



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**

**N° D'ORDRE : M..... /**

**Mémoire pour l'obtention du**  
**DIPLÔME DE MAGISTER EN CHIMIE**  
**OPTION : CHIMIE APPLIQUEE ET DEVELOPPEMENT DURABLE**

**Présenté par**

**M<sup>me</sup> MEKIBES Zohra**

**THEME**

**INFLUENCE DE LA CHIMIE DE SURFACE DE CHARBONS  
COMMERCIAUX POUR L'ELIMINATION DU 4 -  
HYDROXYACETANILIDE .**

Soutenu le : ...../...../2012

Devant le Jury

Président	Mr BELHAKEM Mostefa	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mr BENDERDOUCHE Nour-Eddine	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mr DJENNAD M'hamed	Professeur	Université de Mostaganem
Promoteur	Mr BESTANI Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2011 /2012**

## Rèsumè :

L'objectif de notre étude entre dans la prèservation de la vie et la santè humaine, une ètude a ètè consacrè au processus d'adsorption pour l'èlimination de surdosage du 4-hydroxyacètamilide par les charbons actifs commerciaux Merck et Readel modifiès et non modifiès, aussi de mettre en èvidence l'influence de certains parametres telque le temps de contact , la dose, le PH, la température sur la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus montrent qu' il ya une amélioration remarquable de taux d'èlimination de paracétamol par les divers adsorbants étudiés , indiquant ainsi une modification de la surface de nos charbons actifs observée.

**Mots clès :** adsorption, charbons actif ,activation, groupements fontionnels.

## Summary:

The objective of our study goes into prèsarvation of life and human health a study has been devoted to precessus adsorption on the elimination of surdosage du 4 -hydroxyacetamilide by Merck and Readel commercial activated carbons modified and unmodified, also highlight the influence of certain parameters telque time, dose, PH, temperature on the adsorption capacity. of elimination of paracetamol by various adsorbents studied, indicating the The results obtained show that there is a remarkable improvement in the rate change in the surface of our activated carbon.

**Key words:** adsorption, activated carbon, functional group

## : ملخص

الهدف من هذا البحث هو الحفاظ على الحياة و صحة الإنسان، وخصصت الدراسة لمتابعة تقنية الادمصاص للتخلص من الجرعات المفرطة 4 -hydroxyacetamilide - واسطة الفحم الاصطناعي Merck و Readel المعدل و غير المعدل ، و ذلك بتسليط الضوء على بعض العوامل المؤثرة مثل وقت التلامس،كمية الفحم المستعملة،و الأس الهيدروجيني،و تغير درجة الحرارة على قدرة الامتصاص.

تظهر النتائج أن هناك تحسنا ملحوظا في معدل إزالة البراسيتامول بواسطة مختلف الفحم المعدلة، مما يدل على تغير في مكونات سطح الفحم المنشط لدينا.

الكلمات الدالة : الادمصاص،فحم المعدل، المجموعة الوظيفية.

## REMERCIEMENTS

*Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toutes ces années.*

*Je remercie mon encadreur Monsieur **Benaouda BESTANI** d'avoir accepté d'être mon conseil, mon soutien et de m'avoir guidé durant la période de mon stage. Sa sincérité, sa passion du travail et sa gentillesse m'ont permis d'aboutir à ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **Mostefa BELHAKEM** pour avoir accepté de présider ce jury, et de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M).*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **Nour-Eddine BENDERDOUCHE** Professeur à l'université de Mostaganem de m'avoir enseigné en graduation et en post-graduation et aussi pour avoir accepté de faire partie du jury. Son aide dans la réalisation de ce travail a été considérable.*

*Je remercie Monsieur **M'Hamed DJENNAD**, maître de conférences à L'université de Mostaganem pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je n'oublierai pas non plus l'ensemble des membres du laboratoire, leur disponibilité et compétence qui ont contribué à faire avancer ce travail. Je remercie plus particulièrement M<sup>me</sup> **S.BENGOUA** M<sup>me</sup>. **N.BENZAKRI** M<sup>elle</sup>. **H.DELLALI** et M<sup>elle</sup>. **Imen.G.***

*Enfin, je voudrais remercier toute personne qui nous a aidé de près ou de loin, ma famille et mes amis. Finalement je remercie tous les professeurs du département de chimie.*

## DEDICACE

*Je dédie ce présent et modeste travail à :*

*Ma mère qui m'a toujours aidé, que Dieu la garde*

*Mon mari pour son soutien moral et matériel*

*Pour mes filles Wafaâ, Marwa et Chams*

*Tous mes frères et sœurs*

*Mes nièces et mes neveux, en particulier ma nièce*

*Amina pour son aide*

*Toute la famille*

*Tous mes amis (es)*

*Toute ma promotion de magister*

*A tous ceux qui me sont chers*

# **SOMMAIRE**

---

<b>Introduction.....</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Adsorption</b>	
I.1. Principe.....	03
I.2. Définition.....	03
I.3. Types d'adsorption.....	04
I.3.1. Adsorption physique.....	04
I.3.2. Adsorption chimique.....	04
I.4. Effet des différents facteurs à l'adsorption.....	05
I.4.1. La température.....	05
I.4.2. Caractéristiques physiques d'adsorbant. ....	05
I.4.3. Nature de l'adsorbat.....	06
I.4.4. La concentration.....	06
I.4.5. Nature du solvant.....	06
I.4.6. Vitesse d'adsorption.....	06
I.4.7. Types d'isotherme d'adsorption.....	07
I.5. Modèles d'isotherme d'adsorption.....	08
I.5.1. Modèle de Langmuir .....	08
I.5.2. Modèle de Freundlich .....	10
I.6. Cinétique d'adsorption .....	11
I.6.1. Modèles cinétiques.....	11
I.6.1.a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	11
I.6.1.b. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	12
I.6.1.c. Diffusion intra particule.....	13
I.7. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption.....	14

**Chapitre II : Les adsorbants**

II.1. Généralité sur les adsorbants.....	16
II.1.1. Définition .....	16
II.2. Les charbons actifs .....	16
II.2.1. Introduction.....	16
II.2.2. Définition.....	16
II.2.3. Les différentes formes du charbon actif .....	17
II.2.3.a. Charbon actif granulé .....	17
II.2.3.a.1 Utilisation du charbon actif granulé.....	18
II.2.3.a.2 Avantages du charbon actif granulé.....	18
II.2.3.a.3 Inconvénients du charbon actif granulé.....	19
II.2.3.b. Charbon actif en poudre .....	19
II.2.3.b.1 Utilisation du charbon actif en poudre.....	20
II.2.3.b.2 Avantages du charbon actif en poudre.....	20
II.2.3.b.3 Inconvénients du charbon actif en poudre.....	20
II.3. Structure du charbon actif .....	20
II.4. Méthodes de préparation de charbon actif .....	21
II.4.1. Carbonisation.....	21
II.4.2. Déshydratation .....	21
II.4.2.a. Activation .....	21
II.4.3. Choix du matériau d'origine .....	22
II.5. Propriétés du charbon actif.....	22
II.5.1. Composition.....	22

## **SOMMAIRE**

---

II.5.2. Modes de production.....	23
II.6. Utilisations spécifiques.....	23

### **Chapitre III : Caractérisation du charbon actif**

III.1. Introduction.....	25
III.2. La surface spécifique d'un charbon actif .....	25
III.3. Descriptions des différentes techniques de caractérisation .....	26
III.3.1. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller.....	26
III.4. Indice d'iode.....	28
III.5. Indice de Bleu de Méthylène.....	28
III.6. Indice de phénol.....	29
III.7. Méthode de Boehm.....	29
III.8 La spectrométrie infrarouge.....	30
III.8.1. Définition.....	30
III.8.b. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge .....	30

### **Chapitre IV : Procédure expérimentale**

IV.1. Préparation des adsorbants.....	32
IV.1.1. Modification par l'hydroxyde de sodium.....	32
IV.1.2. Modification par l'acide sulfurique .....	32
IV.1.3. Modification par micro-onde.....	34
IV.2. Méthodes de Caractérisation.....	34
IV.2.1. Indice d'iode.....	34
IV.2.1.a. Définition.....	34
IV.2.1.b. Méthodes iodométrique.....	34
IV.2.1.c. Préparation des solutions.....	34

## **SOMMAIRE**

---

IV.2.1.d. Détermination de l'indice d'iode.....	35
IV.2.2. L'indice de Bleu Méthylène.....	37
IV.2.3. pH de point de Charge Zéro (pH <sub>pcz</sub> ).....	39
IV.2.3.a. Protocole expérimental.....	39
IV.2.4. Analyse FTIR.....	42
IV.2.4.a. Préparation des échantillons.....	42
IV.2.4.b. Identification du Spectres IR .....	42
IV.3.Généralités sur le 4-Hydroxyacétanilide .....	49
IV.3.1. Propriétés physiques et chimiques .....	49
IV.3.2. pharmacocinétiques .....	49
IV.3.2.a. Absorption .....	49
IV.3.2.b Distribution .....	50
IV.3.2.c. Métabolisme .....	50
IV.3.2.d. Demi-vie .....	50
IV.3.2.e. Elimination .....	51
IV.3.3. Modalités d'administration .....	51
IV.4. Intoxication aiguë et surdosage .....	51
IV.4.1. Symptômes .....	51
IV.4.2. Traitement .....	52
IV.4.2.a. Lavage gastrique .....	52
IV.4.2.b. Utilisation des antidotes .....	52
IV.4.2.c. Administration de charbon actif .....	53
IV.5. Etablissement des courbes d'étalonnage.....	53

## **SOMMAIRE**

---

IV.5.1. Courbe d'étalonnage 4-Hydroxyacétanilide .....	<b>53</b>
IV.5.1.a. Préparation de la solution mère de 4-Hydroxyacétanilide .....	<b>53</b>
IV.5.1.b. Préparation de la solution mère de 4-Hydroxyacétanilide .....	<b>53</b>
IV.5.2. Préparation des solutions filles .....	<b>54</b>
IV.6. Application à l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide .....	<b>54</b>
IV.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	<b>54</b>
IV.6.2. Effet de la dose de l'adsorbant.....	<b>58</b>
IV.6.3. Etude de l'effet du pH.....	<b>61</b>
IV.6.4. Etude de l'influence de la température sur l'adsorption.....	<b>64</b>
IV.6.4.a. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide.....	<b>69</b>
IV.6.5. Isothermes d'adsorption.....	<b>70</b>
IV.6.5.a. Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck .....	<b>71</b>
IV.6.5.b. Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Readel .....	<b>74</b>
IV.6.6. Cinétique d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide .....	<b>76</b>
Conclusion.....	<b>82</b>
Annexe.....	<b>84</b>
Liste des tableaux.....	<b>96</b>
Liste des figures.....	<b>98</b>
Références bibliographiques.....	<b>102</b>

<b>Tableau 01:</b> Désignation de maille selon ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm).....	18
<b>Tableau 02.</b> Les principaux groupements fonctionnels et leurs longueurs d'onde.....	31
<b>Tableau 03.</b> Valeurs de l'indice d'iode pour C.A Readel .....	36
<b>Tableau04.</b> Valeurs de l'indice d'iode pour C.A Merck.....	36
<b>Tableau 05.</b> Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour le C.A.C Readel.....	38
<b>Tableau06.</b> Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour le C.A.C Merck.....	38
<b>Tableau 07.</b> Point charge zéro pour C.A.C Readel modifié par différentes méthodes.....	40
<b>Tableau 08.</b> Point de charge zéro pour C.A.C Merck modifié par différentes méthodes.....	41
<b>Tableau 09.</b> Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du 4-Hydroxyacétanilide ( $\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$ ).....	54
<b>Tableau 10.</b> Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0 = 400 \text{ mg/L}$ ).....	56
<b>Tableau 11.</b> Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0 = 400 \text{ mg/L}$ ). .....	57
<b>Tableau 12.</b> Résultats du temps d'équilibre du 4-Hydroxyacétanilide pour tous les adsorbants.....	58
<b>Tableau13.</b> Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0 = 500 \text{ mg/l}$ ) .....	59
<b>Tableau 14:</b> Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0 = 500 \text{ mg/L}$ ).....	60
<b>Tableau 15.</b> Résultats de l'effet de la dose 4-Hydroxyacétanilide pour tous les adsorbants..	61
<b>Tableau 16.</b> Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0 = 400 \text{ mg/L}$ ).....	62
<b>Tableau 17.</b> Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0 = 400 \text{ mg/L}$ ).....	63
<b>Tableau 18.</b> Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par les différents adsorbants étudiés. ....	64
<b>Tableau 19.</b> Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié modifié ( $C_0 = 500 \text{ mg/L}$ ) .....	65
<b>Tableau 20.</b> Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0 = 500 \text{ mg/L}$ ).....	67

