8** ci-dessous. Les profils caractéristiques de ces boucles sont associés à des structures de pores bien définies. Aussi, les boucles de type H₁ correspondent à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités et dont la section, circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube [31]. Elles sont fréquemment rencontrées dans les adsorbants présentant une distribution étroite de pores uniformes.

Le type H₂ 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 [31].

Le type H₃ 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 [31].

L'hystérèse de type H₄ 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 [31].

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. [31] et ont révélé que le phénomène est dépendant de la température.

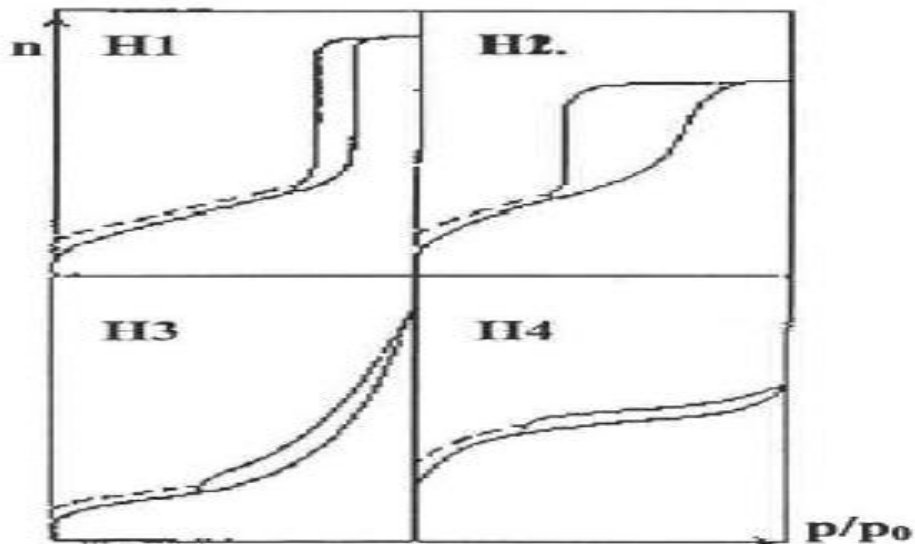


Figure 1.8. Classification IUPAC des boucles d'hystérèse [32].

1.2.5.2 Nature chimique de la surface

La surface d'un CA est recouverte des hétéroatomes tels que L'oxygène et l'hydrogène qui sont les constituants des principaux de groupements fonctionnels de surface, qui interviennent directement dans le processus d'adsorption, introduits lors de l'étape d'activation mais dépendent du procédé de fabrication de CA.

Parmi les groupements présents à la surface, Les groupements oxygénés sont ceux que nous trouvons le plus (figure 1.9), ils confèrent au CA un caractère acide et basique.

Les groupements fonctionnels acides se situent principalement en périphérie des plans graphitiques, ils rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface.

Le processus d'oxydation augmente la proportion en oxygène et, par conséquent, décroît la basicité à la surface. [25, 33].

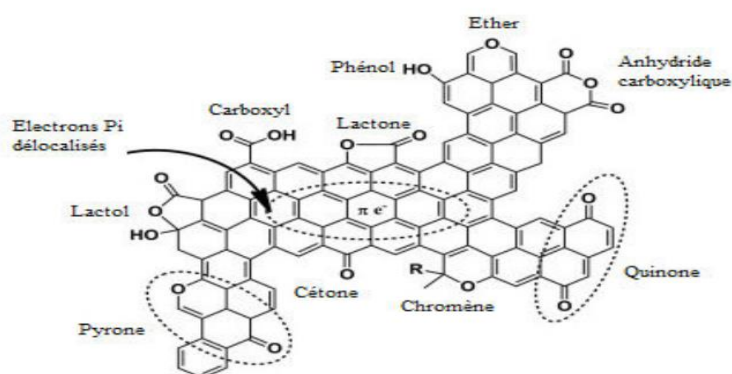


Figure 1.9. Fonctionnalités de surface d'un charbon actif .

La caractérisation des propriétés de surface de CA est indispensable pour comprendre le comportement des polluants retenus par le charbon activé et la nature des interactions mises en

jeu lors de leur absorption. Elle se fait par une variété de techniques et que nous citons : Méthode de Boehm, pH de charge nulle, IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier), XPS (spectroscopie de photoélectron X) et distribution des pK_a [33].

1.2.6 Régénération de charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération de façon à ce qu'il puisse récupérer ses propriétés initiales, car il se sature d'une façon progressive lors de son utilisation et finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de pouvoir valoriser ce matériau pour le réutiliser et ne pas en faire un déchet ultime. La régénération des adsorbants est donc une opération économiquement intéressante. La régénération de charbon actif peut être effectuée par de différentes façons:

1.2.6.1 Régénération à la vapeur d'eau

Le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon et désinfecter le charbon. Cette opération est réservée pour les CA qui ont seulement adsorbé les produits volatils, car la vapeur d'eau favorise le développement de plus larges pores, et donc déboucher et désinfecter les pores saturés [34].

Par cette méthode, le charbon actif est chauffé très rapidement. Les molécules d'eau sont adsorbées et chassent les molécules préexistantes. Le refroidissement du flux sortant à température ambiante provoque la condensation de la vapeur et des composés seront donc désorbés [35].

1.2.6.2 Régénération par voie chimique

Il s'agit d'une régénération basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface du charbon actif (un acide ou une base, ou par oxydation chimique ou un solvant extracteur). L'efficacité de la régénération est donc liée aux choix du solvant, son poids moléculaire, son hydrophobicité ainsi que sa composition. Des travaux de Martin et al ont permis de montrer que la régénération est d'autant plus efficace que l'adsorbant est de grande taille et le régénérant de petite taille.

L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes en masse de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

1.2.6.3 Régénération par voie thermique

C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs, Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. Cependant, ce type de régénération a quelques désavantages: très coûteux avec une consommation d'énergie importante et une perte en masse de charbon de l'ordre de 5-10% [34].

1.2.6.4 Régénération électrochimique

La régénération des CA par voie électrochimique ou l'électrosorption consiste à éliminer des substances polluantes présentes dans le CA saturé, en appliquant un potentiel électrique sur le charbon actif saturé en présence d'un électrolyte conducteur, Le charbon, placé dans une colonne, est porté à un potentiel anodique ou cathodique.

Ce type de régénération conduit à un procédé d'adsorption dit « réversible », qui permet la régénération du matériau tout en conservant à la fois l'intégrité de l'adsorbant et de l'adsorbat [33].

1.3 Adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation et l'adsorption des gaz à la surface d'un solide [36]. L'adsorption est un processus de transfert de matière au moyen d'un solide ou de plusieurs composants d'un liquide, qui sont généralement fixés à la surface d'un solide. Ce processus est caractérisé par les interactions physiques et chimiques entre les composants d'un liquide et l'adsorbant, on distingue : l'adsorption solide-liquide (cas de notre étude) et l'adsorption solide-gaz. [37,38]

Nous utilisons presque exclusivement le charbon actif comme adsorbant grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique et hétérogénéité chimique et structurale).

1.3.1 Définition

Le phénomène d'adsorption est un processus qui se produit lorsqu'une substance est placée sur une surface solide qui est remplie de molécules, formant de faibles liaisons en raison des interactions entre les molécules et la surface, connues sous le nom de forces de van der Waals et de forces électrostatiques. Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation.

Au cours des années 1960, le concept de séparation par adsorption est devenu largement utilisé dans les procédés industriels. Ceux-ci impliquent l'utilisation de lits fixes qui sont remplis de particules solides. [39]



Figure 1.10. Principe du phénomène d'adsorption.

Selon l'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat, on peut distinguer deux types de processus d'adsorption :

1.3.1.1 Adsorption Physique (Physisorption)

L'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des processus d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption. L'attraction entre les molécules et l'adsorbant est causée par les forces d'attraction intermoléculaires. L'équilibre est alors déplacé dans la direction de l'adsorption est favorisée à basse température. Les énergies d'interaction impliquées, qui sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol. L'adsorption physique est causée par les interactions entre les molécules et la surface de l'adsorbant en raison de la présence de certains groupements sur la surface. [40]

1.3.1.2 Adsorption Chimique (Chimisorption)

La chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se manifeste par un transfert électronique sous forme de liaison ionique ou covalente entre les molécules adsorbées et le groupement fonctionnel de l'adsorbant. L'énergie de liaison des deux liaisons (entre 40 et 200 kJ/mol) est plus élevée que celle de l'adsorption physique. Cette réaction chimique provoque alors la formation d'un nouveau type de composé à la surface de l'adsorbant [41].

Ce type d'adsorption est également couramment rencontré lors des réactions catalytiques à la surface du solide et lors du stockage des polluants. Habituellement, la formation de composés moins solubles est utilisée pour réduire les polluants. Ce processus implique un degré élevé d'enthalpie de transformation. Afin d'éliminer le produit, le processus nécessite des procédés coûteux à cause de la formation de liaisons fortes entre l'adsorbant et l'adsorbant.

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption à l'aide de plusieurs critères.

Tous ces critères sont énumérés dans le tableau 1.4.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaisons	Liaisons de Van Der Walls	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservée	Destruction de l'individualité des molécules.
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente.
Chaleur d'adsorption	< 40 KJ/mol	>40 KJ/mol
Energie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en monocouches et multicouches	Formation en monocouches

Tableau 1. 4. La différence entre la Physisorption et la Chimisorption.

1.3.2 Description de phénomène d'adsorption

L'adsorption se déroule en trois étapes. Au cours du processus, les molécules sont attirées au centre de l'adsorbant. La figure 1.11 représente la surface d'un adsorbant avec les différents domaines dans lesquels les molécules organiques ou inorganiques sont les plus susceptibles d'interagir avec le solide [42].

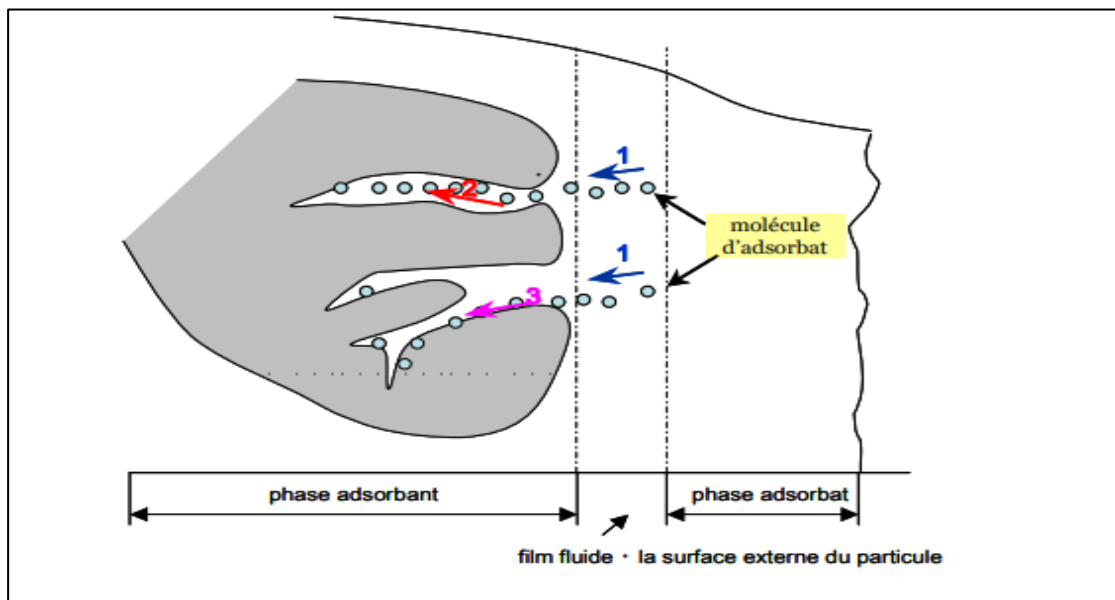


Figure 1.11. Représentation schématique du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

Étape 1 : Transfert de masse externe

Représente la migration du soluté à partir de la phase liquide vers la surface du solide.

Étape 2 : Transfert de masse interne

Représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires.

Étape 3 : Cinétique d'adsorption intrinsèque

Les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique [43].

1.3.3 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption adsorbant - adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

1.3.3.1 Caractéristiques de l'adsorbant

- **Porosité** : La distribution poreuse reflète la structure interne des adsorbants microporeux. Elle est liée à la répartition de la taille des pores [44]. L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbant. C'est pourquoi que nous cherchons à élargir les pores des matériaux adsorbants par l'activation ;
- **Fonctions de surface** : Les groupements fonctionnels de surface et le pH_{PZC} (pH de point de charge nulle) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption [45] ;

- **Surface spécifique :** La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant [46], elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules.

1.3.3.2 Caractéristiques de l'adsorbat

- **Polarité :** Les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) peuvent affecter l'adsorption, induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués[47]. Un composé organique aura plus d'affinité pour un adsorbant hydrophobe, par contre il est insignifiant avec les adsorbants polaires très hydrophiles ;
- **Solubilité :** La règle de LINDENIUS stipule que moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle peut être adsorbée [48]. En effet, les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue ;
- **Poids et saturation moléculaire :** L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger, la taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu' à la saturation.[45]

1.3.3.3 Les paramètres physiques

Selon la règle de Traube, l'optimisation des paramètres analytiques tels que le pH peut augmenter l'efficacité d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses [43].

- **Température :** L'adsorption est un phénomène exothermique. Par conséquent, son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [49].
- **Le pH :** Le pH peut également affecter les caractéristiques de l'adsorption du fait qu'il peut influencer la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme. Dans la plupart des cas, la meilleure solution est obtenue au pH le plus bas [50].
L'effet du pH sur la capacité de surface d'un adsorbant peut être décrit à l'aide du point de charge zéro " pH_{PZC} " [21]. Selon Al-Degs et al, le pH_{PZC} est un indice de la capacité de surface de la solution qui est contrôlé par le pH environnant [51]. Lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{PZC} , l'adsorbant réagira comme une surface positive, tandis qu'il représentera une charge de surface négative lorsque le pH est supérieur à pH_{PZC} [52-53].

1.3.4 Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre en fonction de l'adsorbant utilisée et des conditions opératoires. La littérature sur l'adsorption décrit différents modèles cinétiques qui peuvent être utilisés pour décrire les différents systèmes impliqués dans le processus. Ces modèles peuvent aider à déterminer les différents facteurs qui contribuent au processus d'adsorption. La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption q_t (mol g^{-1}) en fonction du temps.

Les modèles cinétiques étudiés afin de décrire le phénomène d'adsorption sont les modèles basés sur la composition des milieux [56].

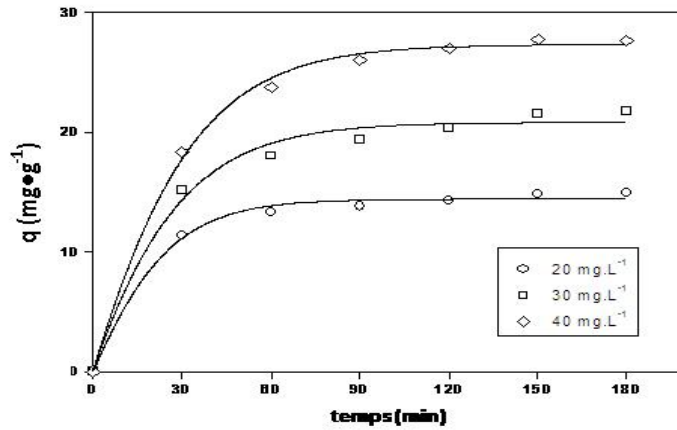


Figure 1. 12. Effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge basique en solution aqueuse par la sciure de bois [55].

1.3.4.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre, Le taux de variation à laquelle se produit l'adsorption est proportionnel à la différence de concentration de saturation et à la quantité adsorbée à l'équilibre[57]. On peut également expliquer que l'adsorption est réversible. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre [59].La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq 1.1})$$

Q_t : Quantité d'adsorption à l'instant t (mg /g)

Q_e : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

K_1 : Constant de la vitesse pour une cinétique du pseudo ordre.

Après intégration entre 0 et t pour le temps et entre 0 et qt pour la quantité adsorbée, on obtient la formule linéaire de Lagergren[56].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq 1.2})$$

1.3.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Le concept de pseudo-second ordre est souvent utilisé pour expliquer l'existence d'une réaction chimique qui se produit entre un solide et une molécule. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq 1.3})$$

Q_t, Q_e : Représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième ordre (g/mg min) [59].