<b>Tableau 21.</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption des C.A.C Merck non modifié et modifiés ( $C_0=500\text{mg/L}$ ). .....	69
<b>Tableau 22 :</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption des C.A.C Readel non modifié et modifiés ( $C_0=500\text{mg/L}$ ). .....	70
<b>Tableau 23 :</b> Equations et constante de Freundlich pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide.....	73
<b>Tableau 24:</b> Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide.....	73
<b>Tableau 25:</b> Constantes de Freundlich pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide.....	75
<b>Tableau 26:</b> équations Constantes de Langmuir pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide.....	76
<b>Tableau 27.</b> Résultats cinétiques d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Merck modifié par micro-onde. ....	78
<b>Tableau 28.</b> Résultats cinétiques d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde. ....	80
<b>Tableau 29.</b> Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du paracétamol par le C.A.C Merck non modifié et les C.A.C modifiés ( $C_0= 500\text{mg/L}$ ).....	84
<b>Tableau 30.</b> Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du paracétamol par le C.A.C Readel non modifié et les C.A.C modifiés ( $C_0= 500\text{mg/L}$ ).....	85
<b>Tableau 31.</b> Résultats des isothermes d'adsorption du <b>Paracétamol</b> par le C.A.C Merck.....	86
<b>Tableau 32.</b> Résultats des isothermes d'adsorption du <b>paracétamol</b> par le C.A.C. Readel.....	87
<b>Tableau 33:</b> Cinétique d'adsorption du <b>paracétamol</b> par le C.A.C. Merck.....	88
<b>Tableau 34:</b> Cinétique d'adsorption du paracétamol par le C.A.C. Readel.....	92

<b>Figure 1.</b> Principe du phénomène de l'adsorption.....	03
<b>Figure 02.</b> Classification des isothermes selon Brunauer.....	08
<b>Figure 3.</b> Représentation graphique de l'équation de Langmuir.....	09
<b>Figure 4.</b> Représentation linéaire de l'équation de Freundlich.....	10
<b>Figure 5:</b> Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	12
<b>Figure 6 :</b> Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.....	13
<b>Figure 7 :</b> Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule.....	14
<b>Figure 8.</b> Charbon actif granulé.....	17
<b>Figure 9.</b> Charbon actif en poudre.....	19
<b>Figure 10.</b> Structure du charbon actif.....	20
<b>Figure 11.</b> Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un charbon actif.....	26
<b>Figure 12 :</b> Représentation linéaire de l'isotherme de BET.....	27
<b>Figure 13.</b> Montage expérimental de modification par NaOH.....	32
<b>Figure 14.</b> Montage expérimental de modification par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	33
<b>Figure 15.</b> Méthode de modification des charbons commerciaux chimiquement.....	33
<b>Figure 16.</b> Valeurs de l'indice d'iode des diverses modifications pour C.A.Readel.....	36
<b>Figure 17.</b> Valeurs de l'indice d'iode des diverses modifications pour C.A.Merck.....	37
<b>Figure 18.</b> Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés.....	38
<b>Figure 19.</b> Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés.....	39
<b>Figure 20.</b> Représentation du pH <sub>pzc</sub> pour C.A.C Readel modifié par différentes méthodes.....	40
<b>Figure 21.</b> Représentation du pH <sub>pzc</sub> pour C.A.C Merck modifié par différentes.....	41
<b>Figure 22.</b> Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel non modifié.....	42
<b>Figure 23.</b> Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel modifié par NaOH.....	43
<b>Figure 24.</b> Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel modifié par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
<b>Figure 25.</b> Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel modifié par Micro-onde.....	44
<b>Figure 26.</b> Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck non modifié.....	45
<b>Figure 27.</b> Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck modifié par NaOH.....	46
<b>Figure 28.</b> Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck modifié par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	47
<b>Figure 29.</b> Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck modifié par micro-onde.....	47
<b>Figure 30.</b> Courbe d'étalonnage du 4-Hydroxyacétanilide.....	54

<b>Figure 31.</b> Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction de C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0= 400\text{mg/L}$ ).....	56
<b>Figure 32.</b> Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction du temps de C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0= 400\text{mg/L}$ ).....	57
<b>Figure 33.</b> Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction de la dose de C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).....	58
<b>Figure 34.</b> Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction de la dose C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).....	60
<b>Figure 35.</b> Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction du pH C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0=400\text{mg/L}$ ).....	62
<b>Figure 36.</b> Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction du pH C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=400\text{mg/L}$ ).....	63
<b>Figure 37.</b> Effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié et les C.A.C modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).....	66
<b>Figure 38.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).....	66
<b>Figure 39.</b> Effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).....	68
<b>Figure 40.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).....	68
<b>Figure 41:</b> Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck non modifié et modifié.....	71
<b>Figure 42:</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption 4-Hydroxyacétanilide sur charbon actif commercial de Merck non modifié et modifié .....	72
<b>Figure 43:</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif de Merck modifié et non modifié.....	72
<b>Figure 44:</b> Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif Readel.....	74
<b>Figure 45:</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif Readel.....	74
<b>Figure 46:</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif Readel.....	75

**Figure 47.** Courbe cinétique pseudo-premier ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par le charbon actif de Merck modifié par micro-onde.....77

**Figure 48.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par le charbon actif de Merck modifié par micro-onde.....77

**Figure 49.** Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par le charbon actif de Merck modifié par micro-onde.....78

**Figure 50.** Courbe cinétique pseudo-premier ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde.....79

**Figure 51.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde.....79

**Figure 52.** Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde.....80

**Figure 53.** Taux d'élimination du paracétamol en fonction du temps de C.A.C Merck non modifié et les C.A.C modifiés (  $C_0= 500\text{mg/L}$ ).....84

**Figure 54.** Taux d'élimination du paracétamol en fonction du temps de C.A.C Readel non modifié et les C.A.C modifiés (  $C_0= 500\text{mg/L}$ .....85

**Figure 55.** Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck non modifié.....89

**Figure 56.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck non modifié.....89

**Figure 57.** Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck non modifié.....89

**Figure 58.** Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par NaOH.....90

**Figure 59.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par NaOH. ....90

**Figure 60.** Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par NaOH.....90

**Figure 61.** Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....91

**Figure 62.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ....91

**Figure 63.** Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....91

**Figure 64.** Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel non modifié.....93

**Figure 65.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel non modifié..... 93

**Figure 66.** Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel non modifié.....93

**Figure 67.** Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par NaOH.....94

**Figure 68.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par NaOH..... 94

**Figure 69.** Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par NaOH.....94

**Figure 70.** Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....95

**Figure 71.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....95

**Figure 72.** Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....95

### **Introduction**

Depuis les temps très anciens, les pratiques empiriques ne cessent de s'accroître, celle qui consistait à utiliser des corps solides spécifiques afin de fixer des substances indésirables des solutions à traiter furent très répandues.

Les recherches scientifiques et techniques de ces pratiques enregistrèrent de grands progrès et qui n'est autre que le phénomène d'adsorption, néanmoins c'est dans cet axe de recherche que les charbons actifs sont largement utilisés comme adsorbants. Une des applications les plus spectaculaires et de nature médicale, l'administration de charbon actif a été appliquée avec succès dans le cas de surdosage pharmaceutique différent [1, 3].

En outre, il adsorbe bien et réduit l'absorption gastro-intestinale, de ce fait des recherches à la fois *in vitro* et *in vivo* sur l'application du charbon actif sont en voie de développement.

Parmi ces produits pharmaceutiques, 4-Hydroxyacétanilide (paracétamol) qui est un analgésique et antipyrétique le plus utilisé chez l'homme, il est présent notamment dans Doliprane, Efferalgan ou encore Dia-Talvic, son efficacité sa bonne tolérance son coût et son acceptabilité en font le médicament de première intention dans le traitement de la douleur d'intensité légère et modérée. Il est généralement disponible sous forme de comprimé de 500mg et de 1000mg, également sous forme de sachets ou encore sous forme de comprimé effervescent. Seulement lors de son utilisation, il faut garder à l'esprit que tout médicament est un poison et aucun n'est inoffensif, c'est la dose qui en fait un toxique.

En raison des usages courants, il peut entraîner un surdosage, résultat des lésions hépatiques, hépatite aiguë, et lésions pancréatiques [5, 6], et même la mort.

L'objet de ce travail est fait pour déterminer expérimentalement l'influence de la chimie des surfaces sur l'adsorption de 4-Hydroxyacétanilide.

Notre recherche est structurée en deux parties :

Une recherche bibliographique contenant des rappels sur le surdosage, l'adsorption, les charbons actifs et les méthodes de caractérisation.

Une partie expérimentale, concernant en premier lieu la modification de charbons actifs commerciaux Merck et Readel, en utilisant des agents chimiques (un acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200% et une base  $\text{NaOH}$  3M) et par méthode de micro-onde, la caractérisation des adsorbants est obtenue par quelques paramètres physico-chimiques tels que  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , l'indice d'iode, l'indice du Bleu de méthylène et les groupements fonctionnels sur la surface des charbons actifs. Une étude comparative est entreprise en utilisant les charbons actifs commerciaux non modifiés. L'étude de la performance des charbons actifs commerciaux modifiés est déterminée en étudiant l'effet de paramètres influençant l'adsorption *in vitro* tels que le temps de contact, le pH, la dose, la température, l'isotherme d'adsorption de 4-Hydroxyacétanilide par les charbons modifiés et non modifiés et enfin une étude cinétique de l'adsorption effectuée.

## CHAPITRE I. Adsorption

### I-1- Principe

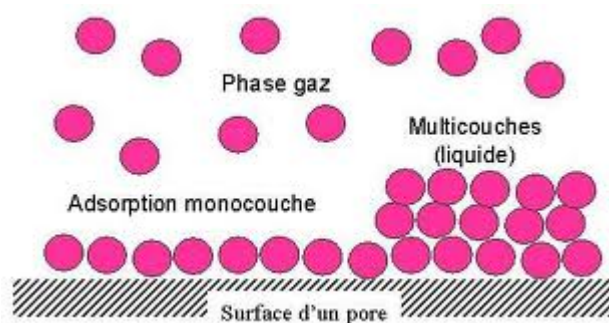
Le phénomène de fixation est utilisé pour récupérer les molécules indésirables du fluide dispersées dans le solvant par l'établissement entre le solide et ces molécules du fluide de liaisons de **Van der Waals** (liaisons de type électrostatique, de faible intensité, avec des énergies d'interactions entre 5 et 40 kJ/mol).

L'efficacité se mesure en pourcentage de la masse de produit adsorbé par rapport à la masse de l'adsorbant; elle est en général inférieure à 30 %.

### I.2. Définition

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui est spécifié en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, aussi comme étant un phénomène de surface ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus.

A partir de type des phases adjacentes, on peut spécifier cinq types d'interface : gaz\_solide ; gaz\_liquide ; liquide\_liquide ; liquide\_solide ; solide\_solide. L'adsorption aura lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant. [1]



**Figure1.** Principe du phénomène de l'adsorption.

### **I.3. Types d'adsorption**

#### **I.3.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique (ou physisorption) se caractérise par des liaisons de type «van der Waals» et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles.

L'adsorption peut s'effectuer en monocouches ou en multicouches, les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles : de l'ordre de quelques kcal/mol (2 à 6 kcal/mol).

Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

Elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : Le phénomène est réversible [2].

#### **I.3.2. Adsorption chimique:**

La chimisorption est une étape intermédiaire dans la plupart des réactions catalytiques. Un exemple de processus d'adsorption chimique est la formation de dioxyde de carbone lorsque l'oxygène s'adsorbe sur un substrat carboné. Ainsi plus de chaleur est libérée. Lorsque la variation d'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques (10000 à 100000 cal et plus par mole de gaz), on a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée.

En général l'adsorption chimique est plus lente et très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui

dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbant.

#### **I.4. Effet des différents facteurs à l'adsorption**

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [3].

##### **I.4.1. La température:**

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Ce paramètre affecte la solubilité de l'adsorbant et la constante d'équilibre de l'adsorption. Selon la nature du comportement d'interaction adsorbant-adsorbant devant le changement de la température, ce dernier tend à diminuer ou augmenter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Puisque l'adsorption est un phénomène exothermique, l'augmentation de la température fait la diminution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

##### **I.4.2. Caractéristiques physiques d'adsorbant**

Dans le cas des charbons actifs, nous considérons que l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (en broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même [4]. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

**I.4.3. Nature de l'adsorbat**

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Par exemple, on peut vérifier cette règle par l'adsorption de l'iode par du charbon actif, à partir de solution d'iode dans le sulfure de carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. L'adsorption est la même en quantité si le rapport des concentrations dans ces trois solvants est, 4,5 ; 2 ; et 1. C'est-à-dire très voisin du rapport des solubilités dans ces trois solvants ; 4,8 ; 1,8 ; 1.