L'intégration de l'équation 1.3 donne :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (\text{Eq 1.4})$$

1.3.4.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être décrit par trois principales étapes :

- La diffusion de surface.
- La diffusion intra particulaire ou dans les pores.
- L'adsorption à l'intérieur des sites de l'adsorbant.

La dernière étape de la réaction étant très rapide, on suppose généralement qu'elle n'affecte pas le taux d'adsorption. Cependant, il est possible que le taux soit limité par le contrôle de la diffusion de surface ou intra-particulaire. Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris a souvent été utilisé pour déterminer si une diffusion intra particulaire est l'étape limitant la vitesse. L'équation de diffusion intra particulaire peut être écrite comme suit:

$$Q_t = K_d t^{1/2} \quad (\text{Eq 1.5})$$

La constante de la diffusion intra-particule K_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant t en fonction de $t^{1/2}$ [60].

1.3.5 Isotherme d'adsorption

1.3.5.1 Classification isotherme d'adsorption

Les isothermes sont les termes utilisés pour décrire l'équilibre entre la fraction d'adsorbant qui se fixe à la surface et la solution libre, permettant de déterminer la quantité de produit adsorbé et la sélectivité d'un solide vis-à-vis de ses composés [61].

La courbe isotherme dépend du type de solution étudiée. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classés par Gilles. Le type d'isotherme obtenu nous permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat : la forme de l'isotherme, l'existence de paliers sur les isothermes, le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire), l'orientation des molécules adsorbées.

Expérimentalement, nous distinguons quatre classes principales nommées: S(Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [62].

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [63] :

- L'adsorption d'un solvant sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre les deux.
- Le nombre de sites pouvant accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue lorsque la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules lorsqu'elles sont adsorbées sur la surface est connue comme le cas où elles sont adsorbées verticalement ou horizontalement.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

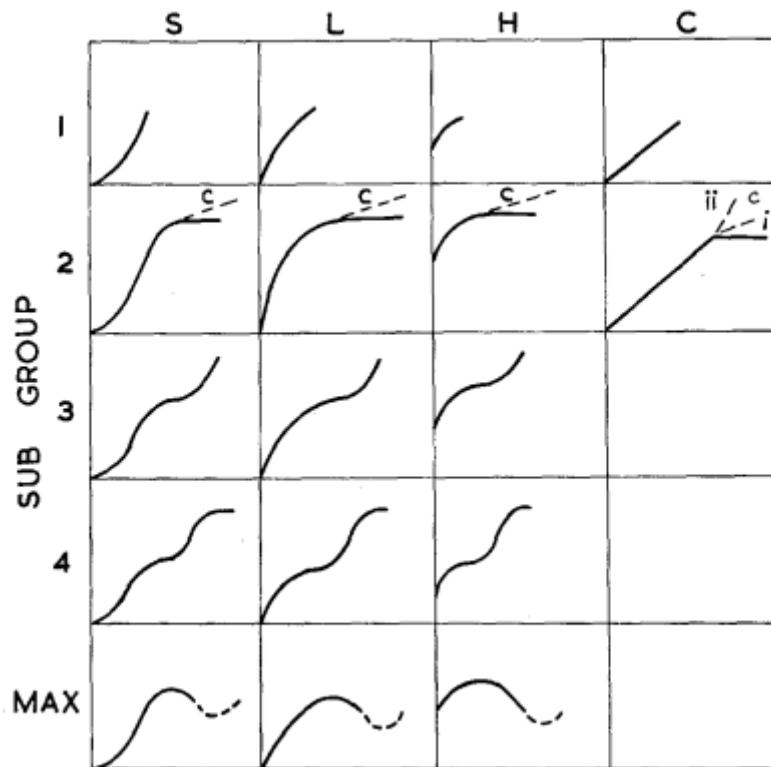


Figure 1. 13. Classement des isothermes d'après Gilles et Smith (1974)[63].

➤ **Classe S**

À faible concentration, les isothermes de cette classe présentent une augmentation significative de leur concavité. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, qui les amènent à former des îlots et à attirer d'autres molécules.

➤ **Classe L**

Les isothermes de classe L présentant une concavité à pente descendante lorsqu'elles sont adsorbées à de faibles concentrations en solution montrent une diminution des sites libres au fur et à mesure que le processus d'adsorption se poursuit .

➤ **Classe H**

L'isotherme apparaît presque verticalement lorsque la concentration de soluté est nulle. Ce phénomène est également observé lorsque les fortes interactions entre la surface solide et les molécules adsorbées se produisent. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté .

➤ **Classe C**

Les isothermes de cette classe sont caractérisés par une partition continue entre le substrat et la solution. La linéarité du nombre de sites libres montre que les sites sont créés lors de l'adsorption. Elles sont obtenues lorsque les molécules sont capables de modifier la surface du substrat en ouvrant des pores précédemment fermés par le solvant.

1.3.5.2 Modèles d'isothermes

Le concept d'adsorption est étudié par différentes lois. Ces lois traitent de la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant pour une température donnée.

➤ Isotherme de Langmuir

Il s'agit du modèle le plus couramment utilisé pour commenter les résultats des expériences menées sur les composés organiques dans une solution aqueuse.

À une température constante, la quantité de solution adsorbée q_e est liée à sa concentration à l'équilibre C_e , à sa capacité d'adsorption maximale q_m et la constante d'affinité K_L .

La quantité adsorbée est déduite par l'équation suivante [64-65] :

$$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq 1.6})$$

q_e : Quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g)

q_m : Quantité d'adsorbant nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg)

C_e : Concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

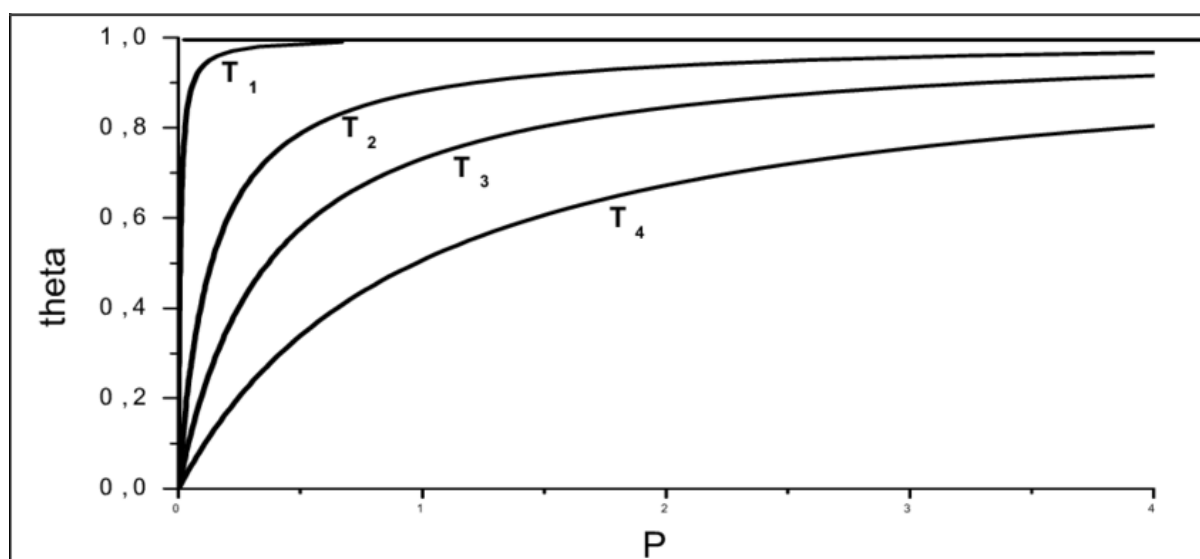


Figure 1. 14. L'isotherme de Langmuir avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ [66].

➤ Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une méthode connue pour décrire les effets d'un soluté sur diverses surfaces. Elle montre que le soluté peut être effectivement adsorbé sur des surfaces énergétiquement hétérogènes et en solutions diluées. Pour son étude, Freundlich a supposé que la saturation croissante d'une surface entraîne une diminution spectaculaire de l'énergie de liaison.

L'équation du modèle se présente comme suite [56] :

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq 1.7})$$

q_e : Quantité d'adsorbant adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg/L)

K_F et n : Constantes de Freundlich, déterminées expérimentalement, avec n généralement supérieur à 1.

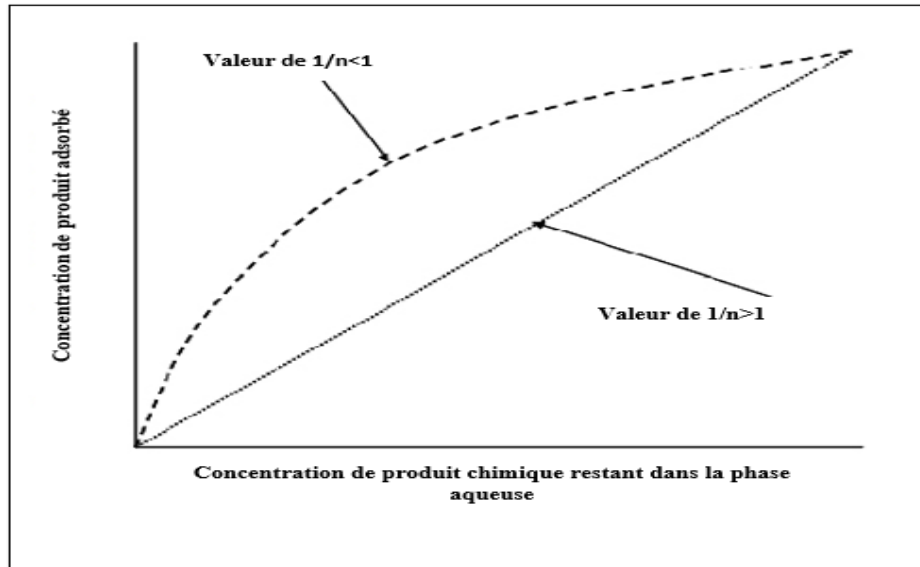


Figure 1. 15. Allure de la courbe de l'isotherme de Freundlich ($1/n < 1$) [38].

1.3.5.3 Modèles à trois paramètres

Le domaine d'application des modèles à deux paramètres est souvent limité, c'est pourquoi des modèles à plus de deux paramètres sont proposés dans la littérature [7,16]. La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich [7,16].

Trois exemples d'isothermes à trois paramètres les plus utilisés sont le modèle de Sips et de Redlich-Peterson et le modèle généralisé.

➤ Modèle de Sips

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

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_L \cdot C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{Eq 1.8.})$$

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

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

Dans le domaine de faibles concentrations, cette équation se réduit à celle de Freundlich. De même que pour l'isotherme de Freundlich, cette isotherme a une pente à l'origine infinie lorsque $n < 1$ [7,16].

➤ **Modèle de Redlich-Peterson**

C'est le modèle mono-soluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature paracercue annoncé comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration [7, 16]. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Son expression est de la forme

$$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F C_e^\beta} \quad (\text{Eq 1.9.})$$

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

$$q_e = \frac{A_R}{K_F} C_e^{(1-\beta)} \quad (\text{Eq 1.10.})$$

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

➤ **Modèle Généralisé**

Trois appellations sont utilisées pour ce modèle à trois paramètres : Freundlich généralisé et Langmuir généralisé [6, 16]. Son expression est de la forme :

$$q_e = q_m \left(\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq 1.11.})$$

➤ **Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R)**

Les données d'adsorption en phase liquide peuvent également être analysées par l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R). En dérivant cette équation pour l'adsorption en phase liquide, la quantité adsorbée correspondant à la concentration en adsorbant est supposée obéir à une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi ε [7, 16].

L'isotherme de D-R est plus générale que l'isotherme de Langmuir, car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel d'adsorption constant [7,16]. L'équation de D-R. est :

$$q_e = q_{DR} \exp(-B\varepsilon^2) \quad (\text{Eq 1.12})$$

Avec

$$\varepsilon = RT \ln \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{Eq 1.13})$$

Où q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{DR} est la quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique à saturation) qui peut être adsorbé dans des micropores d'un adsorbant, B est une constante liée à l'énergie d'adsorption, C_e est la concentration d'équilibre en ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et ε est le potentiel de Polanyi. Si la surface du charbon est hétérogène, et une approximation à une

isotherme de Langmuir est choisie comme isotherme locale sur chaque sub-région homogène [35], alors l'énergie libre la plus probable de l'adsorption est :

$$E = (2B)^{-1/2} \quad (\text{Eq 1.14})$$

Par conséquent, l'équation de D-R peut être utilisée pour estimer non seulement la capacité maximale d'adsorption, mais également une valeur moyenne unique d'énergie libre au système d'adsorbat.

1.3.6 Les polluants pharmaceutiques

Au cours des dernières années, une grande variété des micropolluants a été détectés dans l'environnement. Parmi ces polluants on cite les hydrocarbures, les pesticides et les polluants dits émergents tels que les médicaments et les polluants pharmaceutiques.

Les polluants pharmaceutiques représentent une proportion importante des polluants émergents [21] contenus dans les eaux, ils proviennent des industries pharmaceutiques, par les hôpitaux (dont les effluents contiennent beaucoup d'anticancéreux), par les élevages industriels (gros consommateurs d'antibiotiques et d'hormones de croissance) ou par les foyers domestiques (Les urines et les selles).

Malgré leur présence dans l'eau depuis des décennies, l'intérêt sur leur quantification ne s'est porté qu'après qu'il a été observé que le groupe des polluants pharmaceutiques (comportant les anti-inflammatoires, les antibiotiques, les anti-diabétiques et les antidépresseurs... etc.) provoquaient une pollution de milieu aquatique et vu leur résistance à la biodégradation, ils portent un grand potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement, mais les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées[67].

1.3.7 La pollution par les produits pharmaceutiques

Après leur action pharmacologique, les résidus médicamenteux sont facilement transférés, sous forme initiale ou sous divers métabolites et peuvent accéder les milieux aquatiques par différentes voies à des concentrations allant de ng/l jusqu'à µg/l [67], qui sont par ailleurs susceptibles en raison de leur toxicité, de leur persistance, de leur bioaccumulation, d'engendrer des effets directs ou indirects sur les écosystèmes et même sur la santé humaine.

Les polluants pharmaceutiques proviennent essentiellement des eaux usées municipales, qui sont généralement chargées de médicaments à usage humain (rejets directs), du ruissellement d'eaux sur des sols ayant subi des traitements, Nous pouvons également citer les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement qui représentent une source non négligeable. Ces micropolluants sont généralement éliminés par les stations d'épuration et de traitement de l'eau dont l'efficacité est extrêmement variable, entre 0 % pour certains composés et plus de 90 % pour d'autres molécules [68].

En raison de traitements de potabilisation insuffisants ou inefficaces, ces substances peuvent être retrouvées dans les eaux destinées à la consommation humaine. Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont montré leur présence dans

l'environnement avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$, le tableau 1.5 regroupe les composés les plus fréquents dans le milieu naturel :

Groupes	Produits pharmaceutiques
Antibiotiques	Ofloxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, Sulfaméthoxazole, Roxithromycin, Sulfaméthazine
Antidépresseurs	Mianserin
Agents de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxitalamique
Anti-inflammatoires	Acide acétylsalicylique (Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Metamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol
Estrogènes et Hormones	17- β -estradiol, 17- α -éthynylestradiol, Diéthylstilbestrol, Estrone, Diéthylstilbestrol acétate
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide

Tableau 1. 5. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.

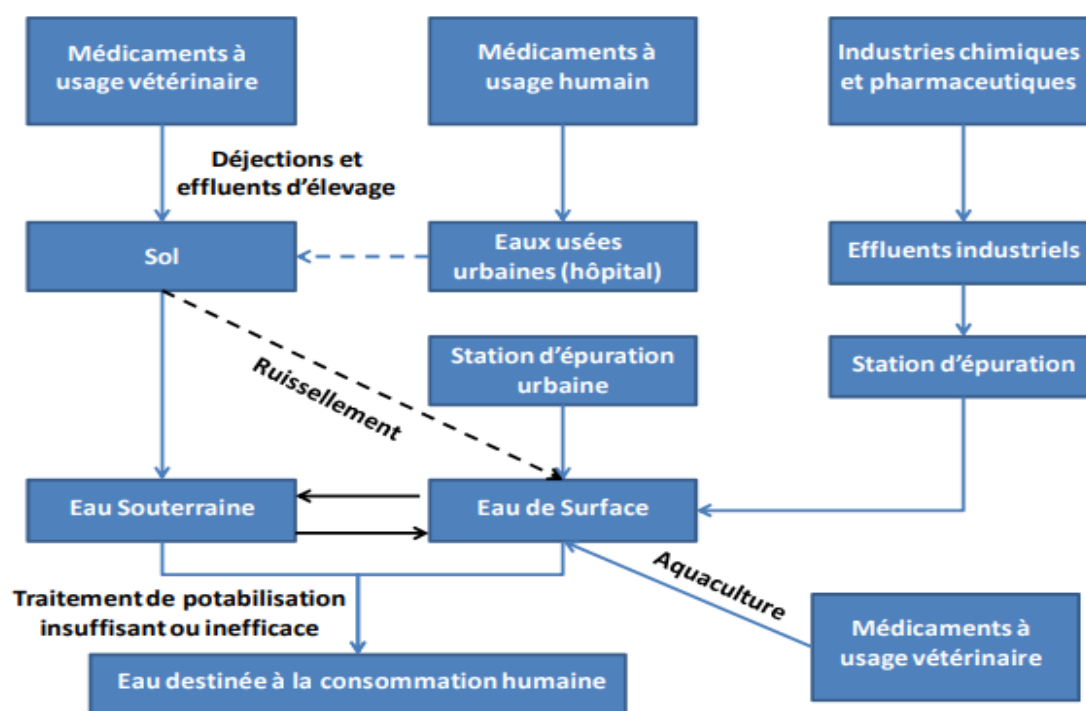


Figure 1. 16. Transfert des médicaments dans l'eau.

1.3.8 Polluants d'origine pharmaceutique

1.3.8.1 Le paracétamol

Le 4-Hydroxy-acetanilide (ou paracétamol) est la dénomination commune d'un médicament d'usage très répandu, il est utilisé comme antalgique et antipyrétique est la molécule la plus prescrite au monde. Il entre dans la composition d'une soixantaine de spécialités pharmaceutiques, peut se présenter sous différentes formes ou conditionnements : sirops, poudre à diluer, suppositoires, gélules, comprimés effervescents, cachets...etc.

Le paracétamol a une action très ciblée dans le cerveau, en bloquant une enzyme impliquée dans la transmission de la douleur [69].

➤ Propriétés physico-chimiques du paracétamol :

Les caractéristiques physicochimiques du paracétamol sont regroupées dans le tableau suivant :

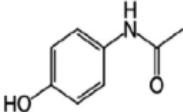
Nom	Structure chimique	Poids moléculaire (g/mol)	Solubilité (Mol/l)	PKa
Pa		151,2	0,07	9,5

Tableau 1. 6. Caractéristique et structure chimique de Pa.

1.3.9 L'effet de toxicité des polluants pharmaceutiques sur l'environnement

De nos jours, des milliers de tonnes des médicaments à usage humain ou vétérinaire sont utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement, engendrant ainsi un risque sur l'environnement et l'écosystème. Leur présence ne pose pas un risque aigu pour le milieu aquatique, mais leurs effets sont inquiétants sur le long terme, en effet leurs concentrations détectées dans l'environnement peuvent engendrer une toxicité chronique. Bien que les différents compartiments de l'environnement soient concernés par les résidus de cette contamination, c'est dans le compartiment hydrique que la contamination est la plus à redouter et qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux scientifiques. Les chercheurs se sont donc limités au compartiment « eau »[67].

Par ailleurs, les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique.

Le caractère toxique des effluents médicamenteux dans l'environnement est de trois types :

- Toxicité létale : Il peut causer la mort.
- Toxicité sublétal : Altérer le comportement et la productivité biologique.
- Toxicité chronique ou insidieuse : Troubler les fonctions génétiques d'un organisme vivant.

La tétracycline, par exemple, affecte la croissance et la reproduction de différents organismes, terrestres et aquatiques, mais aussi des algues[70].

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme l'ibuprofène, l'aspirine exercent une inhibition sur certaines fonctions comme la croissance et les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent fragmentaires [70].

L'étude d'impact des médicaments effectuée par l'agence suédoise des médicaments, a classé neuf médicaments comme dangereux pour les écosystèmes aquatiques : Diclofénac, Ethinylestradiol, Ibuprofène, Ivermectin, Métoprolol, Noréthistérone, Oxytétracycline, Paracétamol et Tylosine.

Boulassel et al ont évalué la toxicité de paracétamol sur les cellules Paramecium, leurs résultats montrent une cytotoxicité de ce médicament, en plus d'une inhibition de la croissance et un taux de mortalité des cellules, mais aussi il a mis en évidence des changements morphologiques. Leur étude sur l'effet des facteurs environnementaux sur la toxicité du paracétamol et de l'ibuprofène a montré que le pH, la température et l'UV, augmentent la toxicité de ces substances sur les paramécies.

La recherche bibliographique montre que les études d'impact des médicaments et leurs conséquences sur la santé humaine sont encore extrêmement limitées et que leur méthodologie mérite d'être développée. Les effets des résidus de médicaments sur l'homme sont encore à démontrer bien que ceux-ci ont été déjà constatés sur la faune. Cependant, des études récentes ont démontré que les polluants pharmaceutiques affectent la santé humaine, Yargeau et al ont montré par leur étude sur l'exposition des cellules humaine à des produits de dégradation de l'ozonation de sulfaméthoxazole peut causer des changements de morphologie, malformations [71].

En raison des effets de toxicités des médicaments, il est clair que celles-ci ne devraient pas envahir notre environnement. Il est donc nécessaire de traiter les effluents et les eaux résiduaires chargées de médicaments jusqu'à leur quasi-totale élimination.

1.3.10 Les procédés de traitements des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques

➤ Procédés biologiques

Les procédés de traitement par voie biologiques sont communément utilisés pour l'élimination des effluents médicamenteux. Ces procédés peuvent être inefficaces pour l'élimination des effluents industriels, en raison de fortes concentrations, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. En effet, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de traitement conventionnels si les produits

pharmaceutiques sont résistants à la biodégradabilité. En plus, ces procédés génèrent de quantités importantes de boues biologiques à traiter [72].

➤ **Procédés physique et physico-chimiques**

De nombreux travaux portent sur l'utilisation de techniques de dépollution utilisées plutôt en traitement d'eau potable. Ce sont les procédés de traitement de séparation membranaire, l'osmose inverse, les procédés de floculation coagulation et les procédés d'adsorption, dont le principe est de séparer et concentrer les polluants pour les éliminer par la suite par incinération ou par la mise en décharge [72].

➤ **Procédés de transformation**

Les procédés de transformations regroupent les traitements d'oxydation par l'ozone, par les systèmes induisant des réactions radicalaires : oxydation avancée – ozone/UV – ozone/eau oxygénée – eau oxygénée/UV – réactions de Fenton : fer ferreux, eau oxygénée. Les traitements de photolyse sont aussi utilisables.

➤ **Incinération**

Est un procédé de traitement très efficace générant un coût très élevé, elle est utilisable essentiellement dans le cas de petits volumes présentant de fortes concentrations.

Elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération [73].

1.4 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'effet néfaste des substances pharmaceutiques comme le paracétamol sur la santé de l'homme et son environnement, ce qui justifie la nécessité et l'urgence de développer des techniques permettant de dépolluer les eaux contaminées par ces molécules. En effet, un charbon actif (CA) possédant une porosité développée accessible est un matériau qui présente des capacités d'adsorption très importantes en phase liquide. Avec l'émergence de nouveaux micropolluants et polluants émergents, les CA restent aujourd'hui au cœur d'une recherche importante visant au développement de matériaux adsorbants capables de répondre aux nouvelles exigences réglementaires.

Partie Expérimentale

Chapitre 1 : Matériel et Méthodes.

Dans ce chapitre nous allons décrire le protocole expérimental mis au point pour préparer les charbons actifs à partir des textiles usagés et exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser les charbons, les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux.

1.1 Préparation des charbons actifs

L'activation chimique des charbons que nous avons préparés à partir du polyester et de la viscose s'est faite avec l'acide phosphorique en suivant le mode opératoire suivant :

- Afin de préparer les charbons actifs, une masse de 40 grammes du précurseur (viscose et polyester) a été préparée, ensuite imprégnée avec une solution de H_3PO_4 . Le taux d'activation est défini par :

$$\text{Taux d'activation (\%)} = \frac{m(H_3PO_4)}{m_{\text{Tissu}}} \times 100 \quad (\text{Eq 2.1})$$

- Le mélange précurseur-solution a été placé dans une étuve réglée à 85°C pendant 7 heures ;
- L'échantillon a ensuite été placé dans une étuve pendant 24 heures supplémentaires. Après avoir été répartie dans les creusets en porcelaine ;
- Les creusets sont ensuite introduits dans un four cylindrique soumis à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 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 ;
- Le charbon est pesé à l'aide d'une balance électrique avant d'être soigneusement lavé jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de lavage soit égale à celle de l'eau distillée ;
- Séchage du charbon actif dans l'étuve.

1.2 Caractérisation des charbons actifs préparés

1.2.1 Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IFTR)

L'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour identifier les molécules organiques et inorganiques est la spectroscopie infrarouge. Dans cette étude, les différents échantillons ont été préparés à partir d'un mélange de charbon (1% massique) et de KBr (99% massique). Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de modèle SHIMADZU FTIR 8000 contrôlé par ordinateur. Les spectres sont enregistrés dans la région allant de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ et avec une résolution de 2 cm^{-1} .

1.2.2 Détermination du pH charge point zéro

La méthode utilisée est inspirée des travaux de Rivera – Utrilla et al. Tout d'abord nous préparons des solutions à $0,05\text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl avec pH_i compris entre 3 et 12 "Ajustés par l'ajout de NaOH ou de HCl à $0,05\text{ mol.L}^{-1}$ ", ensuite nous introduisons 0.15 g de charbon actif dans 50 mL de chacune des solutions puis nous laissons l'ensemble pendant 24 heures sous agitation à température ambiante.

Les échantillons filtrés sont ensuite soumis à une nouvelle mesure du pH (pH_f). Le pH point charge zéro correspond au point où pH_i est égal à pH_f .

1.2.3 Texture du charbon actif

Les caractéristiques texturales (surface spécifique, volume et taille des pores) du charbon actif préparé est importante pour connaître sa capacité d'adsorption.

1.2.3.1 Surface spécifique (Analyse Brunauer- Emmett-Teller (BET))

Le procédé de détermination utilisé est celui de Brunauer- Emmett-Teller, et le gaz d'adsorption utilisé est l'azote. La température de l'azote liquide utilisée pour les mesures était de 77 K. Les échantillons sont ensuite dégazés afin d'éliminer toutes les impuretés qui auraient pu être piégées à la surface du support. En partant de ces hypothèses, l'équation BET est la suivante [74].

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{Eq 2.5})$$

P : La pression partielle du gaz qui s'adsorbe ;

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

V_m : Le volume nécessaire pour adsorber une monocouche de gaz adsorbé ;

C: La constante dépend de la température de condensation et de l'adsorption du gaz;

V_{ads}: Le volume de gaz adsorbé à la pression P.

La courbe donnant $\frac{P}{V_{ads}(p_0-p)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$ est une ligne droite, si les données montrent la formation de monocouche. 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 suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} (\text{Eq 2.6})$$

σ : La surface occupée par une molécule d'azote soit 0,162 nm².

V_M : Le volume molaire (22,4L/mol dans les conditions TPN).

V_m : Le volume de gaz adsorbé quand la monocouche est complète.

N : Le nombre d'Avogadro.

Les données expérimentales du volume adsorbé en fonction de la pression relative permettent de déterminer la distribution des composants poreux d'un adsorbant [75].

1.2.3.2 Volume microporeux et taille des pores

Les propriétés d'adsorption de gaz des matériaux microporeux sont expliquées par l'équation de Dubinin-Astakhov suivante :

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

V₀: Volume total du système microporeux (mmol/g);

V: Volume rempli à P/P₀ (mmol/g);

E₀: Énergie d'adsorption caractéristique pour un gaz standard;

E : Énergie d'adsorption;

β: Coefficient d'affinité dépendant de l'adsorbant (β = E/E₀)

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

$$A = - \Delta G = R.T.\log (P_0/P) \quad (\text{Eq II.8})$$

R : Constante des gaz parfaits

T : Température d'adsorption (°K)

L'équation Dubinin Radushkevich D-R est couramment utilisée sous forme linéaire pour analyser les charbons actifs avec n=2, elle est également appliquée à l'isotherme obtenue avec l'azote 77°K dans le domaine de pressions relatives (p/p₀) de 10⁻⁵ à 10⁻¹.

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

Le volume V₀ du micropore est déterminé par l'intersection de la courbe DR avec l'axe des ordonnées. L'énergie d'adsorption E est liée à la pente M (= -2.303.(RT/E)²). La taille du micropore est également déterminée par l'équation $L=2 \times \frac{\beta k}{E}$, avec β = 0.33 (β=E/E₀) et k (paramètre structural) = 13 nm kJ/mol lorsque l'on utilise l'azote à 77°K [76].

1.2.3.3 Volume poreux total et volume mésoporeux

La méthode de Gurvitsch montre que le volume poreux total obtenu est proportionnel à la quantité d'adsorbant qui a été adsorbée à saturation. Pour les matériaux mésoporeux, le volume est obtenu en prenant le volume microporeux du volume total des pores [75].

1.2.3.4 Surface externe et surface des micropores : méthode t-plot

La méthode du t-plot est couramment utilisée pour déterminer la valeur de la surface microporeuse d'un solide. Elle nécessite la définition d'une isotherme standard à partir d'un échantillon non poreux de même nature que l'échantillon étudié.

Le volume gazeux adsorbé V_{ads} est représenté en fonction de l'épaisseur statistique (t) de la multicouche formée. Cette fonction conduit à une droite passant par l'origine et sa pente S_{BET}.

L'épaisseur de la couche adsorbée peut également être calculée à l'aide de l'équation BET :

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

V_{ads} : Le volume gazeux adsorbé ;

V_m : Le volume nécessaire pour recouvrir le solide d'une couche monomoléculaire ;

e : L'épaisseur d'une couche monomoléculaire ;

$$e = \frac{M}{\sigma.\rho.N_A} \quad (\text{Eq II.11})$$

M : la masse moléculaire ;

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

ρ : la masse volumique de l'adsorbat liquide ;

N_A : le nombre d'Avogadro.

Dans le cas de l'azote liquide à 77 K, l'épaisseur d'une couche monomoléculaire est de l'ordre de 3.54 Å.

L'équation de Harkins Jura et Halsey peut également être utilisée pour calculer (t) si l'échantillon de référence n'est pas disponible.

Formule de Harkins Jura :

$$t = 3,54 \left[\frac{5}{-\ln \frac{p}{p_0}} \right]^{\frac{1}{3}} \text{ (Eq II.12)}$$

Formule de Halsey :

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{p}{p_0}} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ (Eq II.13)}$$

1.2.4 Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon cible. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons de faible diamètre. Les interactions électrons-matière donnent naissance à divers rayonnements (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X ...). Dans le cas des électrons secondaires (réfléchis élastiquement), le MEB donne principalement une information sur la morphologie [77].

Des disques de 8 mm de diamètre sont découpés à l'emporte-pièce à partir des rectangles de Tissus de charbons actifs (TCAs). Ces disques sont fixés au moyen d'une bande adhésive conductrice sur le porte-échantillon. Les observations ont été faites au Centre de Microscopie Électronique (CME) de l'Université d'Orléans, sur un microscope électronique à balayage HITACHI S4200, équipé d'un canon à émission de champ, sous une tension de 10 kV.

1.3 Étude du processus d'adsorption

1.3.1 Préparation des solutions

Préparation d'une solution mère d'une concentration égale à 500 mg/L par dissolution 0,5 g du paracétamol dans 1L d'eau distillée. C'est à partir de ces solutions mères qu'on obtient des solutions filles de concentrations pouvant varier de 10 mg/L à 100 mg/L par dilution.

1.3.2 Procédure expérimentale

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

- Pour une concentration donnée, une solution de paracétamol est préparée et versée dans un Erlenmeyers puis agitée.

- Introduire une masse connue de charbon actif et déclencher le chronomètre .
- Un échantillon est prélevé après les cinq premières minutes de contact avec la solution de charbon puis toutes les dix minutes durant l'expérience. Les échantillons sont immédiatement filtrés à l'aide d'un filtre à seringue.
- Détermination la courbe d'étalonnage adéquate à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis.
- La concentration de chaque échantillon est mesurée aux longueurs d'onde de 243 nm pour le paracétamol.