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne)

**I.4.4. La concentration**

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. On observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

**I.4.5. Nature du solvant**

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique.

**I.4.6. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un

exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

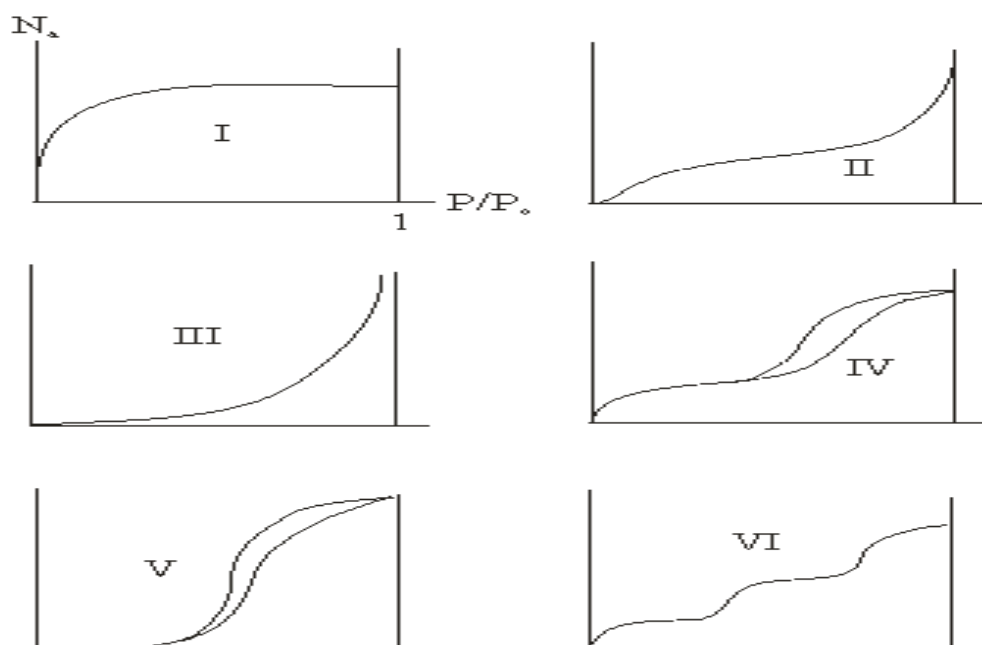
#### **I.4.7. Types d'isotherme d'adsorption**

Brunauer a classé les différentes isothermes en six types, en fonction de leur allure (figure) :

- Les isothermes de type **(I)** sont typiques d'une adsorption monocouche. Ils sont généralement obtenus dans des adsorbants microporeux, dans lesquels le dépôt d'une monocouche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.
- Les isothermes de type **(II)** sont représentatives de l'adsorption multicouche dans des adsorbants présentant une structure poreuse dispersée. La condensation capillaire dans les pores survient avant le phénomène de saturation.
- Les isothermes de type **(III)** correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type **(II)**, à ceci près que les interactions adsorbat/adsorbant sont moins fortes, et que les interactions entre adsorbats sont plus fortes.
- Les isothermes de type **(IV)** suggèrent la formation de deux couches, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élevé par rapport au diamètre moléculaire.
- Les isothermes de type **(V)** correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type **(I)**, à la différence près que les phénomènes d'attraction entre adsorbats sont alors plus importants.
- Les isothermes de type **(VI)** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Il existe de nombreuses relations décrivant les isothermes d'adsorption provenant de modèles thermodynamiques ou cinétiques [34], mais il est courant d'utiliser les relations découlant des modèles les plus simples et d'étendre leur utilisation à des cas plus complexes. Les modèles décrits par la suite sont donc les plus simples et les plus couramment employés dans la littérature concernant la modélisation des procédés

d'adsorption. On distinguera les systèmes mono constituants (constitués d'un seul adsorbat) des systèmes multi constituants (constitués de plusieurs adsorbats). Dans ce dernier cas, les interactions entre les molécules adsorbées de nature différente influent sur les équilibres d'adsorption.



**Figure 02.** Classification des isothermes selon Brunauer.

### I.5. Modèles d'isothermes d'adsorption [5]

Nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat.

#### I.5.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.

- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.

- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\frac{C_{eq}}{x/m} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_{eq}$$

Où

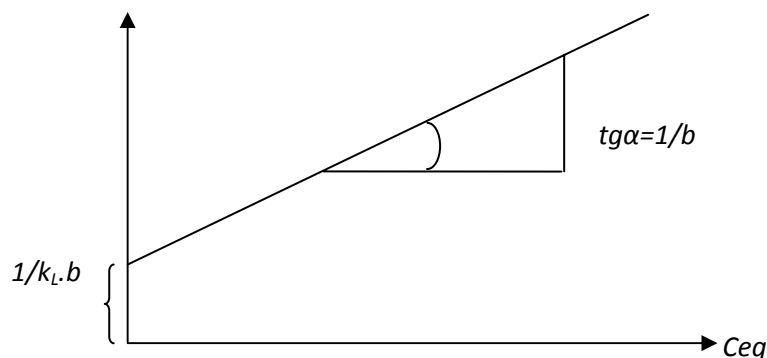
$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

$x/m$  ou  $q_e$  : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$K_L$  : constante spécifique à l'adsorbant ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.

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

La représentation graphique de  $C_{eq}/x/m$  en fonction de  $C_{eq}$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $1/K_L b$ , et de pente  $1/b$ .  $b$  est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir  $K_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.



**Figure 3.** Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

### I.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = K_F C_{e,q}^{1/n}$$

Où

$x/m$  ( $q_e$ ): la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$K_F$ : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

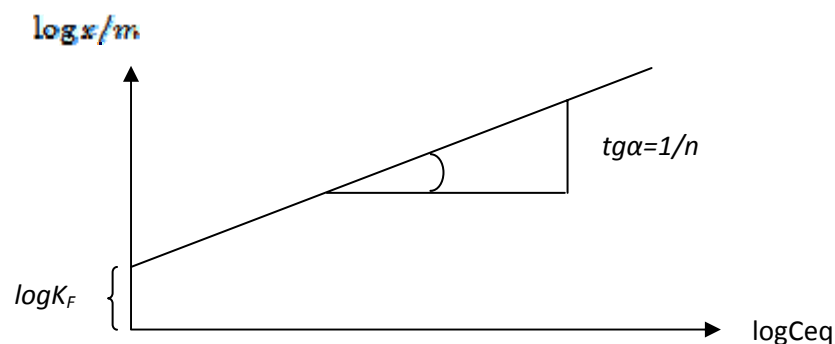
$n$ : valeur empirique propre au système étudié, ayant rapport avec intensité d'adsorption.

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{e,q}$$

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de  $\log x/m$  en fonction de  $\log C_{e,q}$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .  $K_F$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé.



**Figure 4.** Représentation linéaire de l'équation de Freundlich.

**I.6. Cinétique d'adsorption**

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [6]. Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans la système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

**I.6.1. Modèles cinétiques**

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [7,8]. Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

**I.6.1.a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [9] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Avec

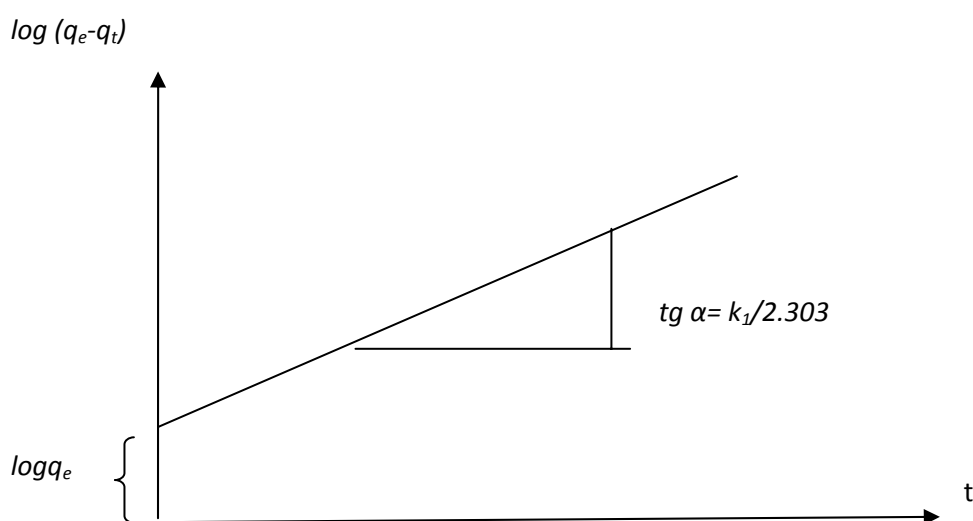
$K_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ( heure<sup>-1</sup>)

$t$  : Temps de contact ( heure)

$q_e$  : Capacité d'adsorption (mg/g)du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

$q_t$  : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1/2,303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log q_e$ .



**Figure 5:** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre

**I.6.1.b. Modèle cinétique du pseudo second ordre**

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [10,11] est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t$$

Avec

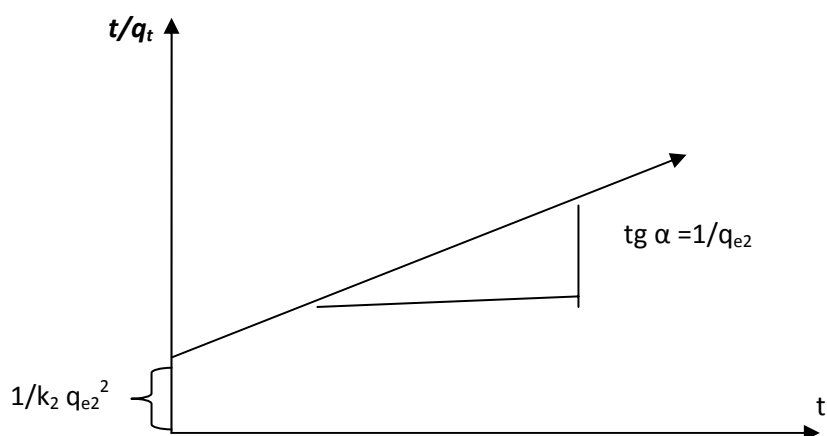
$k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

$q_{e2}$  : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

$q_t$  : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant  $t$ .

$h$  : qui correspond à  $k_2 q_e^2$ , est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g h)

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/q_{e2}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/k_2 q_{e2}^2$ . Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation  $k_2 q_e$ . et  $q_e$  sont déduits de la droite  $t/q_t = f(t)$



**Figure 6** : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre

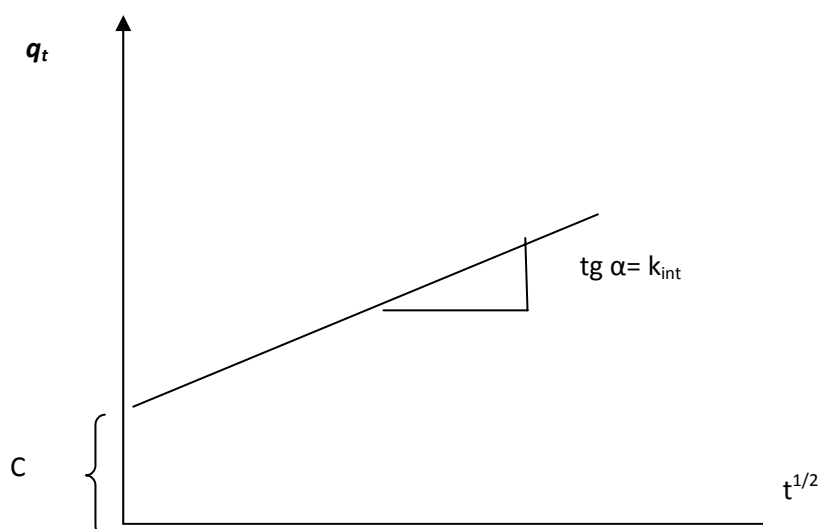
**I.6.1.c. Diffusion intraparticule**

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [12] :

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C$$

Avec

$k_{int}$  : constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g h}^{-1/2}$ )



**Figure 7 :** Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule

### I.7. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

**Coefficient de distribution :** Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [13, 14]. Le coefficient

de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad,é}}{C_{éq}} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}}$$

Avec

$K_d$  : coefficient de distribution (L/g)

$C_{ad,é}$  : est la quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg/l)

$C_{éq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Le tracé de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

## **CHAPITRE II : Les adsorbants**

### **II.1. Généralité sur les adsorbants**

#### **II.1.1. Définition**

Se dit d'un corps pouvant retenir des molécules libres à sa surface. En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques[15].