1.3.3 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Grâce à la loi de Beer-Lambert, cette technique permet également de réaliser divers tests basés sur la relation entre l'absorbance et la concentration. Elle est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre qui mesure l'absorbance d'une solution donnée [78].

Loi de Beer-Lambert

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

A : Absorbance

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm)

I_0 : Intensité du rayon incident

I : Intensité du rayon transmis

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

C_i : Concentration molaire du composé i ($mol \cdot L^{-1}$) ;

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

Après avoir analysé un échantillon, on choisit la longueur d'onde de travail d'un spectrophotomètre. Cette longueur d'onde indique l'absorbance maximale de la solution donnée.

1.3.3.1 Mesure de l'absorbance

L'absorbance d'une solution donnée est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Un flux de lumière monochromatique est envoyé à travers d'un échantillon de la solution colorée placée dans une cuve. L'absorbance de l'échantillon est affichée sur un écran de l'instrument après qu'un détecteur mesure le flux lumineux en sortie [79].

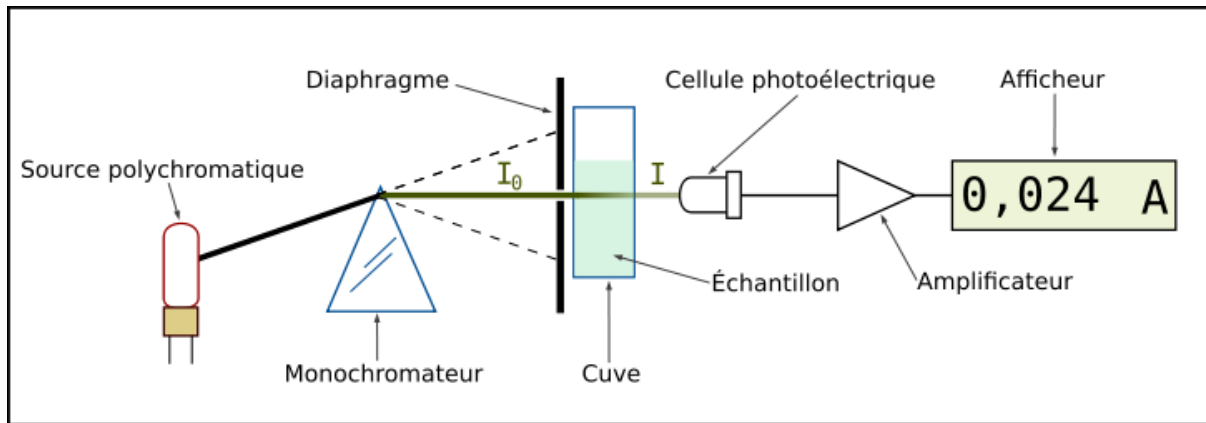


Figure 1. 1. Principe de spectrophotomètre.

La loi de Beer-Lambert est valable pour :

- Une lumière monochromatique donnée (λ_{\max});
- Une concentration faible;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

1.3.3.2 Méthode expérimentale de dosage

Le spectrophotomètre utilisé dans notre étude, de marque MACHERY-NAGEL, permet de mesurer les absorbances de la solution en fonction de la longueur d'onde, et puisque l'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV, nous manipulons avec une cuve en quartz.

La longueur d'onde de la solution du médicament paracétamol est déterminée en utilisant la plage de balayage de 200 à 800 nm, son absorbance maximale est $\lambda_{\max}=243$ nm.

Pour les échantillons à forte concentration, la concentration de la solution doit être diluée afin d'atteindre la plage de la loi de Beer Lambert. L'absorbance de la solution analysée est ensuite déterminée à l'aide de la ligne d'étalonnage.

1.3.3.3 Courbes d'étalonnages des composés étudiés

Nous effectuons plusieurs solutions diluées à partir de la solution S de concentrations connues, puis pour une longueur d'onde fixée nous mesurons et notons l'absorbance de chaque solution diluée pour réaliser une courbe d'étalonnage $A = f(I)$.

1.3.4 Mesure du pH des solutions préparées

Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA INSTRUMENTS pH 210 préalablement étalonné avec la solution tampon appropriée. Le pH a ensuite été ajusté par les milieux sélectionnés en fonction de leurs propriétés acides et basiques. Utilisation de l'acide sulfurique (H_2SO_4) 1M pour les milieux acides, et la soude (NaOH) 0.1M pour les milieux basiques.

1.3.5 Calcul des quantités adsorbées

L'équation utilisée pour calculer la quantité adsorbée à un instant t :

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

q_t : Quantité adsorbée (mg/g)

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L)

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

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

1.3.6 Pourcentage d'adsorption

L'estimation de pourcentage se fait par l'utilisation l'équation suivante :

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

R : Pourcentage d'adsorption (%)

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L)

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

1.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes et les étapes suivies au cours de notre projet au sein de l'laboratoire du département génie de l'environnement, ainsi que les matériels utilisés. Pour cela, nous avons commencé par la préparation des charbons des deux précurseurs qui passeront à la caractérisation, et enfin, nous avons entamé l'étude d'influence des paramètres opératoires sur la quantité adsorbée afin d'optimiser l'adsorption. Le mode opératoire, les lois physiques et les méthodes de calculs sont aussi mises en évidence pour générer les résultats expérimentaux attendus, qui seront discutés clairement dans les chapitres II et III.

Chapitre II : Caractérisation des charbons préparés.

Les adsorbants carbonés préparés à partir du polyester et de la viscose activés par l'acide phosphorique H_3PO_4 , ont été caractérisés par MEB, BET, analyse FTIR, et la mesure du pH charge nulle.

Le BET nous a permis de déterminer la distribution de la taille des pores et les caractéristiques texturales du charbon préparé par adsorption d'azote à 77 K. L'analyse FTIR a été utilisée pour caractériser la structure chimique de la surface avant et après la modification chimique des déchets de polyester et viscose pyrolysés.

Les charbons préparés ont été caractérisés en point de vue de leur chimie de surface par la détermination du pH_{pzc} . Ceci est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. En effet, la détermination de sa valeur permet de prévoir la charge de la surface du matériau en fonction du pH de la solution.

1.1 Morphologie de la surface

Les caractéristiques morphologiques des charbons actifs issus du polyester et de la viscose analysées par Microscopie Électronique à Balayage sont illustrées dans les figures 2.1 et 2.2, la MEB des adsorbants chimiquement modifiés et non-modifiés sont examinés à plusieurs grossissements.

Nous pouvons voir sur les micrographes que les charbons activés par le H_3PO_4 issus des deux tissus présentent une structure de porosité bien développée, des séries de cavités régulières étaient distribuées autour de la surface en comparaison avec les charbons non activés. La figure 2.2 montre que le charbon préparé à partir de la viscose a gardé son caractère tissé et fibreux, tandis que celui du polyester est de forme granulaire comme il est présenté dans la figure 2.1.

Il semble que le développement de la structure poreuse résulte de la décomposition de la matrice de l'échantillon par l'imprégnant suivi par l'évaporation et la libération de la matière organique de la matière première pendant le traitement thermique sous atmosphère d'azote [80,81].

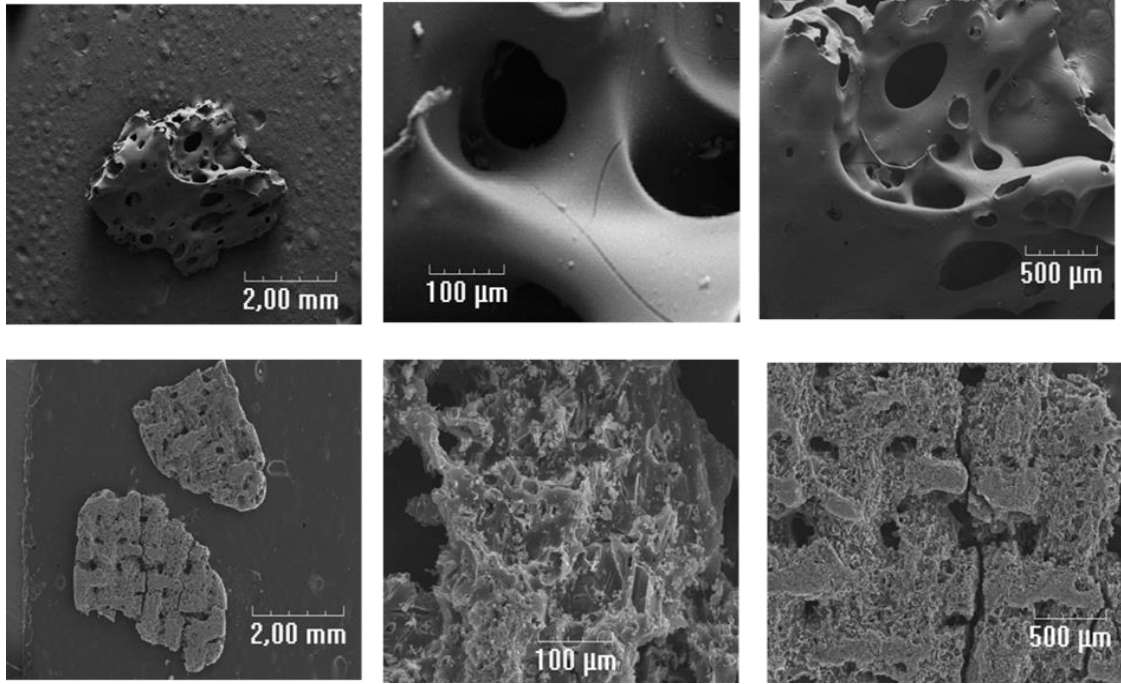


Figure 2. 1. Micrographies par microscopie électronique à balayage (CAP).
Les trois premiers non activé (CP0%), les trois autres activé à 75% (CAP75%)

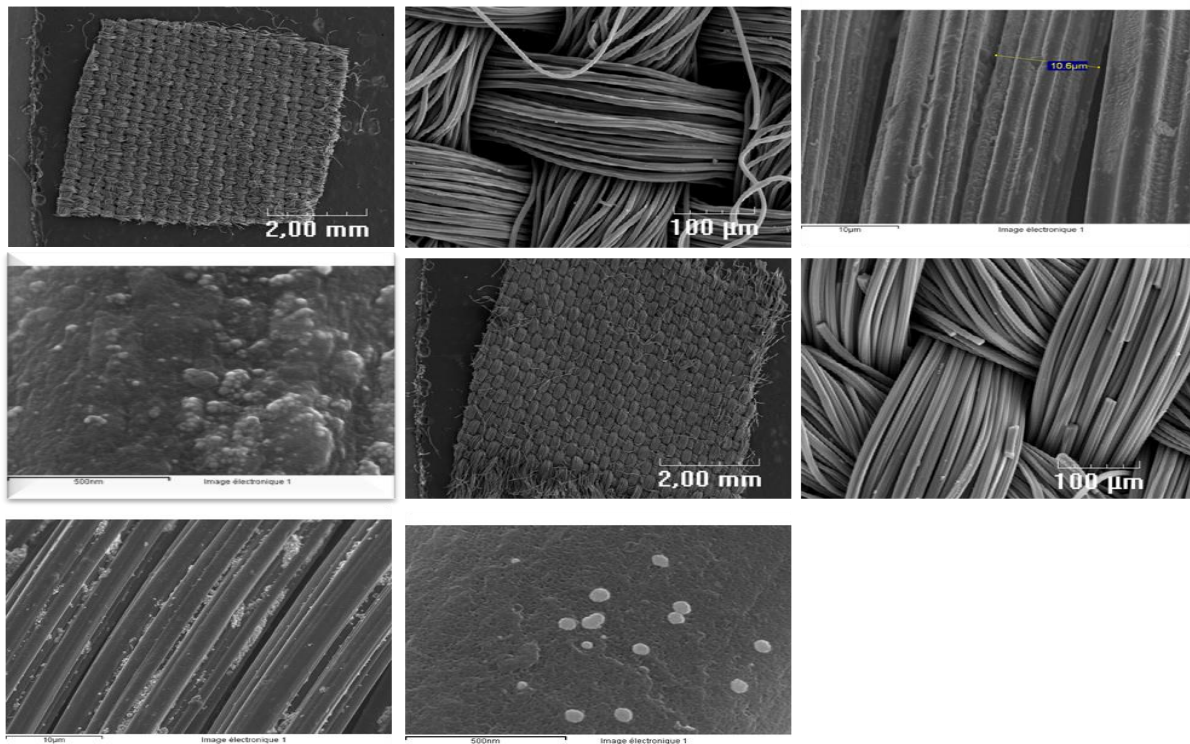


Figure 2. 2. Micrographies par microscopie électronique à balayage (CAV).
Les quatre premier non activés (CV0%), les quatre restent activés à 25% (CAV 25%).

1.2 Détermination des caractéristiques texturales de TCA

Les caractéristiques texturales du charbon actif (La surface spécifique BET et le volume des pores) sont des paramètres importants pour connaître sa capacité d'adsorption liée à la surface spécifique ainsi l'accessibilité de la surface aux adsorbants liée à la forme et aux dimensions des pores.

1.2.1 Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K

Les propriétés texturales des charbons produits aussi bien à partir du polyester que de la viscose avec des différents taux d'activation (0%, 25%, 50% et 75%) avec l'acide phosphorique H_3PO_4 ont été déterminées par adsorption/désorption de l'azote à 77 K.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des différents adsorbants préparés illustrés dans la figure 2.3. et figure 2.4. Ces courbes donnent la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative de l'azote.

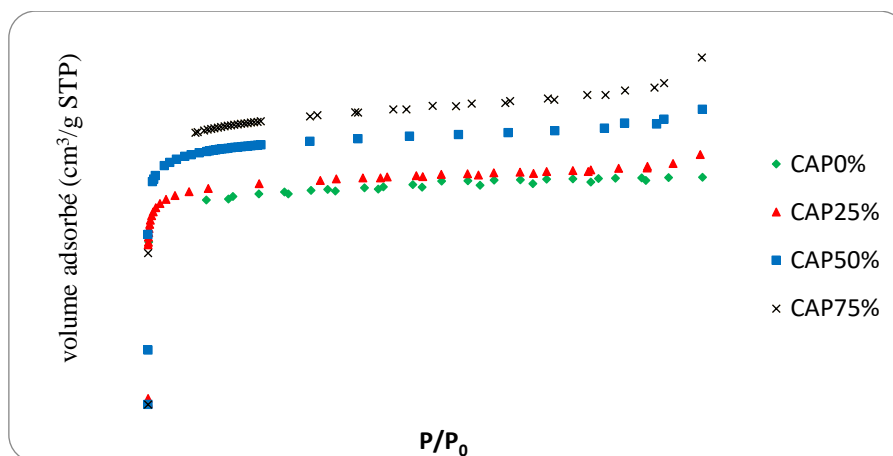


Figure 2. 3. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les différents matériaux issus du polyester imprégnés avec H_3PO_4 .

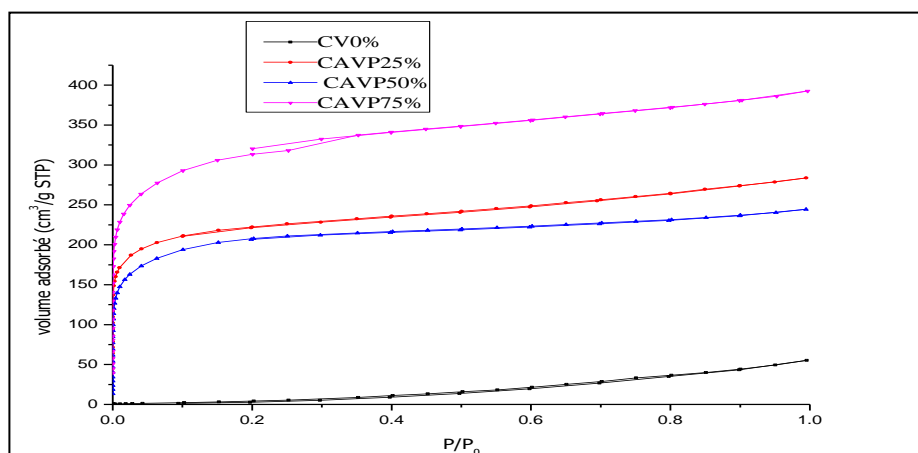


Figure 2. 4. Courbes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K pour les différents matériaux issus de la viscose imprégnés avec H_3PO_4 .

Les isothermes d'adsorption/désorption présentés dans les figures 2.3 et 2.4 présentent les caractéristiques d'isotherme de type I, la quantité adsorbée sur un matériau donné approche d'une valeur limite lorsque P/P_0 se rapproche de 1 [81], ce type d'isotherme est couramment utilisé sur des matériaux microporeux selon la classification de l'IUPAC.

Le traitement chimique appliqué aux déchets textiles de polyester et de la viscose pyrolysée à un effet significatif sur la forme des isothermes d'adsorptions/adsorptions. L'augmentation rapide d'adsorptions de N_2 aux faibles pressions relatives indique le développement des micropores, et la présence du plateau horizontal suggère une très faible surface externe [82].

1.2.2 Influence de taux d'activation sur la texture de la surface de CA préparé

Les résultats de l'isotherme d'adsorption des charbons préparés sont présentés dans le tableau 2.1 et 2.2, où nous avons consigné les paramètres texturaux des TCAs.

Taux d'activation	V_{tot} cm ³ /g	V_{mic} cm ³ /g	Microporosité (V_{mic}/V_{tot}) %	V_{mes} (cm ³ /g)	Méso porosité (V_{mes}/V_{tot}) %	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	$d_p = 4V_{tot}/S$ (Å)
0%	0.271	0.271	99.74	0.00072	0.264	415.45	89,17	326.28	26.13
25%	0.335	0.326	97.41	0.0087	2.591	776.23	101.21	675.02	17.25
50%	0.285	0.274	96.18	0.011	3.819	534.08	75.92	458.16	21.32
75%	0.369	0.363	98.60	0.0052	1.400	826.20	152.20	674	17.85

Tableau 2. 1. Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir du polyester.

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

Tableau 2. 2. Caractéristiques physiques des charbons préparés à partir de la viscose.

Les charbons actifs préparés à partir de la viscose et de polyester ont des caractéristiques texturales différentes, dans le cas des adsorbants issus du polyester, les trois types de surfaces augmentent avec le taux d'activation. En revanche, dans le cas des charbons préparés à partir de la viscose, nous observons une diminution au-delà de 50%.

La surface de BET des charbons préparés à partir du polyester passe d'un minimum 415.45 m²/g pour le TCA non activé (0%) à un maximum 826.20 m²/g pour un taux d'activation 75%, cependant la surface BET des charbons issus de la viscose passe de 551.15 m²/g valeur correspondant au taux d'activation 0% à 937.18 m²/g pour un taux d'activation 50%. De la même manière, les volumes totaux et microporeux augmentent avec le taux d'activation pour les deux types de précurseurs.

La surface microporeuse des charbons actifs préparés présente un maximum pour un taux d'imprégnation de 25 %.

Guo et Rackstraw [83], ont mis en évidence l'évolution de la structure des pores du charbon actif préparé à partir de matériaux lignocellulosiques par activation à l'acide phosphorique. L'agent d'activation laissé dans les échantillons résultants après avoir été lavés a conduit à la formation de la porosité. Plus le dosage d'acide H₃PO₄ augmentait, plus le nombre des sites potentiels étaient élevés. Les sites potentiels ont pu être pénétrés et occupés par l'agent d'activation, ce qui était favorable aux processus d'ouverture et d'élargissement des pores. Cependant, un excès d'acide pyrophosphorique ne pouvait pas favoriser davantage l'élargissement des pores car une couche isolante pourrait être formée.

Les résultats que nous avons obtenus 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.

1.3 Analyse par la spectroscopie Infra-rouge

L'IRTF a été utilisé pour étudier la structure chimique de surface de divers composés, les résultats montrent sur les Figures 2.6 et 2.7 que les charbons actifs issus du polyester et de la viscose aux différents taux d'activation sont similaires en ce qui concerne leur type de fonctions. Cependant, la différence n'est observée que dans l'intensité des pics. L'examen de tous ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes:

- Une large bande d'absorption qui se situe entre 3600 et 3300 cm⁻¹ a été observée pour divers carbones, tels que le polyester et la viscose, avec une concentration maximale autour de 3400 cm⁻¹. Cette bande est principalement due aux propriétés d'élongation de l'hydrogène des différents groupes hydroxyle et de l'eau absorbée par les matériaux analysés [84].
- Le spectre FTIR des charbons, préparés à partir du polyester et de la viscose, montre l'apparition des bandes situées entre 2877 et 2800 cm⁻¹. Ces bandes d'adsorption attribuées à la vibration d'élongation des C-H aliphatiques (-CH₃ et -CH₂) [85].
- L'apparition de la bande d'absorption entre 2370 à 2280 cm⁻¹ est également liée à la fonction phénol. Cette fonction est expliquée en termes de groupe OH [81].
- La bande observée entre 1640-1550 cm⁻¹ est habituellement causée par la vibration d'élongation de C=O dans les groupes de cétones, d'aldéhydes, de lactones, et de carboxyle [81]. L'intensité de la bande d'absorption est relativement plus forte dans le cas des carbones modifiés par rapport aux chimiquement non-modifiés. Cet effet est dû à l'interaction entre les déchets textile pyrolysés et l'agent oxydant [21].
- Une bande entre 1450-1380 cm⁻¹ correspond à un chevauchement de bandes d'adsorption attribuables à des groupes de type hydroxyle de surface et des vibrations dans le plan de la liaison C-H sur plusieurs structures de C=C-H [86].

- La bande autour de 1300 à 1000 cm^{-1} est communément appelée dans les carbones oxydés, et elle est due à la présence de l'élongation C-O dans divers composés (les acides, les phénols et les alcools) [81]. Toutefois, cette bande est également caractérisée par la présence d'autres composés, tels que le phosphore et le phosphore carbone présents dans les charbons activés par l'acide phosphorique [87,88].
- L'apparition d'une bande autour 1020 - 1030 est caractérisée par une liaison chimique ionisée P^+O^- dans les esters de phosphate acides [21] et aux vibrations symétriques dans les chaînes [89].
- Le pic à 800 et 600 cm^{-1} sont attribués à la vibration de déformation du C-H aromatique [90].

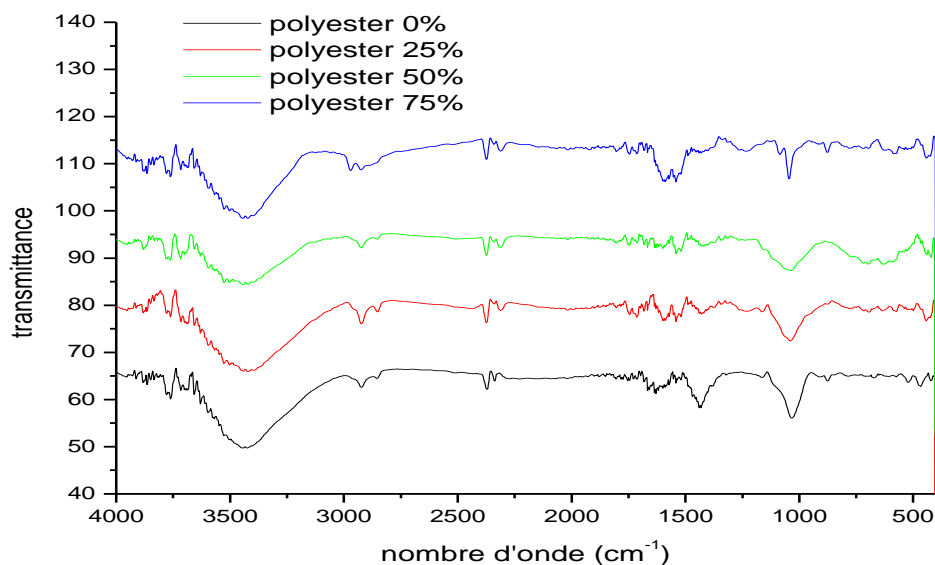


Figure 2. 5. Les spectres infra-rouges des charbons actifs à partir du polyester pour différents taux d'activation.

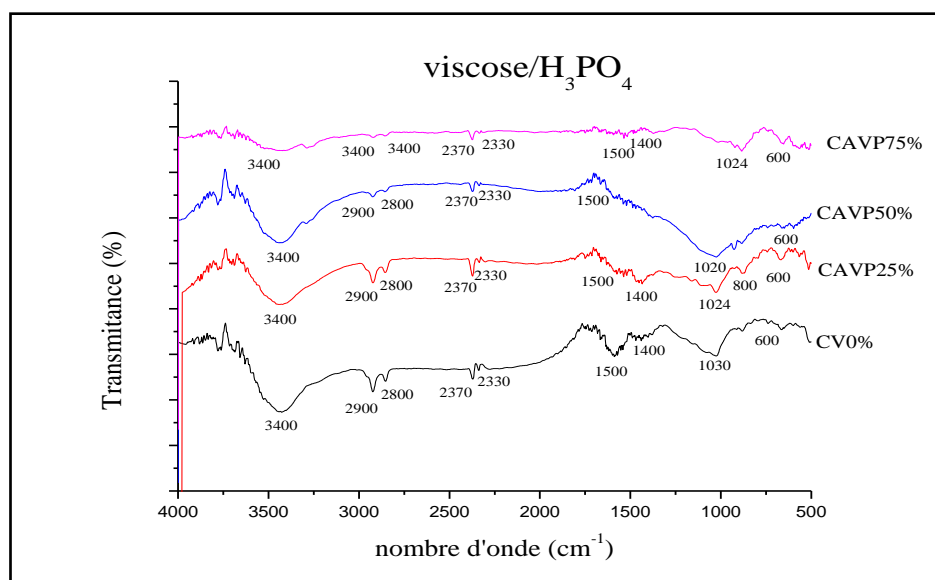


Figure 2.7. Les spectres infra-rouges des charbons actifs à partir de la viscosse pour différents taux d'activation.

1.4 Détermination du pH charge point zéro (pH_{pcz})

La charge de surface d'un adsorbant dépend du pH de la solution, l'adsorbant est positif pour une solution de pH inférieur à pH_{pcz} et il est négatif pour une solution de pH supérieur à pH_{pcz} .

Les niveaux de pH des charbons actifs préparés à partir des différents matériaux (polyester et viscose) sont présentés dans le tableau 2.3.

Taux d'activation	Polyester	Viscose
0%	5.1	5.2
25%	4.25	4
50%	4	3.87
75%	3.9	3.6

Tableau 2. 3. pH_{pcz} des charbons actifs préparés à partir des deux tissus à différents taux d'activation.

Les résultats obtenus, montrent que le pH_{pcz} diminue avec l'augmentation de taux d'activation pour les adsorbants préparés à partir des deux précurseurs. Ces charbons ont un caractère acide ce qui confirme les résultats de l'infrarouge.

1.5 Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation utilisées nous ont permis de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des tissus de charbons activés préparés à partir du polyester et de la viscose.

Les résultats de caractérisation texturale de la surface révèlent que les surfaces BET des charbons actifs sont plus élevées que celles des charbons non activés, donc l'activation chimique a un grand effet sur les propriétés texturales des adsorbants. Il est montré que les surfaces spécifiques des charbons dépendent du couple précurseur/agent d'activation.

Concernant la nature chimique de la surface des charbons actifs, la spectroscopie infrarouge nous a permis d'identifier les différentes fonctions existantes sur la surface. La présence des fonctions phénolique, carboxylique, laconique et carbonyle offre à la surface des charbons un caractère acide, tandis que les fonctions pyrone/chronème donnent un caractère basique à la surface des charbons. En outre, les résultats du pH_{CPZ} ont mis en évidence le caractère hydrophile (acides) des charbons préparés.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats et leurs interprétations concernant l'élimination par adsorption du paracétamol par les charbons actifs préparés à partir des deux tissus (polyester et la viscose) et leur efficacité.

Des essais d'adsorption du paracétamol en solutions aqueuses ont été réalisés dans la 1ère partie de ce chapitre afin d'optimiser 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 du paracétamol par les différents adsorbants (pH, concentration).

La seconde partie est consacrée aux tests d'application de trois modèles de la cinétique et la détermination des isothermes d'adsorption du paracétamol sur les adsorbants préparés.

3.1 L'influence du taux d'activation sur la quantité du paracétamol adsorbé

Dans le but d'étudier l'effet de taux d'activation définis par le rapport massique entre l'agent d'activation et du tissu (précurseur) sur la capacité d'adsorption du polluant, nous avons préparé des échantillons avec différents taux d'activation, des tests d'adsorption du paracétamol dissous dans l'eau distillée à une concentration de 100 mg/L ont été effectués. Ces essais ont permis de montrer que le taux d'activation et le choix du précurseur semblent être des paramètres importants ayant une influence sur le taux d'élimination des molécules polluants.

Les figures 3.1 et 3.2 montrent que pour le charbon préparé à partir du polyester, le meilleur taux est observé avec le CA ayant un taux d'activation de 75%. Quant à la viscose, on a observé des taux d'adsorption similaires pour les différentes valeurs de taux d'activation, en effet il est préférable de choisir le plus faible taux d'activation qui est de 25%

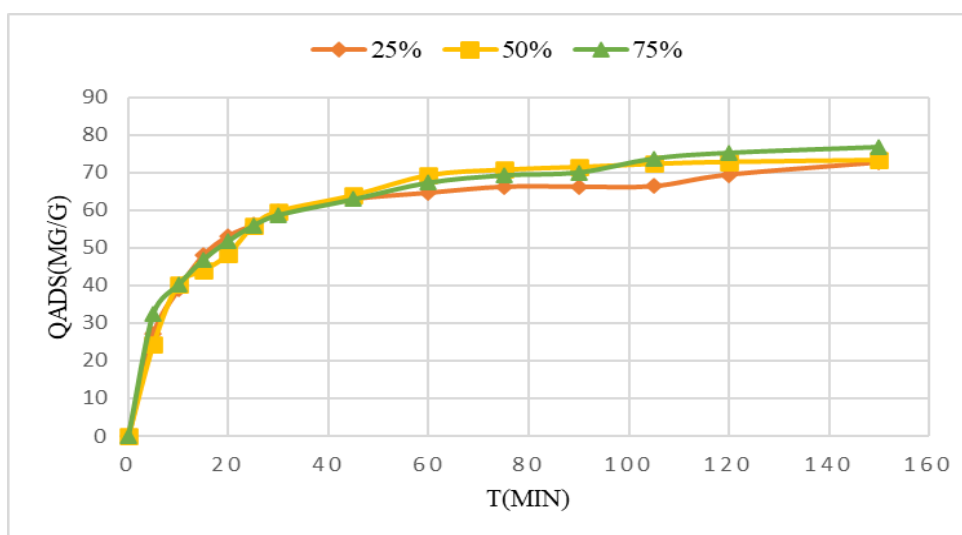


Figure 3.1. L'évolution de la quantité du paracétamol adsorbée en fonction du temps, à différents taux d'activation des adsorbants préparés à partir Du polyester.

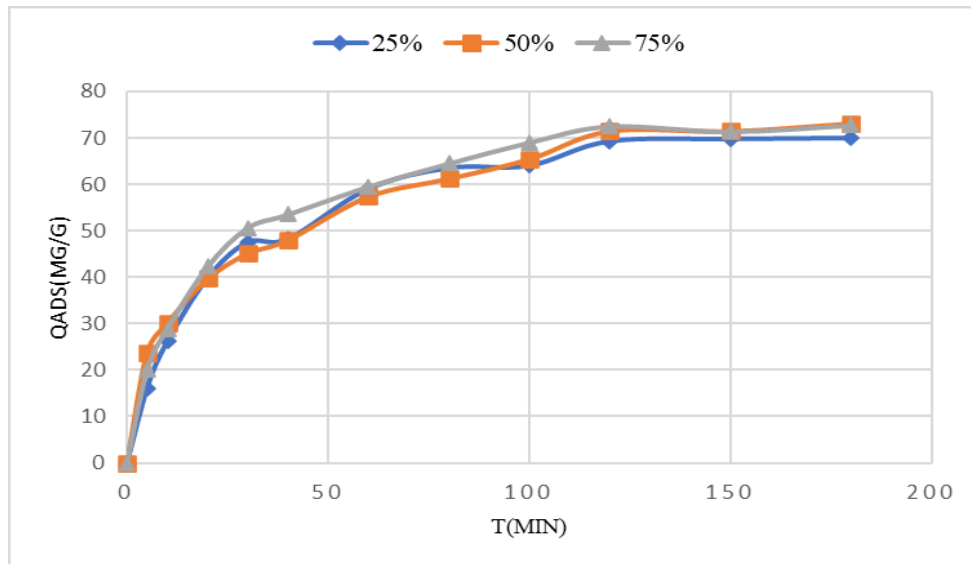


Figure 3.2. L'évolution de la quantité du paracétamol adsorbée en fonction du temps, à différents taux d'activation des adsorbants préparés à partir de la viscosse.