### **II.2. Les charbons actifs**

#### **II-2-1-Introduction**

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon actif. Brièvement un charbon actif est un matériel solide résistant à la haute température avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

Les applications principales du charbon actif sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques alimentaires.

#### **II.2.2. Définition**

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement. Ils peuvent être produits à partir de tout matériau contenant du carbone organique d'origine végétale ou animale, après un traitement convenable. La matière première exigée pour produire le charbon actif par calcination et activation peut être obtenue à partir d'un certain nombre de sources, dont : les matières riches en carbone d'origine animale et végétale « la coquille de noix de coco » toujours utilisées pour la production de charbons actifs performants pour l'adsorption des gaz. Pour des raisons économiques, on utilise principalement le bois, le lignite, la houille, la lignine, résidus pétroliers.

Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes, c'est-à-dire qui contiennent moins de trois atomes de carbone comme l'alcool simple, premier acide organique et les moins polaires.

Les molécules les plus lourdes des composés aromatiques des hydrocarbures substitués sont au contraire bien fixées.

Les charbons actifs contiennent un nombre considérable de cavités ou pores ce qui leur confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 1500 m<sup>2</sup>/g.

### **II.2.3. Les différentes formes du charbon actif**

Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres (diamètres inférieurs à 25 µm) et les granulés [16]. Les années 70 ont vu émerger une mise en forme originale : Les tissus de carbone activés sont aujourd'hui des charbons actifs disponibles sur le marché des adsorbants. Dans le cas des poudres et des granulés, la mise en forme intervient au choix avant ou après activation. Concernant les tissus, l'ordre des opérations est fixé : les fils sont toujours tissés puis activés.

Le choix d'un charbon actif (tissu, poudre ou granulé) adapté à une application donnée est important dans la mesure où la mise en forme influence grandement les propriétés hydrodynamiques : perte de charge à la traversée du filtre, diffusion des molécules à adsorber (du fluide vers la surface ou vers l'entrée des pores).

#### **II.2.3.a. Charbon actif granulé (CAG)**

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [17]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0,84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0,42 mm).

La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications. Le tableau suivant donne quelques mailles et leurs désignations équivalentes (N° ASTM)



**Figure 8.** Charbon actif granulé.

**Tableau 1:** Désignation de maille selon ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm)

Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM
4,750	4	0,600	30	0,075	200
4,000	5	0,180	80	0,038	400
2,360	8	2,000	10	1,700	12
0,850	20	0,150	100	0,025	500
0,710	25	0,090	170	0,020	635

### ➤ **Utilisation du charbon actif granulé**

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (COBD) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

### ➤ **Avantages du charbon actif granulé**

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.

- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

➤ **Inconvénients du charbon actif granulé**

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un pré-traitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

**II.2.3.b. Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.



Figure 9. Charbon actif en poudre.

➤ **Utilisation du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

➤ **Avantages du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

➤ **Inconvénients du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

### II.3. Structure du charbon actif

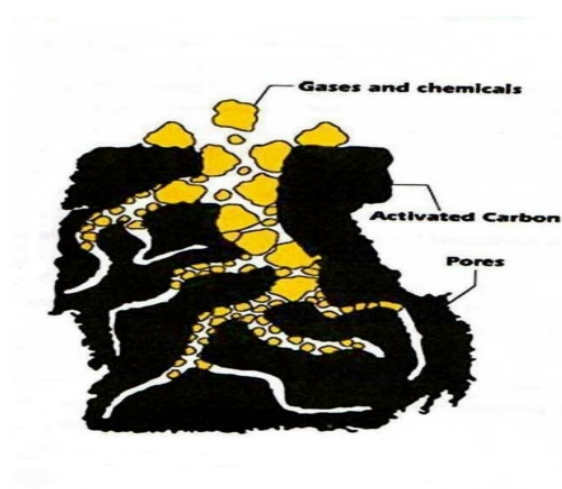


Figure 10. Structure du charbon actif.

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent du long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de dépolymérisation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme cycles aromatiques condensés.

La montée de la température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent diminue le volume au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique, en revanche l'ordre dans lequel les feuilles sont arrangés est appelée plans basaux, qui contiennent différents groupes fonctionnels.

#### **II.4. Méthodes de préparation de charbon actif**

Le charbon actif est préparé selon les opérations suivantes:

##### **II.4.1. Carbonisation :**

C'est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace résultant de la perte volatile.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone de manière à créer un solide appelé carbonisât.

##### **II.4.2. Déshydratation :**

L'opération de déshydratation des matériaux de base se fait à une température comprise entre 100 et 170°C.

##### **II.4.2.a. Activation**

Grâce à cette opération, on obtient une structure de carbone hautement poreuse et très active selon deux méthodes :

##### **✓ Activation physique**

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 h. l'activation est une oxydation ménagée à haute température (de 700 à 1000 °C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. La surface spécifique peut atteindre 1500m<sup>2</sup>/g.

**✓ Activation chimique**

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulation, de tamisage et de conditionnement.

**II.4.3. Choix du matériau d'origine**

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café [18] ou de la pyrolyse de boues activées [19]. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [20]. Ces composants se trouvent dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné.

**II.5. Propriétés du charbon actif****II.5.1. Composition**

La composition chimique du charbon actif dépend de la nature de la matière première initiale ainsi que des traitements qu'elle peut subir (activation). Il peut renfermer en dehors du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou du phosphore. Le charbon actif est le terme générique employé pour décrire une famille des adsorbants carbonés avec une forme fortement cristalline. Le carbone est arrangé en forme quasi graphitique en particules de petites tailles. Une grande variété de produits de charbon actif est disponible exhibant des caractéristiques nettement différentes dépendant de la technique de matière première et l'activation utilisée dans leur production. En choisissant un charbon actif, il est important d'avoir une compréhension claire des caractéristiques adsorptives et physiques du matériau afin d'optimiser les disponibilités d'exécution.

Le charbon actif est un matériau solide, sans goût [21]. Il est un adsorbant à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, les plus mal fixées

étant les molécules les plus courtes, c'est à dire celles qui contiennent moins de trois atomes de carbone (exemples : alcool simple, premier acide organique et les substances moins polaires). Il contient un nombre considérable de cavités ou pores ce qui lui confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 2000 m<sup>2</sup>/g. Le charbon actif se distingue du carbone élémentaire par l'élimination de toutes les impuretés non carbonées et l'oxydation de sa surface [22].

### **II.5.2. Modes de production**

L'adsorbant carboné peut être préparé à partir de nombreuses sources par une grande variété de méthodes. L'index de Merck divise ces méthodes en quatre formes de base :

- Noir animal obtenu en calcinant les os, le sang, la viande, etc.
- Noir de fumée obtenu par une combustion incomplète de gaz naturel.
- Noir lampant obtenu en brûlant des matières grasses, des huiles, de résines, etc.
- Charbon actif préparé à partir du bois, et des matières végétales [23].

### **II.6. Utilisations spécifiques**

Les charbons actifs sont utilisés dans la purification des gaz (atmosphère confinée) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable). En effet, ils sont déjà utilisés couramment dans le traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO<sub>2</sub> dans le contexte de production de l'hydrogène pur, et précisément par procédé PSA [24]. Il présente une bonne adsorptivité du CO<sub>2</sub>, une adsorptivité relativement faible du CO, de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, et très faible pour H<sub>2</sub>. En principe le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [25].

L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable (24 % de l'utilisation) ; des eaux de rejet (21 %) et le traitement de l'eau souterraine (4 %), ce qui représente approximativement la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis [26].

Le charbon actif est utilisé dans la séparation moléculaire pour la pharmacie, stockage de gaz, catalyse etc., et est aussi utilisé dans le domaine médical. Il peut diminuer l'efficacité

de certaines médications prescrites par ailleurs. Il est donc, toujours préférable, de prendre celles-ci avec un intervalle d'environ deux heures avant ou après la prise de charbon actif et en cas de doute, d'interroger son médecin traitant. L'adsorption la substance ingérée diminuant ainsi son absorption gastro-intestinale. Le charbon actif le plus utilisé dans ce domaine est le charbon actif végétal, habituellement utilisé en forme poudre (en boîte ou en gélule), comprimés et granulés. Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac. Le charbon actif a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides [27], dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée [28]. Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air ( $\text{SO}_2$ , NO,  $\text{Cl}_2$  etc.) et utilisé dans l'industrie minière, pour la récupération de l'or des solutions appauvries [29].

Les charbons actifs sont largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air. Les composés organiques volatils (COV) peuvent créer des problèmes environnementaux inacceptables s'ils sont rejetés dans l'atmosphère. Dans le domaine de métaux lourds, les charbons actifs sont de plus en plus utilisés. Les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure sont extraits par ce moyen dans le traitement des effluents industriels.

## **CHAPITRE III. Caractérisation du charbon actif**

### **III.1. Introduction**

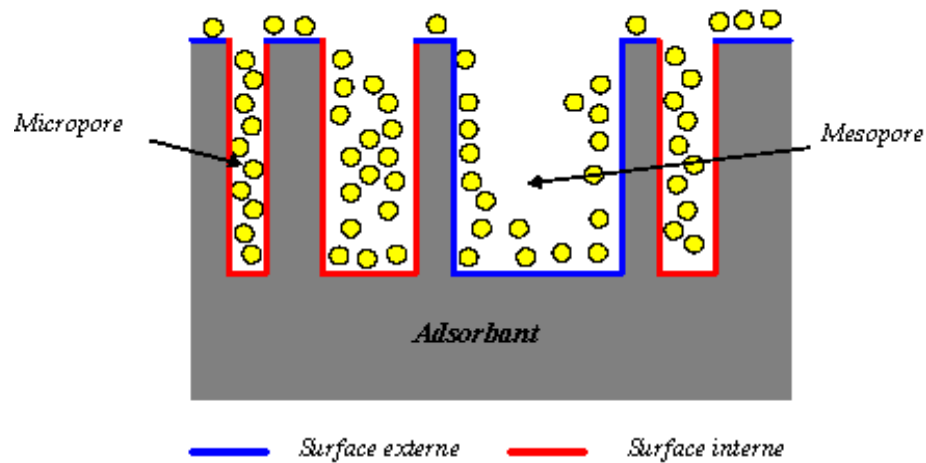
Il est indispensable pour appréhender un charbon actif de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation. À cet effet Le poids des différentes substances standard telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [30]. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

### **III.2. La surface spécifique d'un charbon actif**

La surface spécifique d'un charbon actif est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption du charbon actif correspondant à un adsorbant donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [31].

Il faut distinguer entre la surface externe et la surface interne d'un charbon actif (Figure 10). La première est la surface microporeuse  $S_{mi}$  représentée par les parois des micropores. Elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume  $W_0$  et à la largeur  $L$  par la relation suivante.

$$S_{mi} (m^2 / g) = \frac{2 \cdot 10^2 * W_0 (cm^3 \cdot g^{-1})}{L(nm)}$$



**Figure 11.** Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un charbon actif.

La deuxième est la surface non microporeuse ou la surface externe ce qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g environ.

### III.3. Descriptions des différentes techniques de caractérisation

#### III.3.1. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbant se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle  $H_j$  constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction  $H_L$  (chaleur latente) [32].

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

ou

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[ 1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P<sub>0</sub> la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V<sub>m</sub> le volume nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

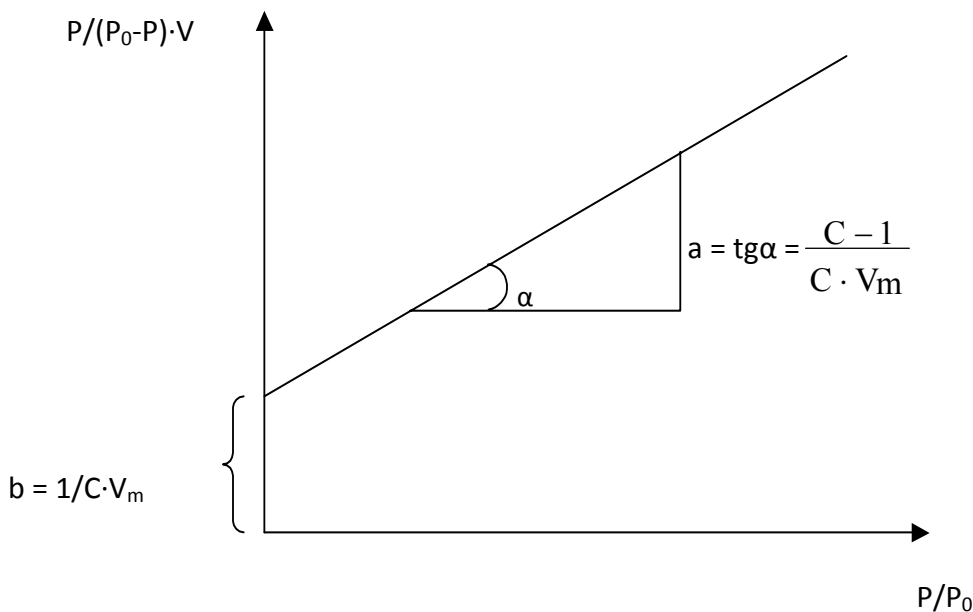
C est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right)$$

où H<sub>J</sub> : chaleur différentielle (cal).