3.2 L'influence de temps de contacts et la concentration initiale sur la quantité adsorbée

Cette étude a été performé à des concentrations variables du paracétamol les figure3.3 et 3.4 montre l'effet de la concentration de l'adsorbant sur les performances d'adsorption des charbons préparés, Les résultats obtenus révèlent que l'élimination du Pa est rapide au début du processus, puis s'inverse à l'approche de l'équilibre.

La cinétique d'adsorption rapide au début du processus peut être interprétée par le nombre important des sites actifs disponibles à la surface. Au bout d'un certain temps, l'accès aux sites devient difficile à cause des forces de répulsion qui peuvent se produire entre les molécules présentes dans la solution et celles adsorbées [21].

En outre, une augmentation de la quantité adsorbée est observée avec l'augmentation de la concentration initiale, qui est causée par une augmentation du gradient de concentration entre le polluant en solution et le polluant fixé à la surface de l'adsorbant. Pour des concentrations comprises entre 10 et 30 mg/L, l'élimination du paracétamol est pratiquement de 100% tant pour le polyester que pour la viscosse pour un temps de contact très court. Pour des concentrations de 50, 70 et 100 mg/L, le taux d'adsorption est de 93%, 85% et 68% pour le polyester et de 85%, 81% et 69% pour la viscosse. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par Boudrahem et al. (2017), concernant l'élimination du paracétamol et de la tétracycline avec un charbon actif préparé à partir de déchets de coton et activé par l'acide phosphorique.

La durée des expériences a également été fixée à 180 min pour s'assurer qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées pendant les temps de contact importants.

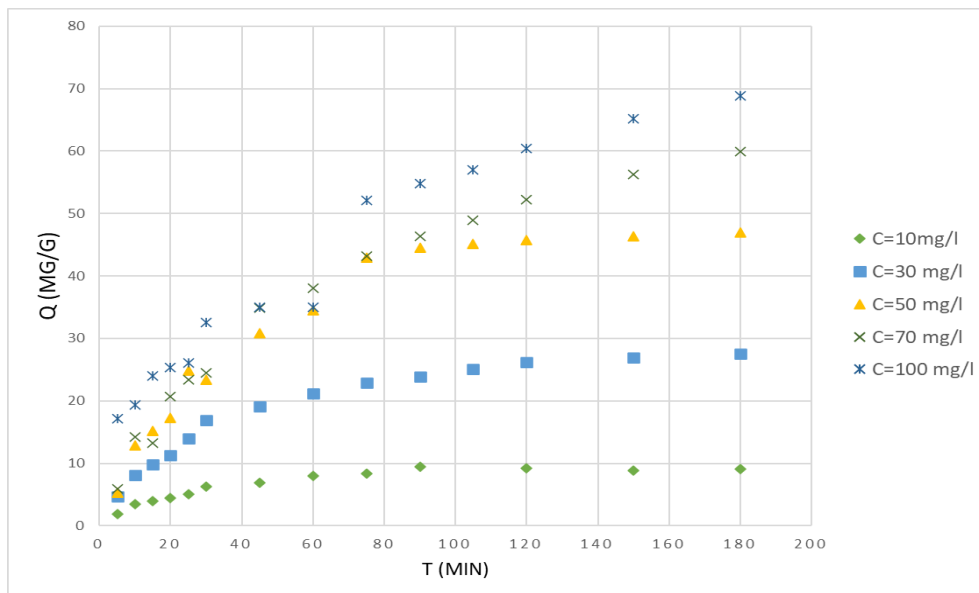


Figure 3.3. Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir du polyester activé avec l'acide phosphorique (75%) en fonction du temps pour différentes concentrations.

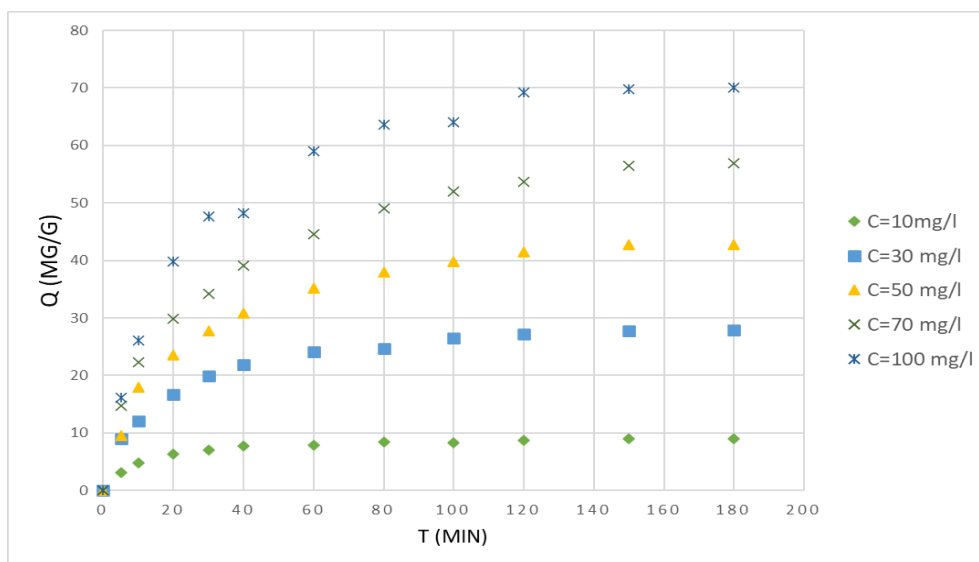


Figure 3.4. Évolution de la quantité de paracétamol adsorbé sur le charbon actif à partir de la viscose activée avec l'acide phosphorique (25%) en fonction du temps pour différentes concentrations.

3.3 Influence du pH sur l'élimination de paracétamol

Le pH de la solution peut affecter la structure et la fonction des différents composants de l'adsorbant et l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption, en particulier dans le cas des électrolytes faibles la formation de l'ionisation dépend fortement du pH de la solution [90]. Il est donc important d'examiner comment le pH influe sur l'efficacité d'élimination du paracétamol par les charbons préparés.

L'effet du pH sur l'adsorption du PA a été étudié à différentes solutions de pH dans l'intervalle [82-9]. Il ressort de la figure 3.5 que ce paramètre n'a aucun effet significatif dans l'adsorption du paracétamol.

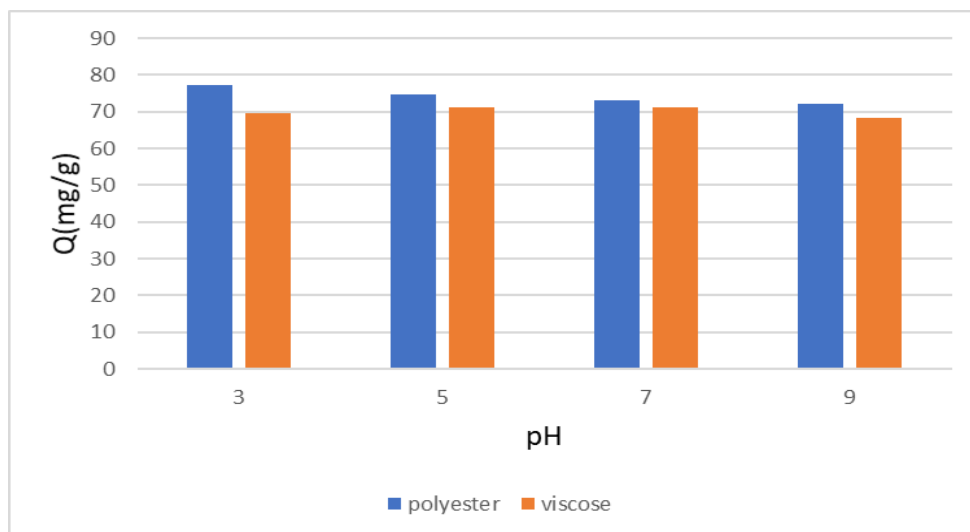


Figure 3. 5. Effet du pH initial sur la quantité adsorbée de PA sur les charbons activés préparés à partir de polyester et viscose avec de l'acide phosphorique à 75% et 25% respectivement.

Le pH n'affecte pas la quantité de PA adsorbé par l'adsorbant préparé dans la gamme de pH étudiée, comme il a un pK_a 9.38, le composé reste majoritairement sous forme de molécules neutres lorsqu'il s'agit du niveau de pH inférieur à celui du pK_a 9,5 et donc son élimination est également constante dans le champ d'intérêt [82].

L'adsorption du PA est favorisée par la présence de ce dernier sous sa forme moléculaire dans un milieu aqueux indépendamment de la charge de surface du TCA utilisé. Les interactions entre les deux sont dispersives et éventuellement des liaisons hydrogène.

3.4 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du paracétamol sur les charbons actifs issus du polyester et de la viscose a été étudiée à différentes concentrations en Pa afin de déterminer l'étape limitante, et de déterminer le temps au bout duquel la concentration n'évolue plus. Pour ce faire, 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 validité des modèles sont le coefficient de corrélation R^2 et la valeur absolue du pourcentage d'erreur moyen APE% calculée comme suit :

$$APE\% = \frac{100}{N} \frac{Q_{exp} - Q_{cal}}{Q_e} \quad (Eq III.1)$$

$$R^2 = \frac{\sum_1^N (q_{cal} - q_{exp})^2}{\sum_1^N (q_{cal} - q_{exp})^2 + \sum_1^N (q_{cal} - q_{exp})^2} \quad (Eq III.2)$$

q_{exp} : quantité adsorbée au temps t déterminée expérimentalement.

q_{cal} : quantité adsorbée au temps t déterminée à partir du modèle.

N : le nombre de points expérimentaux.

\bar{q}_{exp} : quantité moyenne adsorbée.

3.4.1 Modèle cinétique pseudo-premier, pseudo-second ordre

Les modèles cinétiques pseudo-premiers et pseudo-seconds ordres décrits dans le premier chapitre ont été testés pour cinq concentrations en Pa, pour les deux adsorbants que nous avons préparés à partir des déchets textiles. Afin d'examiner le mécanisme d'adsorption nous avons déterminé les constantes de vitesse K_1 et K_2 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) à l'aide d'un solveur d'optimisation non linéaire sur Microsoft Excel qui nous permet de minimiser l'erreur absolue moyenne (APE %) et trouver la valeur maximale de coefficient de corrélation.

Dans les tableaux (3.1-, 3.2) sont rassemblés les paramètres calculés des deux modèles pour les deux TCAs.

La cinétique d'adsorption de Pa sur le charbon actif issu du polyester est de pseudo-premier ordre, car les valeurs de q_e calculés sont proches à celles déterminées expérimentalement, les coefficients de corrélation sont majoritairement supérieurs de 0,98 ce qui indique une bonne corrélation, et les valeurs d'erreurs moyennes obtenus sont assez faibles. En revanche, pour le TCA préparé à partir de la viscose, on remarque que le modèle pseudo-second ordre est en parfaite adéquation, car les coefficients de corrélation sont élevés ($R^2 \approx 1$), les valeurs de q_e calculées à partir du modèle sont assez proches des résultats expérimentaux pour les cinq concentrations.

En résumé, la cinétique de système TCA polyester-Pa est décrite par le modèle de pseudo-premier ordre, quant au système TCA viscose-Pa, c'est la cinétique de pseudo-second ordre qui le décrit.

		pseudo-premier-ordre				pseudo-seconde-ordre			
C (mg/l)	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	K_1	APE %	R^2	$q_{e,cal}$	K_2	APE %	R^2
10	9,13	8,83	0,04	5,42	0,98	10,54	0,004	4,67	0,98
30	26,43	26	0,03	4,93	0,99	32,32	0,001	2,69	0,99
50	46,05	48,52	0,023	5,001	0,99	64,51	0,0003	5,77	0,98
70	54,35	55,89	0,021	5,92	0,98	78,73	0,0002	4,38	0,99
100	64,82	61,2	0,026	11,63	0,95	26,14	0,014	30,69	0,44

Tableau 3. 1. Constantes des modèles de pseudo-premier-ordre et pseudo-seconde-ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu du polyester.

C (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$	Pseudo-premier-ordre				pseudo-seconde-ordre			
		$q_{e, \text{cal}}$	K_1	APE%	R^2	$q_{e, \text{cal}}$	K_2	APE%	R^2
10	8,9	8,43	0,07	4	0,98	9,625	0,008	1,05	1
30	27,63	26,3	0,047	6,76	0,98	28	0,003	4,28	0,98
50	42,79	38,65	0,068	7,21	0,95	45,83	0,0014	2,54	0,99
70	56,24	56	0,033	7,29	0,98	60	0,00094	5,55	0,98
100	71,1	65,61	0,047	7,33	0,97	71	0,00092	4,07	0,98

Tableau 3. 2. Constantes des modèles de pseudo-premier-ordre et pseudo-seconde-ordre pour le système paracétamol-charbon actif issu de la viscose.

3.4.2 Modèle cinétique intra-particulaire

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption, le modèle intra-particulaire de Morris et Weber cité dans le chapitre I a été testé en portant q_t en fonction de $t^{1/2}$.

Si la représentation de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite passant par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption.

Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris est utilisé pour étudier le mécanisme de diffusion de paracétamol dans les CA préparés à partir du polyester et de la viscose et séparer les différentes étapes de diffusion pendant l'adsorption, les figures 3.16-3.17 montrent deux lignes droites correspondant à deux étapes d'adsorption pour tous les systèmes. La première partie linéaire représente l'adsorption sur la surface externe (diffusion du film) et est considérée comme un processus rapide [90], tandis que la deuxième partie linéaire est attribuée à la diffusion intra-particulaire et considérée comme un processus lent [90]. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse K_d (Tableau 3.3 - 3.4). Ces résultats indiquent que cette adsorption est une combinaison de la diffusion en film et de la diffusion intra-particulaire. En outre, il peut être noté que les lignes droites ne passent pas par l'origine, indiquant que l'étape limitant de la vitesse n'est pas gouvernée par la diffusion intra-particulaire seule.

D'après les résultats, les constantes de vitesse k_{id1} et k_{id2} augmentent avec la concentration initiale pour les deux polluants. La force motrice de la diffusion dans l'adsorption augmente avec augmentation de la concentration initiale de la solution.

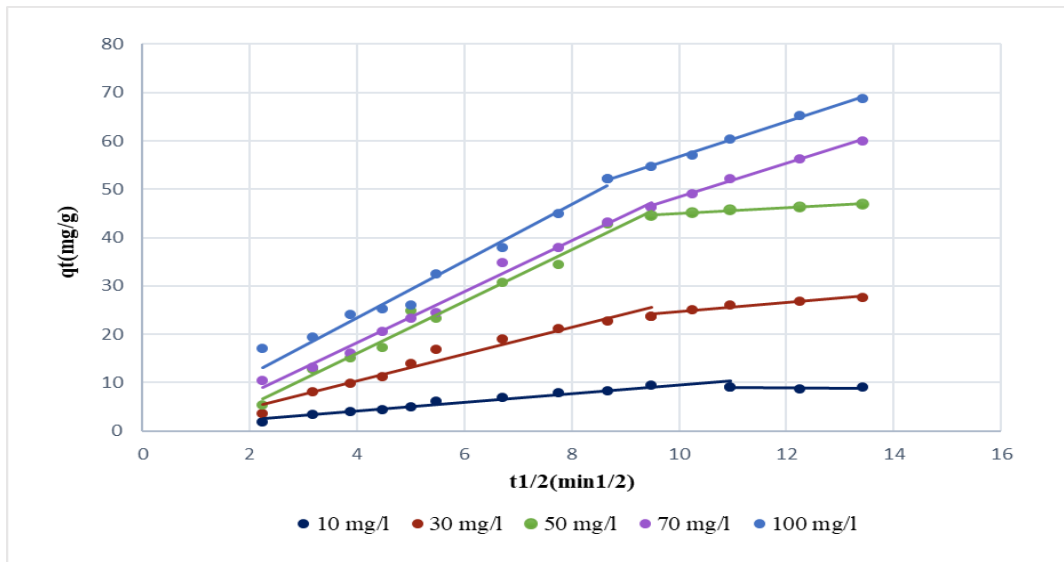


Figure 3. 6. Représentation de la quantité de Pa adsorbé sur l'adsorbant issu de la viscose à un instant t en fonction de $t_{0.5}$ pour différentes concentrations.