H<sub>L</sub> : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant P/V·(P<sub>0</sub>-P) en fonction de P/P<sub>0</sub>, on doit obtenir une droite de pente C-1/C·V<sub>m</sub> et d'ordonnée à l'origine 1/C·V<sub>m</sub>. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P<sub>0</sub> est compris entre 0.05 et 0.35.



**Figure 12 :** Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V<sub>m</sub>, par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique  $A_{sp}$  peut être directement calculée de  $V_m$  en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0$$

où  $P_m$  et  $T_m$  sont la pression et la température du gaz adsorbé, et  $\sigma_0$  la surface occupée par une molécule.  $\sigma_0$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[ \frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3}$$

où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé,  $\rho$  la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à  $-195.8^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$ .

#### **III.4. Indice d'iode**

L'indice d'iode est la masse de l'iode ( mg de  $I_2$ ) adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est 0.02 normale (ASTM D4607, LAS 2752). Il est aussi est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Angstrom. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface  $4.4 \text{ \AA}^2$ , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de  $10 \text{ \AA}$ . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

#### **III.5. Indice de bleu de méthylène**

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à  $1 \text{ mg/L}$  [33]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une

molécule du bleu de méthylène est  $130 \text{ \AA}^2$  [34]. Il y a une relation pour la détermination de la surface spécifique par adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs :

$$A_{sp} = \frac{1}{319.87} \cdot \frac{1}{200} (0.5 \cdot N) A_v \cdot A_{MB} \cdot \frac{1}{10}$$

où N est l'indice du bleu de méthylène,  $A_v$  et le nombre d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$ ), et  $A_{MB}$  la surface occupée par une molécule du bleu de méthylène ( $130 \text{ \AA}^2$ ). L'accessibilité du bleu de méthylène qui indique la mésoporosité de charbon actif, généralement pour les substances de taille  $\leq 130 \text{ \AA}^2$ . La valeur minimum de l'indice du bleu de méthylène exprimée en (mg/g) est : 190, 200, 220, 250, ou 260 [35].

### III.6. Indice du phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certaines produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la porosité du charbon actif.

### III.7. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm [36].

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralisée seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [37]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium,  $\text{NaHCO}_3$  (pKa = 6.37) ; carbonate de sodium,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pKa = 10.25) ; hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}$  (pKa = 15.74) ; et éthyloxyde de sodium,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (pKa = 20.58) [38]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium ; les groupes carboxyliques et les lactones, la soude ; les groupes

phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20.58 acide extrêmement faible).

### **III.8. La spectrométrie infrarouge**

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » en plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observe une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

#### **III.8.1. Définition**

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique. De longueur d'onde comprise entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ . Cette bande spectrale est divisée en proche infra rouge de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$  et en moyen infrarouge de (2,5 – 50  $\mu\text{m}$ ). Le domaine du proche infrarouge a une grande importance dans l'analyse quantitative.

La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 50  $\mu\text{m}$ ). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure. Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, on peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (e.g. C=C ; C=O ; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison.

#### **III.8.2. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge**

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques.

L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements

fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption.

Le tableau suivant montre les groupements fonctionnels majeurs avec leurs longueurs d'onde.

**Tableau 2.** Les principaux groupements fonctionnels et leurs longueurs d'onde.

Fonction chimique	Type de groupement fonctionnel	Longueurs d'onde (cm <sup>-1</sup> )
C-H	Alcanes	2960-2850 élongations
C-H	Alcènes	3080-3020 élongations
		1000-675 déformations
C-H	Cycles aromatiques	3100-3000 élongations
	Cycles de phényl	870-675 déformations
C-H	Alcynes	3333-3267 élongations
		700-610 déformations
C=C	Alcènes	1680-1640 élongations
C C	Alcynes	2260-2100 élongations
C=C	Cycles aromatiques	1600-1500 élongations
C-O	Alcools, Ethers, Acides Carboxyliques, Esters	1260-100 élongations
C=O	Aldéhydes, Cétones, Acide Carboxyliques, Esters	1760-1670 élongations
O-H	Acides Carboxyliques	3000-2500 élongations

## CHAPITRE IV : Partie expérimentale

### IV.1. Préparation des adsorbants

#### IV.1.1. Modification par l'hydroxyde de sodium :

Les charbons actifs commerciaux Merck et Readel ont été modifiés en utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour augmenter la densité extérieure des groupes hydrophiles. 20g des charbons actifs commerciaux a été traité dans 100 ml de solution de NaOH 3 M à 100°C pendant 3 heures sous reflux, Après le traitement les charbons actifs commerciaux modifiés chimiquement ont été lavé avec de l'eau distillée à la température ambiante, et complètement séché à 100°C pendant 24 h [39, 40].

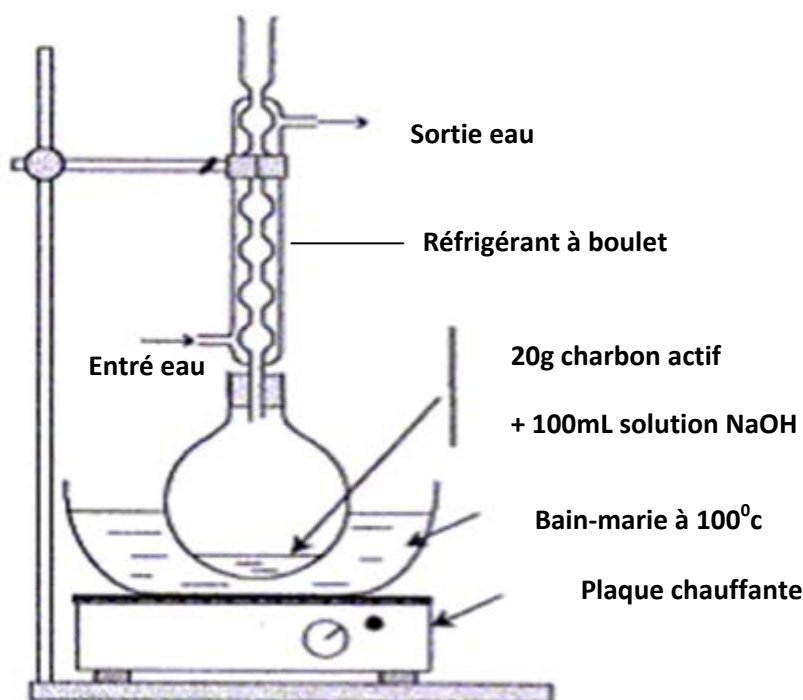


Figure 13. Montage expérimental de modification par NaOH.

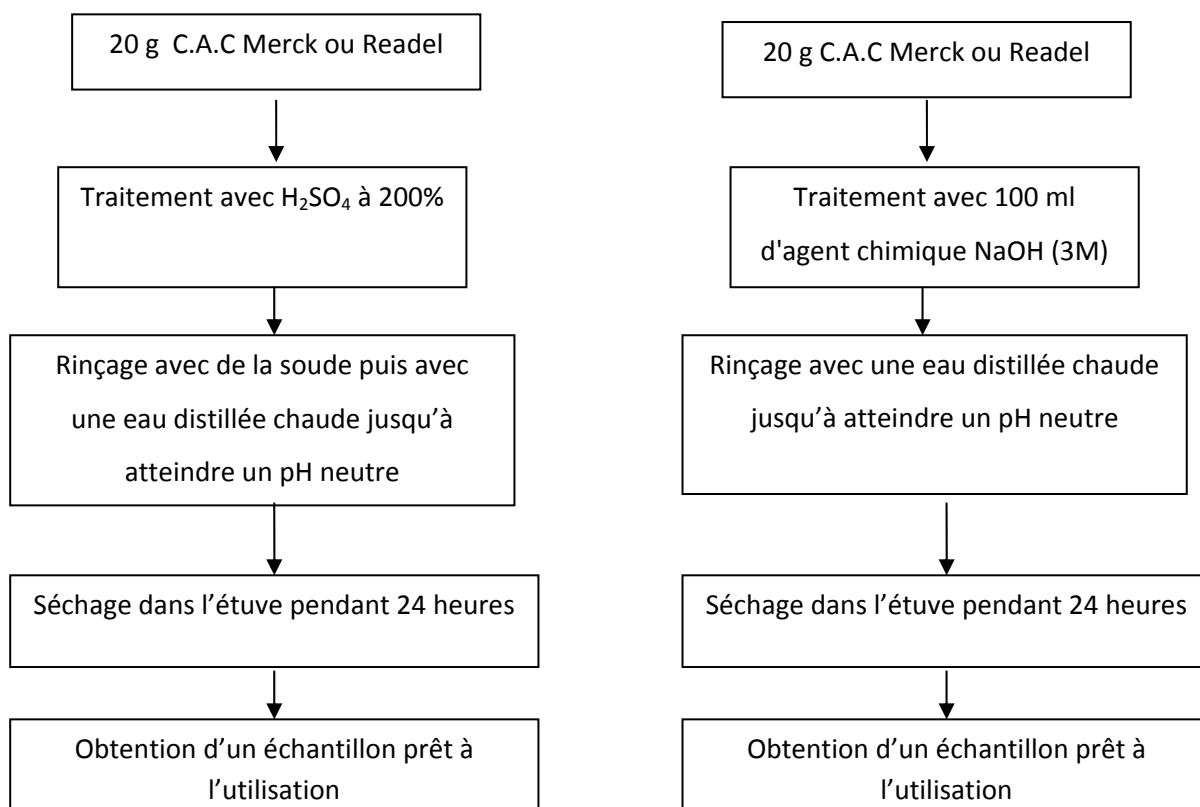
#### IV.1.2. Modification par l'acide sulfurique

20 g des charbons actifs commerciaux ont été traité avec une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  préparé à un rapport de 200% pendant 2 heures sous agitation à une température ambiante. Les charbons sont ensuite rincé avec de la soude afin de neutraliser l'excès d'acide, puis lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à atteindre un pH neutre. Après l'avoir séché dans l'étuve à 60 °C pendant 24h, l'échantillon est tamisé et prêt à être utilisé.



**Figure 14.** Montage expérimental de modification par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Figure 15.** Méthode de modification des charbons commerciaux chimiquement.



**IV.1.3. Modification par micro-onde :**

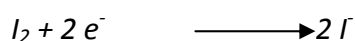
20 g des charbons actifs commerciaux sont mit dans un creuser bien fermé puis traité par micro-onde pendant 2 minutes à 600w. Les charbons sont ensuite tamisés et ils sont prêt a être utilisés.

**IV.2. Méthode de caractérisation****IV.2.1. Indice d'iode****IV.2.1.a. Définition**

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [41].

**IV.2.1.b. Méthode iodométrique**

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dan les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), à de l'iode libre il se produit la réaction suivante :

**IV.2.1.c. Préparation des solutions**

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière. Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d' un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

**IV.2.1.d. Détermination de l'indice d'iode**

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titrer avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left( \frac{0,01}{R} \right)^{0,165}$$

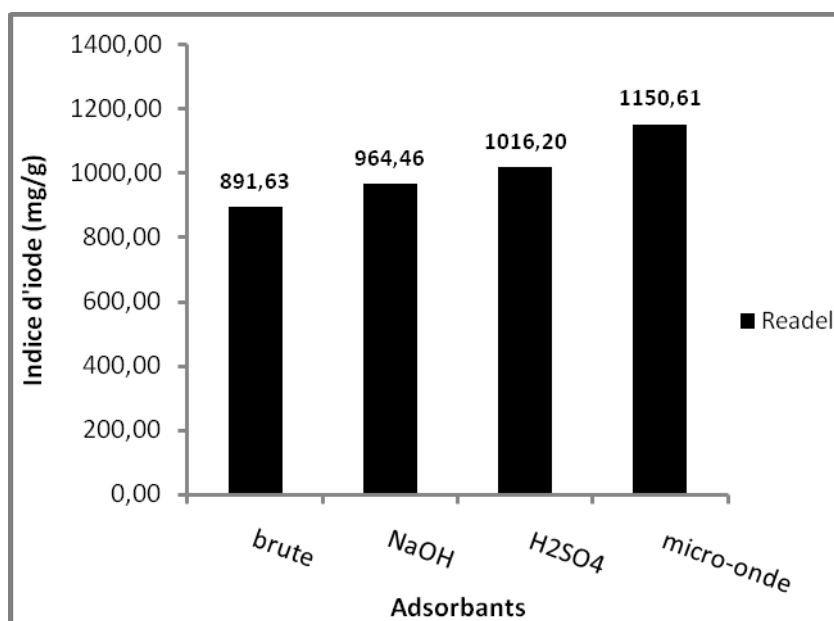
Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m}$$

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer les charbons actifs obtenus avec le charbon actif commercial, nous avons mesuré cet indice pour ces adsorbants et les avons regroupés dans les tableaux 3 et 4. L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il nous renseigne sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

**Tableau 3.** Valeurs de l'indice d'iode pour C.A Readel

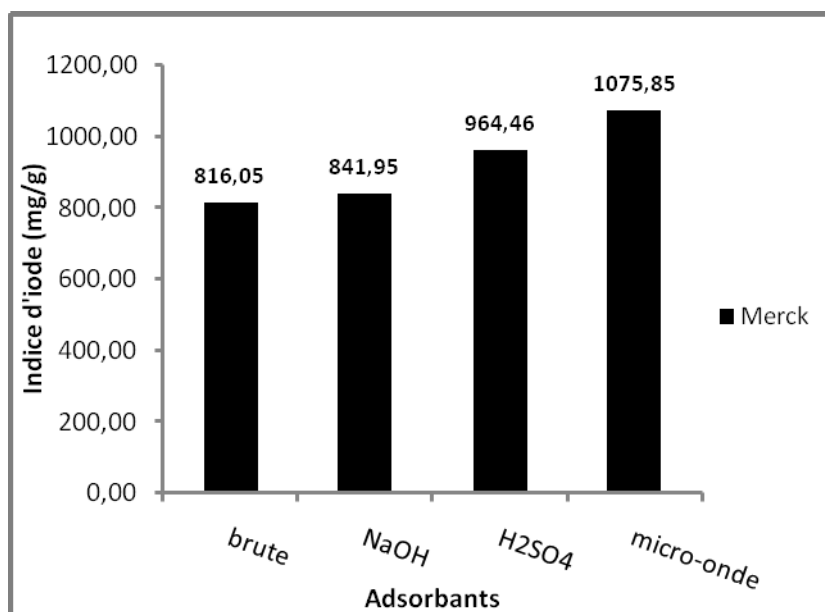
<b>Adsorbant Readel</b>	C.A.P.C. non modifié	C.A.P.C modifié avec NaOH 100°C 3h	C.A.P.C modifié avec Micro-onde	C.A.P.C modifié avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200% 2h
<b>Indice d'iode</b>	891.63	964.46	1150.61	1016.20



**Figure 16.** Valeurs de l'indice d'iode des diverses modifications pour C.A.Readel

**Tableau4.** Valeurs de l'indice d'iode pour C.A Merck

<b>Adsorbant Merck</b>	C.A.P.C. non modifié	C.A.P.C modifié avec NaOH 100°C 3h	C.A.P.C modifié avec Micro-onde	C.A.P.C modifié avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200% 2h
<b>Indice d'iode</b>	816.05	841.95	1075.85	939,61



**Figure 17.** Valeurs de l'indice d'iode des diverses modifications pour C.A.Merck

La représentation graphique montre que l'indice d'iode des C.A.P.C modifiés par l'hydroxyde de sodium (3M) a donné une valeur de **964.46** mg/g pour le C.A.P.C Readel et **841.95** mg/g pour le C.A.P.C Merck, par rapport aux non modifiés qui sont respectivement de **891.63** mg/g et **816.05** mg/g, cela est dû à la création de nouveaux sites supplémentaires d'adsorption [42].

La modification du C.A.P.C Readel par micro-onde a donné une valeur d'indice d'iode importante qui est de **1150.61** mg/g, celui traité avec l'acide sulfurique à 200% avec une agitation de 2 heures a donné une valeur d'indice d'iode de **1016.20** mg/g. Par contre, l'indice d'iode du C.A.P.C Merck traité par micro-onde à 600 w pendant 2 minutes est de **1075.85** mg/g, celui traité par l'acide sulfurique à 200% avec une agitation de 2 heures, sa valeur est de **939,61** mg/g. Les valeurs d'indice d'iode obtenues après modification pour les deux charbons commerciaux peuvent être expliqués par l'augmentation du volume poreux et création des sites d'adsorption supplémentaires.

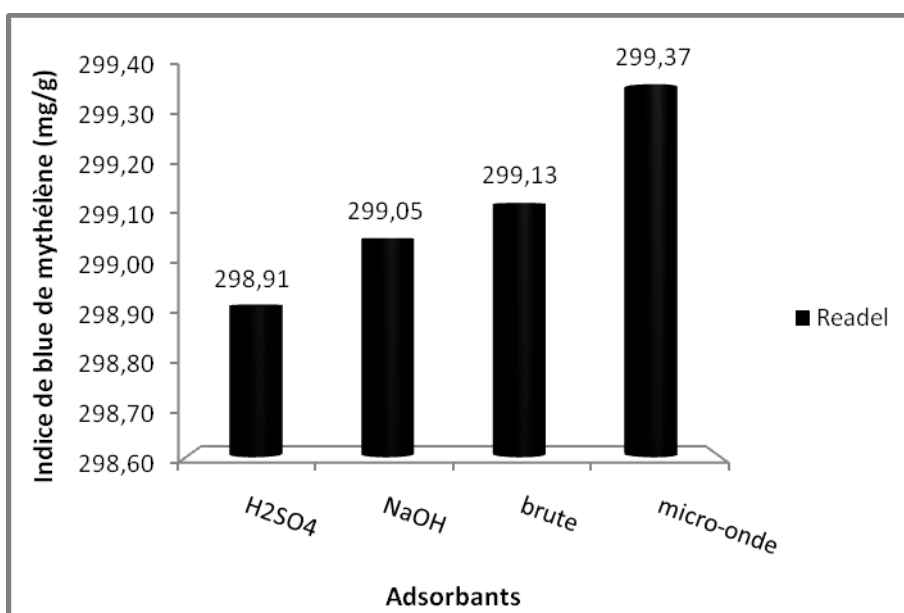
#### IV.2.2. l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice de bleu de méthylène est un paramètre très important dans la caractérisation du charbon actif, il caractérise les méso pores existant à la surface du

charbon. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 5 et 6, les représentations graphiques sont mentionnées ci-dessous.

**Tableau 5.** Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour le C.A.C Readel

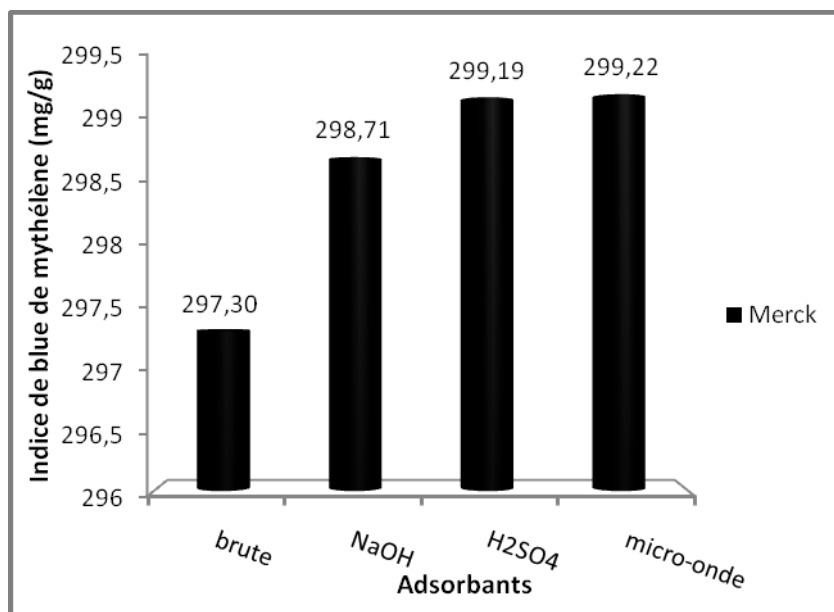
Adsorbant Readel	C.A.P.C. non modifié	C.A.P.C modifié avec NaOH 100°C 3h	C.A.P.C modifié avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200% 2h	C.A.P.C modifié par Micro-onde
Indice de bleu de méthylène	299.125	299.05	298.91	299,37



**Figure 18.** Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés

**Tableau6.** Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour le C.A.C Merck

Adsorbant Merck	C.A.P.C. non modifié	C.A.P.C modifié avec NaOH 100°C 3h	C.A.P.C modifié avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200% 2h	C.A.P.C modifié par Micro-onde
Indice de bleu de méthylène	297,30	298,71	299.19	299.22



**Figure 19.** Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés

D'après les figures n°18 et 19, la variation de l'indice de bleu de méthylène en fonction des différentes modifications appliquées montrent que le charbon actif modifié par micro-onde à 600w pendant 2 minutes à une méso porosité plus importante par rapport aux deux autres charbons modifiés et aux charbons non modifiés avec une valeur de 299.37 pour C.A Readel et de 299.22 pour C.A.C Merck, par contre le traitement de C.A.C Readel par l'acide sulfurique et hydroxyde de sodium n'a pas été bénéfique, ils a détruit les méso pores existants déjà sur la surface .

#### IV.2.3. pH de Point de Charge Zéro ( $pH_{pcz}$ )

Le  $pH_{pcz}$  est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du  $pH_{pcz}$  de la surface de l'adsorbant utilisé.

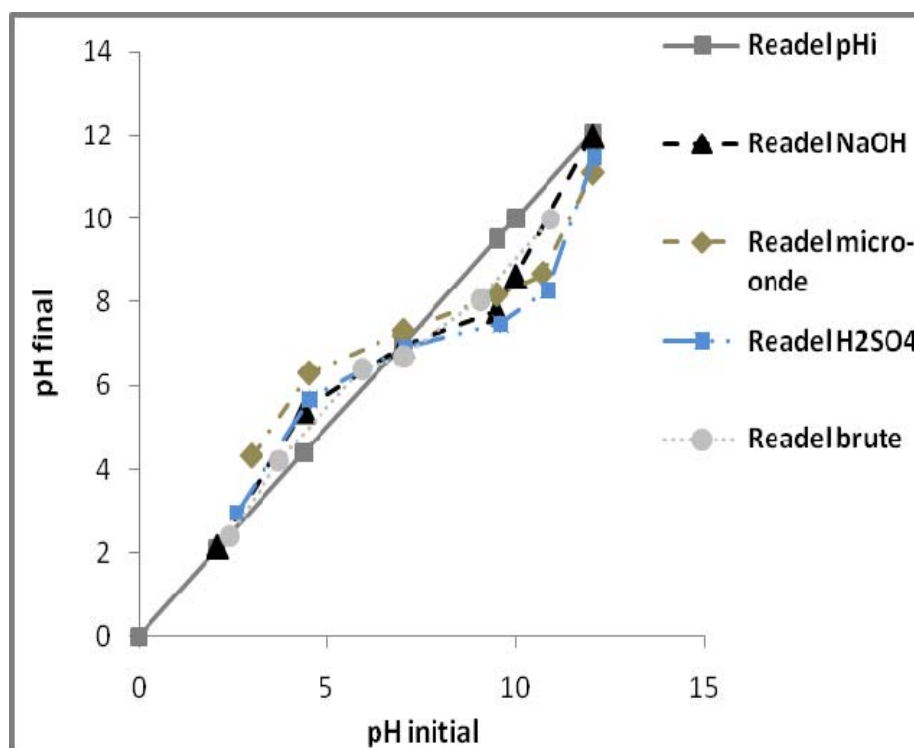
##### IV.2.3.a. Protocole expérimental

Un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH.

Après 48 heures d’agitation le  $pH_{final}$  est mesuré. On trace le  $pH_{final}$  en fonction du  $pH_{initial}$ . Le pH qui correspond au point d’intersection avec la ligne  $pH_{final} = pH_{initial}$  est le  $pH_{pcz}$  du charbon. Les résultats obtenus se trouvent dans les tableaux 7 et 8 et leur représentation graphique est sur les figures 20 et 21.