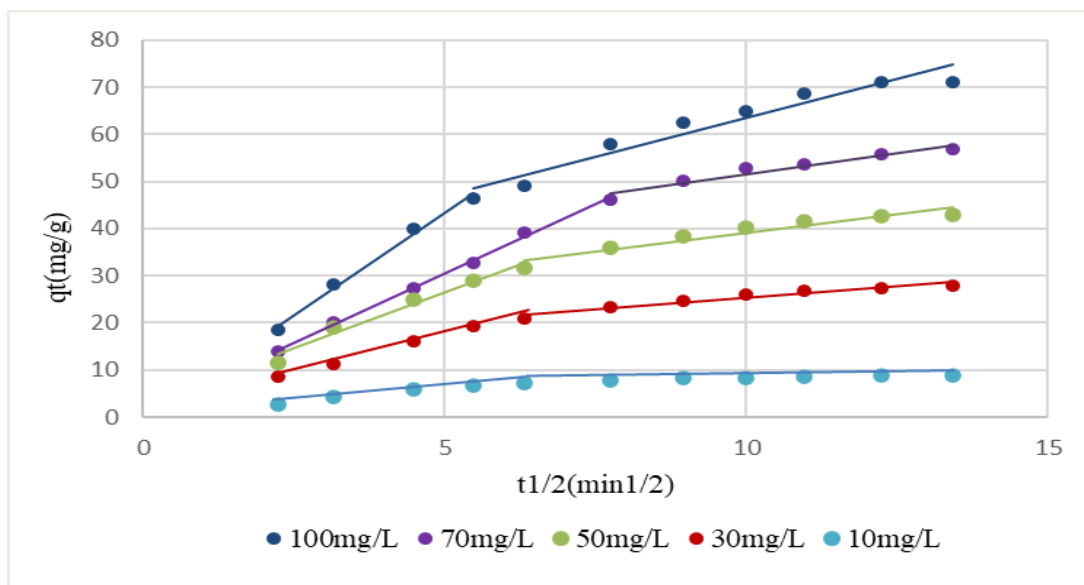


Figure 3. 7. Représentation de la quantité de Pa adsorbé sur l'adsorbant issu de la viscose à un instant t en fonction de $t_{0.5}$ pour différentes concentrations.

C ₀	AC-TCAP 75%				AC-TCAV 25%			
	K ₁	R ²	K ₂	R ²	K ₁	R ²	K ₂	R ²
10	0,84	0,98	0,06	0,52	1,27	0,99	0,27	0,9
30	2,77	0,97	0,82	0,93	3,36	0,99	0,99	0,93
50	5,34	0,98	1,06	0,91	5,98	0,98	1,56	0,91
70	4,83	0,98	3,46	1	5,98	0,99	1,79	0,93
100	5,52	0,92	3,6	1	8,68	0,99	3,32	0,93

Tableau 3. 3. Constantes du modèle de diffusion intra-particulaire pour le système acide paracétamol-charbon actif issu du polyester et de la viscose.

3.5 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un processus qui décrit comment les molécules adsorbées se répartissent entre la phase solide et la phase liquide lorsque le processus atteint un état d'équilibre [91]. Dans cette étude, les isothermes d'adsorption du paracétamol sur charbons actifs préparés sous les conditions optimales ont été étudiés par les modèles de Langmuir [92], Freundlich [91], Sips, redlich peterson [92] et par le modèle généralisé [92]. La méthode non linéaire a été réalisée en utilisant le solveur de Microsoft Excel pour déterminer les différentes constantes de ces modèles. Elle a également pris en compte les coefficients de corrélation (R²) et APE (%). La quantité de paracétamol qui est adsorbée à l'équilibre (q_e) est représentée par la concentration en solution à l'équilibre (C_e) pour des charbons préparés à partir de polyester et la viscose dans les figures (3.18 - 3.19).

La pente de la courbure initiale de l'isotherme d'adsorption donne les caractéristiques du processus d'adsorption selon la classification de Gilles et al [93]. Les isothermes d'adsorption de composés pharmaceutiques obtenus dans les figures (3.18 - 3.19) peuvent être classés comme étant de type L. Ce type d'isothermes suggère que les charbons actifs préparés à partir du polyester et la viscose ont une affinité élevée pour ces molécules et qu'il n'y a pas de compétition entre le paracétamol et les molécules d'eau pour l'occupation des sites d'adsorption.

Les résultats des études présentées par les modèles de Langmuir et de Sips (Tableaux 3.5-3.6, Figures 3.18-3.19) sont très satisfaisants en ce qui concerne l'adsorption de Pa par le charbon de polyester .On peut conclure que le paracétamol se fixe sur des sites bien définis de l'adsorbant, où chaque site permet de lier une seule molécule et que l'énergie de tous les sites est identique et également indépendante de la présence de l'espèce adsorbée sur les sites voisins.

L'analyse de Langmuir et de Sips ont révélé que la capacité d'adsorption maximale du tissu de charbon de polyester était de 76,64 mg/L et 11,94 mg/L de PA, respectivement. Ces résultats indiquent que le modèle de Langmuir s'est avéré être les plus appropriés pour l'adsorption de Pa par le charbon préparé à partir du polyester.

Quant au charbon issu de la viscose, nous avons déduit à partir des résultats montés dans les tableaux (3.5 - 3.6) que le modèle de Langmuir est le plus adapté.

Globalement, les systèmes PA- CA polyester et PA- CA viscose sont décrits par le modèle de Langmuir. Ce qui indique que les tissus de charbons préparés offrent la surface d'adsorption la plus homogène. Ceci est en accord avec ses caractéristiques physico-chimiques de surface qui ont montré une distribution en taille de pores plus étroite (microporeux) déterminée par adsorption de N₂.

La caractéristique essentielle d'une isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes de facteur de séparation constant sans dimension ou de paramètre d'équilibre, R_L. Ce paramètre a été défini par Weber et Chakravorti et a été appliqué précédemment [94] sur différents systèmes comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq III.14})$$

La valeur R_L fait référence à la nature de l'adsorption sur les surfaces. Elle peut être décrite comme étant irréversible (R_L= 0), favorable (0 < R_L< 1), linéaire (R_L= 1) ou infaillible (R_L>1).

Le modèle de Langmuir montre que les deux systèmes ont un paramètre d'équilibre R_L compris entre 0 et 1 (0 < R_L< 1), ce qui signifie que l'adsorption est favorable. Le degré de favorabilité est généralement lié à l'irréversibilité du système, ce qui donne une évaluation qualitative des interactions entre charbon actif et paracétamol. En d'autres termes, lorsque le degré de favorabilité tend vers zéro correspond au cas idéal d'irréversibilité, et vers l'unité représente un cas complètement réversible.

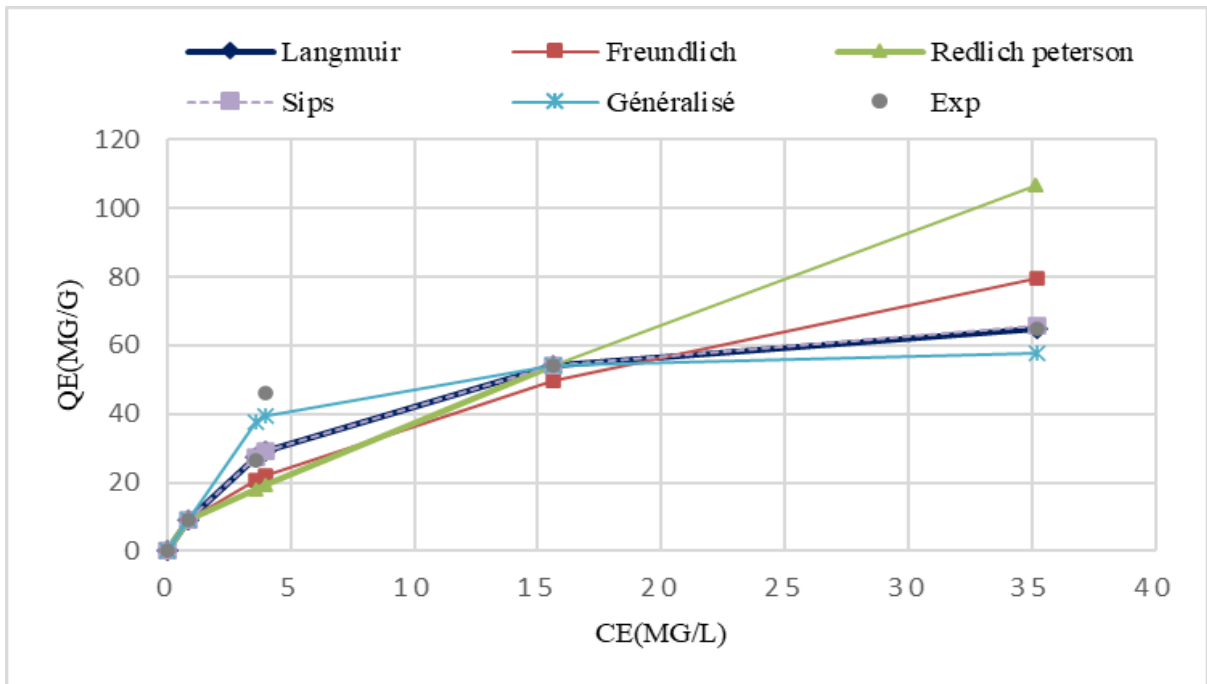


Figure 3. 8. Les isothermes d’adsorption de PA sur le charbon préparés à partir du polyester.

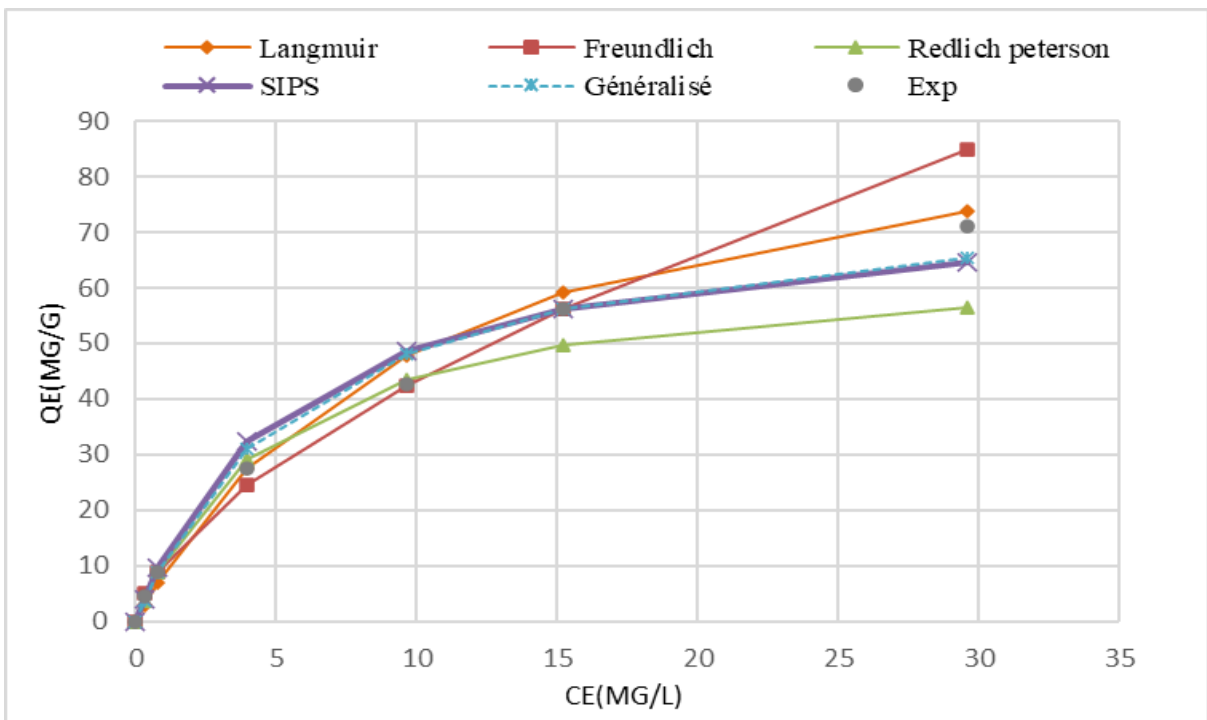


Figure 3. 9. Les isothermes d’adsorption de PA sur le charbon préparés à partir de la viscose.

	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich				Modèle de Sips				
	q _m	K _L	R ²	APE (%)	R _L	K _F	1/n	R ²	APE (%)	q _m	K _L	1/n	R ²	APE (%)
Polyester	76,64	0,16	0,92	6,72	0,058 -0,38	9,93	0,58	0,84	17,41	11,94	0,99	0,15	0,92	6,73
Viscose	100	0,096	0,99	11,67	0,094 -0,51	10,37	0,62	0,97	5,78	13,99	1	0,18	0,98	8,51

Tableau 3. 4. Les paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Sips pour le système d'adsorption de paracétamol par charbon actif préparé à partir du polyester et la viscose.

	Modèle de Redlich Peterson					Modèle Généralisé				
	A _r	K _F	1/n	R ²	APE(%)	q _m	K _L	1/n	R ²	APE (%)
Polyester	1,38	-0,85	-0,12	0,76	26,16	60,39	12,57	21,51	0,92	11,41
Viscose	13,17	0,2	1	0,93	8,2	78,97	0,16	1	0,98	7,44

Tableau 3. 5. Les paramètres relatifs aux modèles de Redlich peterson et Modèle Généralisé pour le système d'adsorption de paracétamol par charbon actif préparé à partir du polyester et la viscose.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer que l'effet de pH n'est pas significatif dans l'adsorption de PA, ainsi la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale et après un temps de contact très court l'élimination de Paracétamol est pratiquement de 100% pour Pa pour des concentrations comprises entre 10 mg/L et 30 mg/L.

La capacité d'adsorption maximale de PA par les charbons actifs préparés à partir du polyester et la viscose est de 76,64 mg/g et 100 mg/g, respectivement.

L'étude cinétique a montré que la fixation est compatible avec une cinétique de premier ordre pour le charbon du polyester et de deuxième ordre pour celui de la viscose et une diffusion en deux étapes pour les deux adsorbants. Les isothermes d'adsorption sont de type Langmuir quel que soit le précurseur utilisé pour préparer l'adsorbant.

Conclusion et perspectives

Le choix du sujet de notre étude réalisée au laboratoire du département de génie de l'environnement n'est pas fortuit puisqu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement. En effet, l'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère, les quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants pharmaceutiques non biodégradables, et la diversité de ceux-ci a sans cesse augmenté. La valorisation de ces déchets est essentielle, elle pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution et de préserver les ressources naturelles.

Nous rappelons que l'objectif principale de ce travail est de mettre en point une nouvelle technique de valorisation des déchets textiles de polyester et de la viscose en adsorbants qui soient efficaces dans l'élimination des polluants d'origine pharmaceutique comme le paracétamol.

Les charbons actifs préparés à partir des déchets textiles, ont été réalisés par une activation chimique en présence d'acide phosphorique (H_3PO_4) avec différent taux d'activation (25%, 50% et 75%) suivie d'une pyrolyse à $600^\circ C$ pendant une heure, et ceci a permis de montrer qu'un choix judicieux du taux d'activation permet d'obtenir un charbon actif ayant une bonne affinité vis-à-vis les substances médicamenteuses.

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

La caractérisation de nos adsorbants par BET a conduit à des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de type I, selon l'IUPAC sont des caractéristiques des adsorbants microporeux. Le traitement chimique appliqué au déchets textiles pyrolysés a un effet significatif sur la structure des charbons, il contribue non seulement à la création de nouveaux micropores mais aussi à l'élargissement des pores déjà existants dans le précurseur. Le développement de cette microporosité engendre une augmentation de la surface spécifique et les charbons actifs préparés à partir du polyester sont caractérisés par de grandes surfaces spécifiques comparées à celle de la viscose.

La distribution de la taille des pores est un facteur clé pour caractériser les matériaux poreux, et leur taille affecte la capacité d'adsorption de molécules de différentes formes et tailles. C'est l'un des critères de sélection des adsorbants pour une application donnée.

L'analyse par spectroscopie infra-rouge a conduit pour les différents d'activation à des spectres similaires vis-à-vis le type de fonctions, la différence réside seulement dans l'intensité des pics, autrement dit tous les adsorbants issus des deux précurseurs contiennent les mêmes fonctions et sont subdivisés en deux catégories :

- Les fonctions hydrophiles parmi lesquelles on distingue les fonctions carboxylique, phénolique, lactonique, carbonyle et éther.
- Les fonctions hydrophobes parmi lesquelles on distingue entre les aliphatiques et les oléfines ($-CH_2$, $-CH_3$, et $C=C-H$).