**Tableau 7.** Point charge zéro pour C.A.C *Readel* modifié par différentes méthodes.

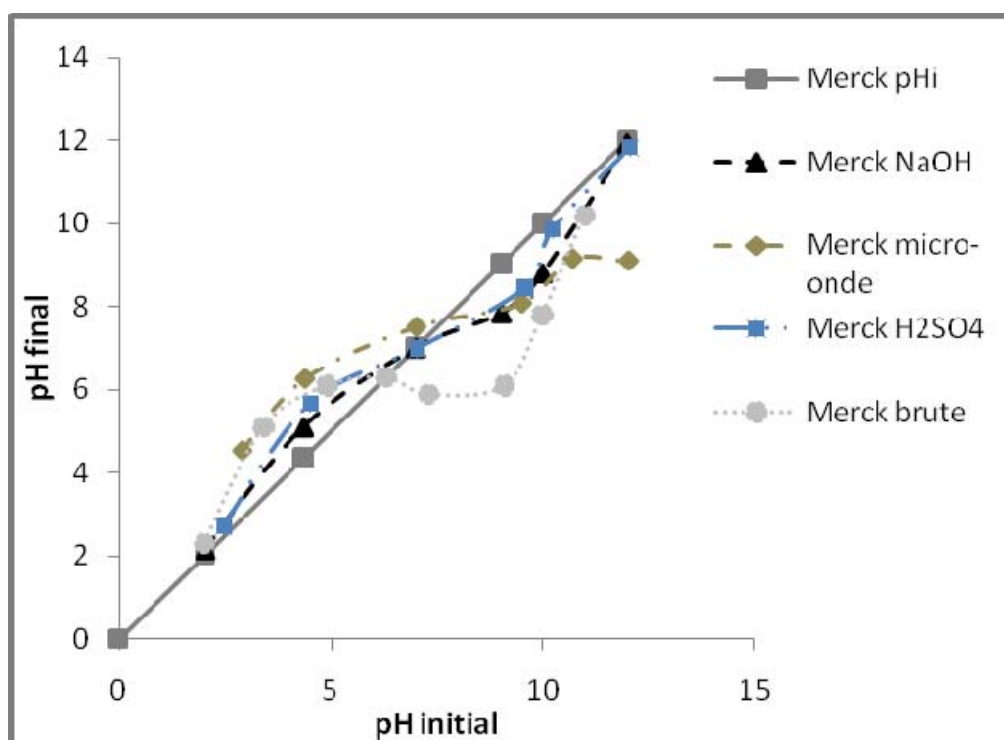
Adsorbants	$pH_{pcz}$
Etat brute	6.70
Modification ( $H_2SO_4$ )	6.91
Modification (NaOH)	6.96
Modification (micro-onde)	7.31



**Figure 20.** Représentation du  $pH_{pcz}$  pour C.A.C Readel modifié par différentes méthodes.

**Tableau 8.** Point de charge zéro pour C.A.C Merck modifié par différentes méthodes.

Adsorbants	pH <sub>pzc</sub>
Etat brute	6.20
Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.99
Modification NaOH	7.01
Modification micro-onde	7.51



**Figure 21.** Représentation du pH<sub>pzc</sub> pour C.A.C Merck modifié par différentes

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH<sub>pzc</sub> ( $pH < pH_{pzc}$ ), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH<sub>pzc</sub> ( $pH > pH_{pzc}$ ), la surface du charbon étant chargée négativement. Ces valeurs de pH<sub>pzc</sub> obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

#### IV.2.4. Analyse FTIR

L'analyse par infrarouge nous permet de déterminer les groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.

##### IV.2.4.a. Préparation des échantillons

L'adsorbant est mélangé intimement à une quantité de bromure de potassium de 10 à 100 fois plus élevé dans un mortier en Agathe et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente, le bromure de potassium n'induit pas de bandes IR additionnelles.

##### IV.2.4.b. Identification du Spectres IR

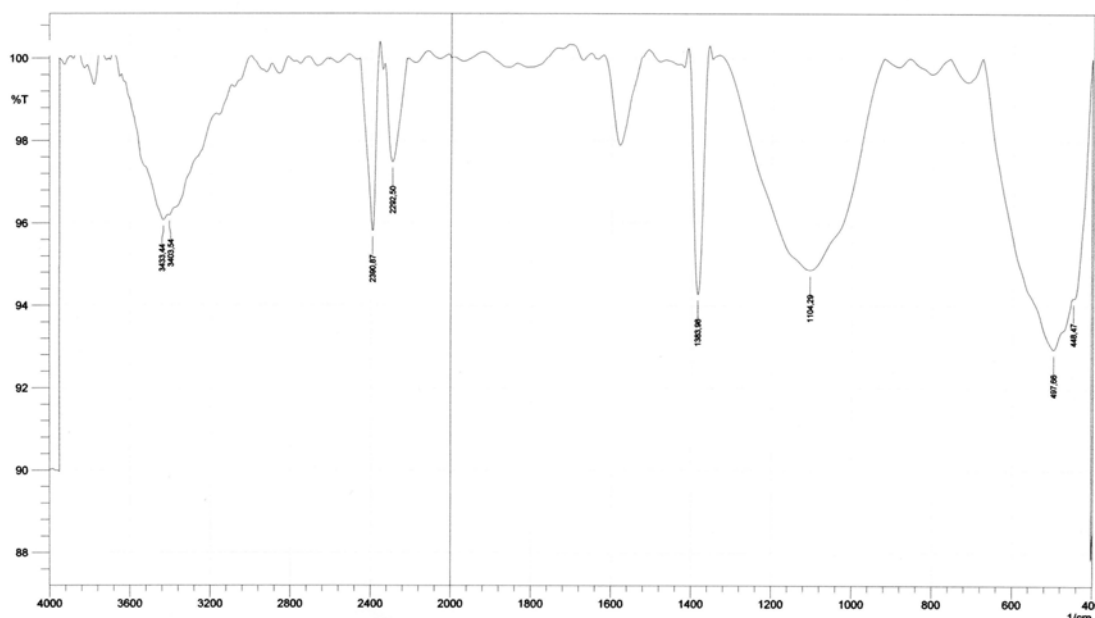


Figure 22. Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel non modifié.

##### *Pour le charbon actif Readel*

- 3433.44  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols. aussi la présence de la liaison amine primaire N-H.
- 2390.87  $\text{cm}^{-1}$ , 2292.50  $\text{cm}^{-1}$ : vibration d'élongation  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ .
- 1600  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation C-O représente des groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques de type C-O-H. une ou deux bandes de forte intensité résultant de la vibration d'élongation C-O (groupement de toute classe).
- 1383.98  $\text{cm}^{-1}$  : vibration des déformations dans le plan de  $-\text{CH}_3$  et de la liaison O-H.

- 1104.29 cm<sup>-1</sup> : vibration d'élongation de la liaison C-O qui représente des groupes phénoliques ou la présence d'un éther.

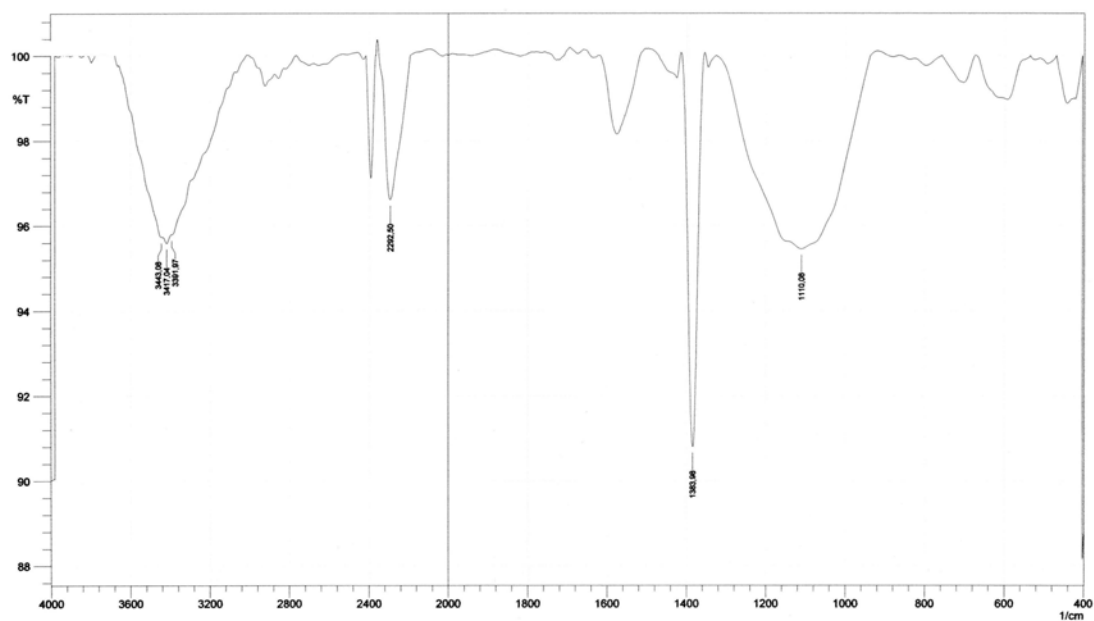


Figure 23. Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel modifié par NaOH.

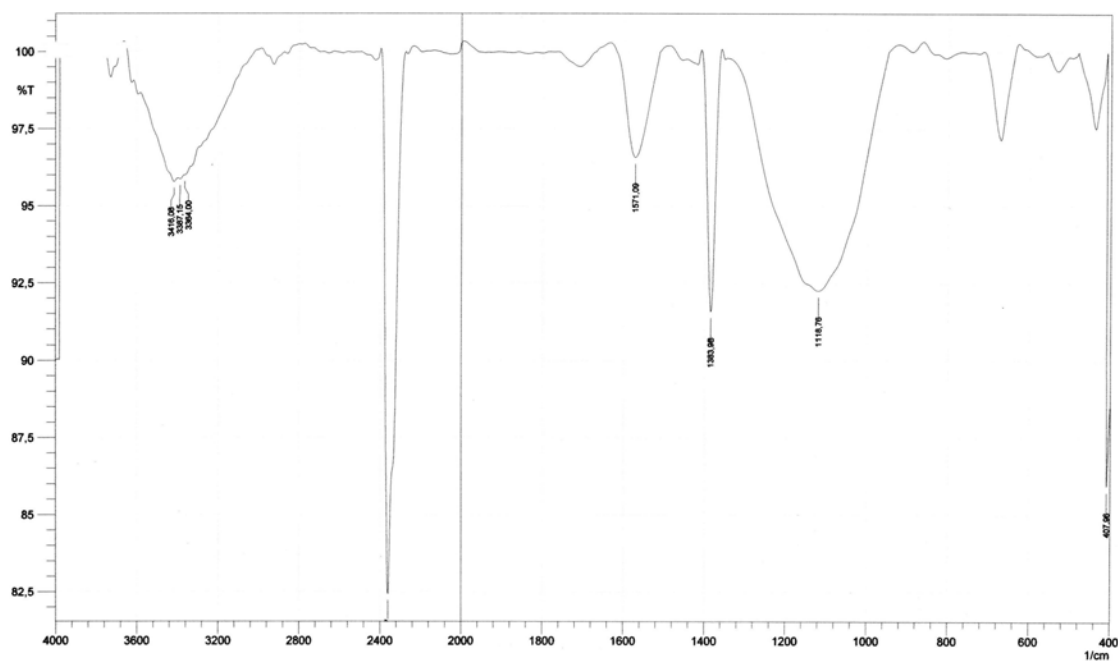


Figure 24. Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

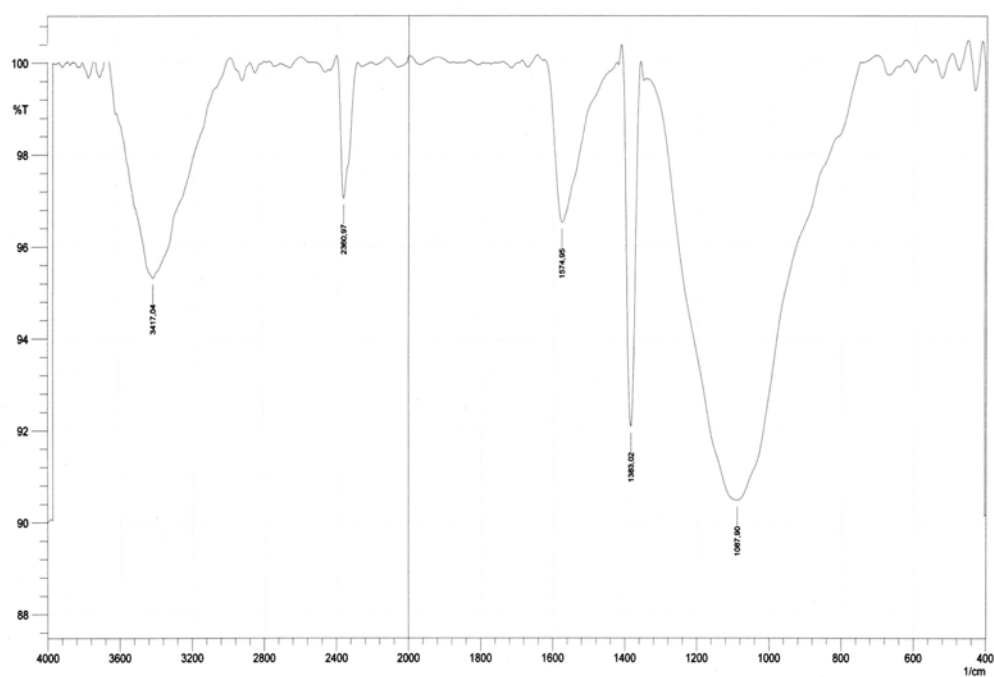


Figure 25. Spectre infra rouge pour le C.A.C Readel modifié par Micro-onde.