La mesure du pH point charge zéro, qui est situé dans le domaine acide, a confirmé la présence d'un caractère acide. Ce composant est inclus dans le total des charbons actifs préparés.

Les expériences d'optimisation des paramètres opératoires ont permis de montrer :

- L'étude de l'influence de taux d'activation a révélé que le taux d'activation optimum est de 75% pour le polyester et de 25% pour la viscose ;
- La quantité de paracétamol adsorbé augmente avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale en paracétamol de la solution aqueuse ;
- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 min quel que soit le charbon actif ;
- Le pH de la solution n'a aucun effet significatif sur la quantité du paracétamol adsorbée pour tous les systèmes étudiés.

Pour la cinétique d'adsorption, le modèle de pseudo-premier et pseudo-second ordre ainsi que le modèle de la diffusion intra-particulaire ont été testés, le modèle de pseudo premier ordre est la représentation la plus précise du phénomène pour le système PA-CA du polyester, quant au système PA-CA de viscose c'est le modèle de pseudo-seconde ordre qui est le plus adapté. En revanche, le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas aussi efficace que le modèle du premier ordre lorsqu'il s'agit de décrire le processus de diffusion.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en Pa ont permis de tracer les isothermes d'adsorption des différents adsorbants qui ont été préparés avec des taux d'activation optimaux. L'application du modèle de Langmuir, Sips, Freundlich et Redlich peterson ainsi que le modèle généralisé a révélé que le modèle de Langmuir est celui qui décrit de manière satisfaisante l'adsorption du paracétamol par les charbons actifs préparés.

Par conséquent, compte tenu des résultats obtenus lors de cette étude, les charbons actifs préparés à partir des déchets textiles du polyester et de la viscose pourraient être considérés comme des adsorbants prometteurs et efficaces pour l'élimination du paracétamol présent dans les effluents liquides.

En guise de perspective, il nous paraît intéressant de poursuivre cette étude en faisant :

- Varier d'autres paramètres susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption ;
- Tester d'autres substances médicamenteuses seules et en mélange et adapter la préparation des adsorbants préparés à partir des déchets du textile au type de molécule à éliminer car le couple adsorbant/solution semble avoir une grande influence sur l'élimination des médicaments en solution aqueuse ;
- Compléter la caractérisation des charbons activés avec l'acide phosphorique par d'autres techniques ;
- Étudier l'effet d'autres agents d'activation.

Bibliographie

- [1] Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380.
- [2] Lindim, C., De Zwart, D., Cousins, I. T., Kutsarova, S., Kühne, R., & Schüürmann, G. (2019). Exposure and ecotoxicological risk assessment of mixtures of top prescribed pharmaceuticals in Swedish freshwaters. *Chemosphere*, 220, 344–352.
- [3] Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & OcampoPérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water: A review. *Chemosphere*, 93, 1268–1287.
- [4] Al-Khateeb, L. A., Almotiry, S., & Salama, M. A. (2014). Adsorption of pharmaceutical pollutants onto grapheme nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal*, 248, 191–199.
- [5] Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology* 97 (2006) 734–739. [6] Jiahui, Z., Fang, M., & Haijuan, G. (2020). Adsorption behavior of tetracycline from aqueous solution on ferroferric oxide nanoparticles assisted powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123–290
- [6] Ekrami, E., Dadashian, F., & Arami, M. (2015). Adsorption of methylene blue by waste cotton activated carbon: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57, 1944–3986.
- [7] N.Boudrahem, utilisation de charbons actifs préparés à partir de déchets textiles pour l'élimination par adsorption de polluants indésirables en milieu aqueux, thèse de doctorat, Université A.Mira Bejaia 2017.
- [8] Agence nationale des déchets, Caractérisation des déchets ménagers et assimilés dans les zones nord, semi-aride et aride d'Algérie 2014.
- [9] Le Cloirec, Brasquet, Subrenat, Adsorption onto Fibrous Activated Carbon: Applications to Water Treatment. *Energy & Fuels*, 11(2), 331–336.(1997)
- [10] Matatov-Meytal, Sheintuch, Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants. *Catalysis Today*, 75(1-4), 63–67.(2002)
- [11] Yuan Yuan Sun, Qin Yan Yue, Bao Yu Gao, Yan Wang, Yuan Gao, Qian Li, Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by H4P2O7 activation and its adsorption behavior for oxytetracycline, *Powered technology* 249 (2013) 54-62
- [12] Abdelmalek khaoula, Boufarou hadjer, préparation et caractérisation d'un charbon de marc du café, mémoire master, Université Larbi TEBESSI-Tébessa, (2020).
- [13] Ny Ravo Nampoina Jonah RABARIJAONA HARRISON, Conception du charbon actif à partir de la noix de coco Essai d'adsorption du plomb, Mémoire master, Université d'Antananarivo
- [14] Bouchemal Naima, Préparation de charbons actifs à partir de noyaux de dattes caractérisation et application de l'adsorption en milieu aqueux de deux colorants, Mémoire master, Université des sciences et technologies Houari Boumediene,2006.

- [15] H. Hadouna, Z. Sadaoui, N. Souami, D. Sahel, I. Toumert, Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation, *Applied surface science* 280 (2013) 1-7.
- [16] AREZOUG Mahfoud, AIT-OUALI Idir. Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol. 2015, Université A.Mira Bejaia.
- [17] Slimani Zineb, Étude d'effet des paramètres physico-chimiques sur fabrication du charbon actif à partir des coquilles des Noix. mémoire de master.2020. université de Biskra
- [18] B.Nasma, épouse Fellahi, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Thèse de Magister, Université de Bejaïa, (2015).
- [19] S. LAURETTE, Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, thèse doctorat, université de Limoges, 2004. [SCHÉMA DE VISCOSE]
- [20] ABBAS Daouia, ABBAS Daouia. <<Valorisation de déchets textiles en vue de l'élimination d'un composé d'origine pharmaceutique (Acide Clofibrique) par adsorption>> (2014) mémoire master. Université A.MIRA-Béjaia.
- [21]FadilaAkkouche , Farouk Boudrahem , Idris Yahiaoui , Christophe Vial , Fabrice Audonnet , Farida Aissani-Benissad, Cotton textile waste valorization for removal of tetracycline and paracetamol alone and in mixtures from aqueous solutions: Effects of H₃PO₄ as an oxidizing agent, *Water Environment Federation*, DOI: 10.1002/wer.1449, (2020), 1-3.
- [22] B. S. Girgis and M. F. Ishak, "Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid," *Materials Letters*, vol. 39, no. 2, pp. 107–114, 1999
- [23] Christelle VAGNER. Caractérisation de surface des adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse. Thèse de doctorat. Université De METZ (2003)
- [24]M.M. Karim, A.K. Das, S.H. Lee, Treatment of colored effluent of the textile industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons, *J. Anal. Chim. Acta* 576 (2006) 37–42.
- [25] Laurent Duclaux. Nizar Bellakhal. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat en chimie. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE. (2015)
- [26] Boudrahem, F et al. Adsorption of pharmaceutical residues on adsorbents prepared from olive stones using mixture design of experiments. *Water Science and Technology*, 2019, 80, 998-1009.
- [27] Cazetta, A L et al. Magnetic activated carbon derived from biomass waste by concurrent synthesis: efficient adsorbent for toxic dyes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4, 1058-1068
- [28] Nihed Choualeb. Kenza Bouaziz. Etude De La Régénération De Charbon Actif Préparé à Partir De La Biomasse. Mémoire. Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel (2021).
- [29] Anyika, C et al. Synthesis and characterization of magnetic activated carbon developed from palm kernel shells. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2017, 2, 1-25
- [30] CHERET, D. (1996) Élaboration et caractérisation d'un tissu de carbone activé. Thèse de doctorat en sciences appliquées, Mulhouse -France.
- [31] D.H. Everett, *the Solid-Gaz Interface*, Edward Arnold London (1967).

- [32] K.S.W.Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity , Pure and Applied Chemistry,57(1985) 603-609.
- [33] Mickaël GINEYS. Régénération électrochimique de carbones nanoporeux utilisés pour le piégeage de micropolluants. Thèse de doctorat. Université d'Orléans (2015).
- [34] E. AYRANCI, B. E. CONWAY, Adsorption and electrosorption at high area carbon – felt electrodes for waste water purification systems evaluation with inorganics containing anions, journal of applied electrochemical, 31(2001), 257-266
- [35] Bouchemal, N. Préparation et caractérisation de charbons actifs et leurs utilisations dans la dépollution de l'eau et comme support en chromatographie. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2012.
- [36] H. Hiram Lowry, G. Augustus Hulett. Studies in the adsorption by charcoal Relation of oxygen to charcoal. The American Chemical Society, 42 (1920) 1408–1419.
- [37] T.A.Kurniawan and al : Chemical treatment technique for wastewater laden with heavy metal. Chemical Engineering Journal 118 (2006) 83 - 98.
- [38] T. Gouin, J. Ericson, B. Hidding (2014). Environmental risk assessment of ionisable compounds. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology for Chemical. ecetoc.org .
- [39] D. Leinekugel-Le-Cocq (2004), Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) ; Thèse Doctorat, l'université de Claude Bernard – Lyon 1.
- [40] K.S. Sing, Physisorption of nitrogen by porous materials, Journal of Porous Materials, 2 (1995) 5-8.
- [41] J. Han, W. Qiu, J. Hu, W. Gao, Chemisorption of estrone in nylon microfiltration membranes: Adsorption Mechanism and potential use for estrone removal from water, Water research, 46 (2012) 873-881.
- [42] C. M. Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, vol. 294, p. 200, may 2007.
- [43] M. Mounir DAOUD, Valorisation des déchets agricoles : production du charbon actif et de l'énergie renouvelable, thèse de doctorat en science, Université USTHB (2019).
- [44] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, Microporous and mesoporous materials, 92 (2006) 64-70.
- [45] BAHNES Zohra, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, thèse de doctorat, 2018. Université ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM.
- [46] Zied Marzougui. Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Polymères. Université de Lyon, 2016.
- [47] BOUNIF RIMA, Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène, Mémoire magister, Université Akli Mohand OULHADJ - BOUIRA, 2017.
- [48] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel. Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse, 2003.
- [49] Imen Boughaita, Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants, thèse de doctorat, 20 Août 1955-Skikda, 2018.

- [50] A. Ramesh, DJ. Lee, JWC Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *Colloid and interface science* 291(2005) 588–592.
- [51] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l' eau potable*, Cebedoc 1996.
- [52] K. Y. Foo & B. H. Hameed (2010) An overview of dye removal via activated carbon adsorption process, *Desalination and Water Treatment*, 19:1-3, 255-274
- [53] Belaid Ouahiba, *Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes*, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah - Ouargla, 2017.
- [54] Abdelbaki Reffas, *Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café*, thèse de doctorat, Chambéry, 2010.
- [55] K.D.Belaid, S. Kacha , Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust , *Journal of Water Science* , 2 (2011) 131–144.
- [56] NIGRO. S et Sihali.L. Élimination des ions Pb²⁺ par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé. Mémoire de master. Université de Béjaia: Faculté de Technologie Département de Génie des Procédés.2015.
- [57] Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 24, 1–39
- [58] Medjdoub.Fatima Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation des Différents. Thèse de doctorat. Université M'hamed Bougara Boumerdès Faculté Des Sciences De L'ingénieur Types d'adsorbants Naturels.2017.
- [59] Sylvain Masson. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de doctorat. Docteur de l'université Grenoble Alpes : Chimie et Science des matériaux med V AGDAL, (2009).Saskatchewan.2018.
- [60] Abdallah A. Bouguerra M. Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège. Mémoire de magister. L' université de Jijel Faculté des Sciences et de Technologie. Département Génie des procédés .2019.
- [61] BOUCHELKIA.N. Étude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Mémoire de magister. L'université de Béjaia : Faculté : Technologie Département ; Génie des procédés.2015.
- [62] Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthèse V., Krimissa M.(2007), Sorption isotherm : a review on physical bases. modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.
- [63] 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.
- [64] Vip Asiri Vimonsesa,b, Shaomin Lei c, Bo Jin a,b,d, Chris W.K. Chow d, Chris Saint b,d, Adsorption of congo red by three Australian kaolins *Science Applied Clay Science* 43 (2009) p 465–472.
- [65] Emrah Bulut a, Mahmut Özacar a. Ayhan S , engil b Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 154(2008),p613-622.
- [66] S. Andrieu et P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, coll. *Savoirs Actuels*, EDP. Sciences/CNRS éditions (2005).

- [67] Thierry Moreau Defarges, Michel Guerbet, Jacques Massol. Impact des médicaments sur l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication. *Thérapie* 2011 Juillet-août ; 66 (4) : 335–340.
- [68] Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, et al. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 357-63.
- [69] (en) Paracetamol Information Center : « an independent source of information, fact, and background detail, for journalists on all aspects of the clinical and home use of paracetamol ».
- [70] J. M. PEPIN, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, maître en environnement (M.Env.), Sherbrooke, Québec, Canada, 2006.
- [71] Viviane Yargeau, Jennifer Caitlin Huot, Angela Rodayan, Leonie Rouleau, Ranjan Roy, Richard L. Leaks. Impact of Degradation Products of Sulfamethoxazole on Mammalian Cultured Cells. *Environ Toxicol* 23:492–498, 2008.
- [72] A. DIRANY, Studies on oxidation/mineralization kinetics and mechanism of antibiotics sulfamethoxazole (SMX), amoxicillin (AMX) and sulfachloropyridazine (SPC) in aqueous media by electrochemical advanced oxidation processes. Measuring and monitoring the evolution of toxicity during treatment, thèse doctorat, Université Paris, 2010
- [73] Djedda Hadjer. Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'os bovin. Mémoire master. Université AKLI MOHAND OULHADJ - BOUIRA. 2019.
- [74] Moulay-Rachid BABAA. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multi-parois. thèse doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy-I (2004).
- [75] B. MUZATTIZ, Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'Oxydation Avancés, thèse doctorat, université de Toulouse –France (2010).
- [76] M. MOSINIAK, R. PRAT, Les textiles d'origine végétale, Thèse doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie –France, (2005).
- [77] Q. Picard, Biomatériaux hybrides : Tissu de fibres de carbone / Phosphates de calcium Synthèse, Caractérisation et Biocompatibilité, thèse doctorat, Université d'Orléans (2015).
- [78] Brigitte Dustou , Laure Latapie, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques , Université Paul Sabatier, France
- [79] Réaliser le dosage d'une solution colorée par étalonnage , maxicours.com (2018).
- [80] Yuanyuan Sun, Qinyan Yue , Baoyu Gao, Yan Wang, Yuan Gao, Qian Li, Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by $H_4P_2O_7$ activation and its adsorption behavior for oxytetracycline, powder technology 249 (2013) 54-62.
- [81] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 32–42.
- [82] N. Boudrahem, S. Delpeux-Ouldriane, L. Khenniche, F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, M. Gineys, Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto Activated carbon developed from cotton cloth residue, *Process Safety and Environmental Protection* 111 (2017) 544–559.

- [83] Y. Guo, D.A. Rockstraw, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology* 98 (2007) 1513–1521.
- [84] Chen Y., Zhai S.R., Liu N., Song Y., An Q.D., Song X.W. (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.
- [85] Y. GUO, D.A ROCKSTRAW, Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation, *Carbon* 44 (2006) 1464–1475.
- [86] Guedidi, H., Reinert, L., Soneda, Y., Bellakhal, N., & Duclaux, L. (2017). Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3584–S3594
- [87] 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.
- [88] Solum M.S., Pugmire R.J., Jagtoyen M., Derbyshire F. (1995), Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon*, 33 (9), 1247–1254.
- [89] Puiziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J.M.D. (2005), Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, 43, 2857–2868.
- [90] 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. *Carbon* 48, 972–980.
- [91] Angin, D., 2014. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 168, 259–266.
- [92] Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Soualah, A., 2015. Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto reed as an adsorbent. *Desalin. Water Treat.* 54, 1727–1734.
- [93] Ayranci, E., Hoda, N., 2005. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides on activated carbon-cloth. *Chemosphere* 60, 1600–1607.
- [94] Mohan, D., Singh, K.P., Sinha, S., Gosh, D., 2004. Removal of pyridine from aqueous solution using low cost activated carbons derived from agricultural waste materials. *Carbon* 42, 2409–2421.