***Pour le charbon actif commercial Readel modifié par l'hydroxyde de sodium à 100°C pendant 3h,***

- 3300 cm<sup>-1</sup>, 3500 cm<sup>-1</sup> : Un signal de vibration d'élongation de la liaison C≡C, C=C et la liaison O-H éventuellement présence des fonctions alcools et/ou phénols.
- 2200 cm<sup>-1</sup>, 2400 cm<sup>-1</sup> : Une vibration d'élongation de la liaison C≡C, présence des alcynes
- 1600 cm<sup>-1</sup> : une faible bande de la liaison C=C, présence d'un aromatique.
- 1383.98 cm<sup>-1</sup> : une vibration de déformation dans le plan de -CH<sub>3</sub> et de la liaison O-H alcools/phénols
- Un pic d'intensité moyenne est observé à 1110.08 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements alcools, groupements éthers et esters.

***Pour le charbon actif commercial Readel modifié par l'acide sulfurique pendant 2h d'agitation :***

- 3300 cm<sup>-1</sup>, 3500 cm<sup>-1</sup> : Un signal de vibration d'élongation de la liaison C≡C, C=C et la liaison O-H éventuellement présence des fonctions alcools et/ou phénols.
- 2400 cm<sup>-1</sup> : un pic de forte intensité de la liaison C≡C, présence des alcynes.

- 1571.09  $\text{cm}^{-1}$  : une faible bande de la liaison C=C, présence d'un cycle aromatique.
- 1383.98  $\text{cm}^{-1}$  : une vibration de déformation dans le plan de  $-\text{CH}_3$  et de la liaison O-H alcools/phénols
- Un pic d'intensité moyenne est observé à 1110.08  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements alcools, groupements éthers et esters.

**Pour le charbon actif commercial Readel modifié par micro-onde pendant 2min :**

- 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 3500  $\text{cm}^{-1}$  : Un signal de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , C=C et la liaison O-H éventuellement présence des fonctions alcools et/ou phénols.
- 2360.97  $\text{cm}^{-1}$  : un pic de faible intensité de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , présence des alcynes.
- 1574.95  $\text{cm}^{-1}$  : une faible bande de la liaison C=C, présence d'un cycle aromatique.
- 1383.02  $\text{cm}^{-1}$  : une vibration de déformation dans le plan de  $-\text{CH}_3$  et de la liaison O-H alcools/phénols
- Une large bande est observé à 1087.90  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements alcools, groupements éthers et esters.

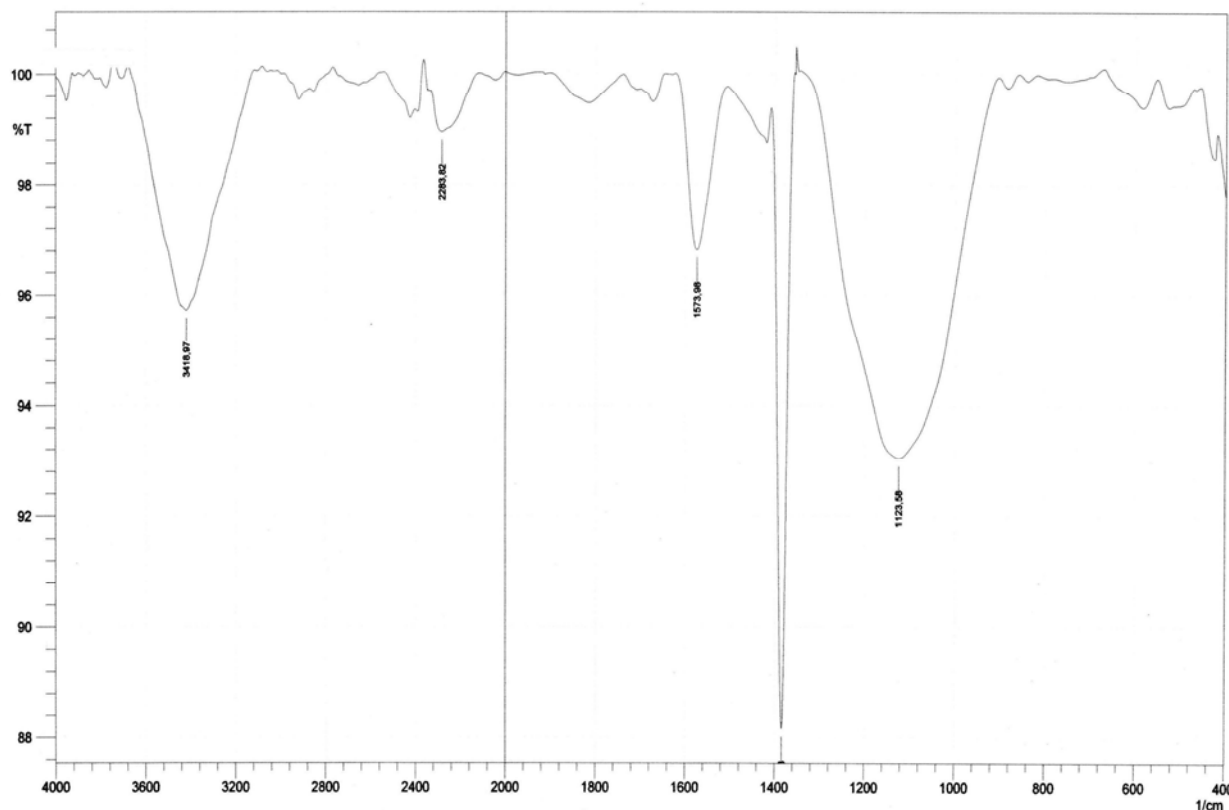
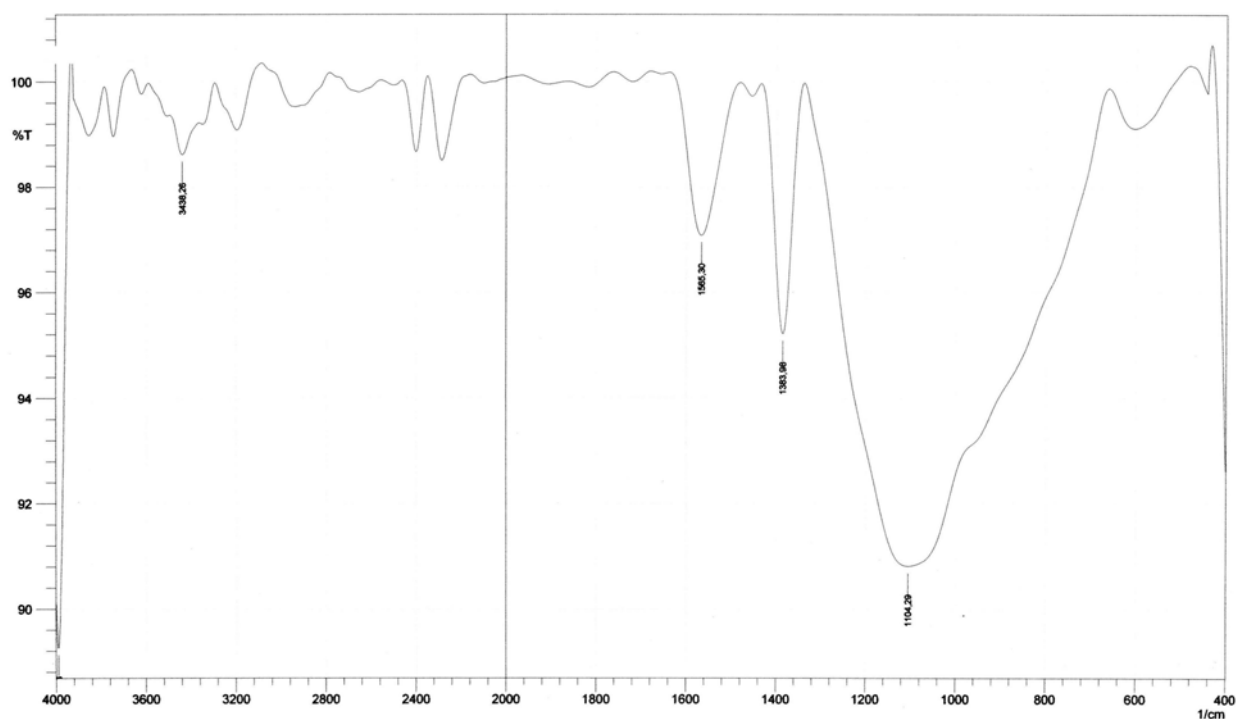


Figure 26. Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck non modifié.

**Pour Le charbon actif de Merck :**

- à  $3418.97\text{ cm}^{-1}$ , ce pic de faible intensité révèle la présence de fonctions alcools (liaisons O-H, N-H) éventuellement phénoliques et/ou des fonctions amines primaires ou secondaires ;
- à  $2283.82\text{ cm}^{-1}$ , bande correspondante aux liaisons  $\text{C}\equiv\text{C}$ ;
- à  $1573,98\text{ cm}^{-1}$ , les liaisons  $\text{C}=\text{O}$  des fonctions acides carboxyliques ;
- à  $1400\text{ cm}^{-1}$ , un signal correspondant aux déformation des liaison O-H ;
- à  $1123.58\text{ cm}^{-1}$ , les liaisons C-O des phénol



**Figure 27.** Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck modifié par NaOH.

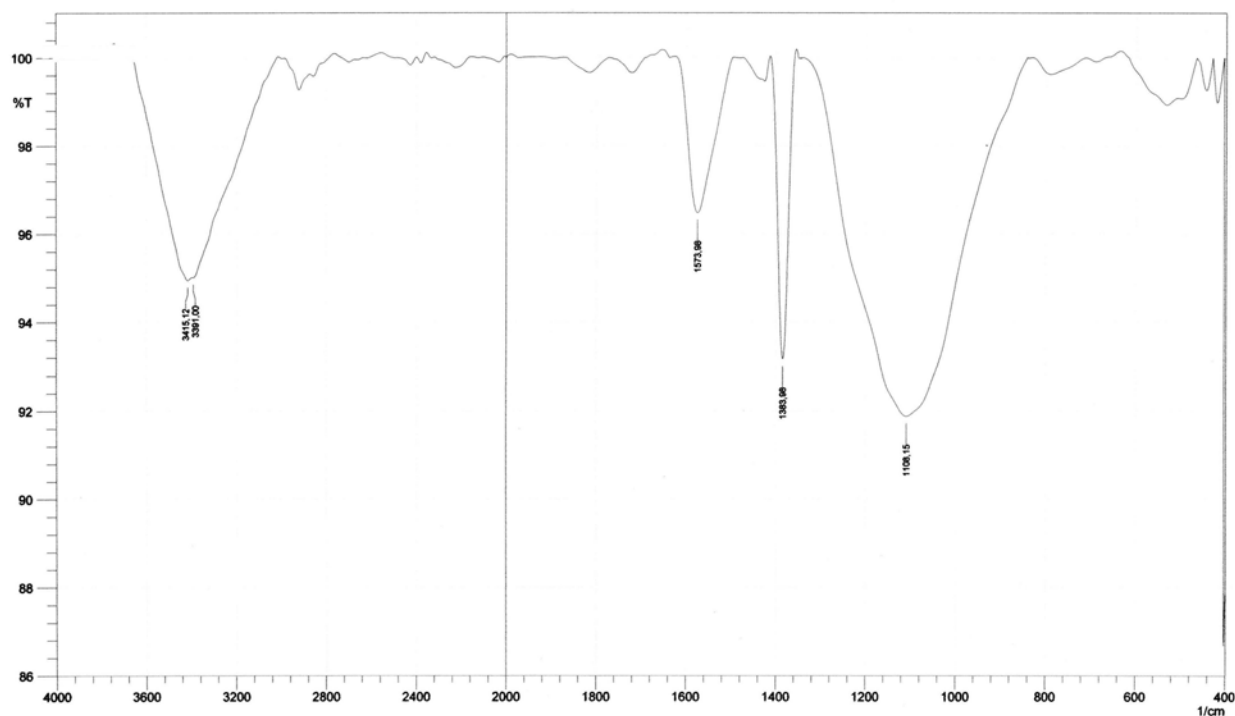


Figure 28. Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

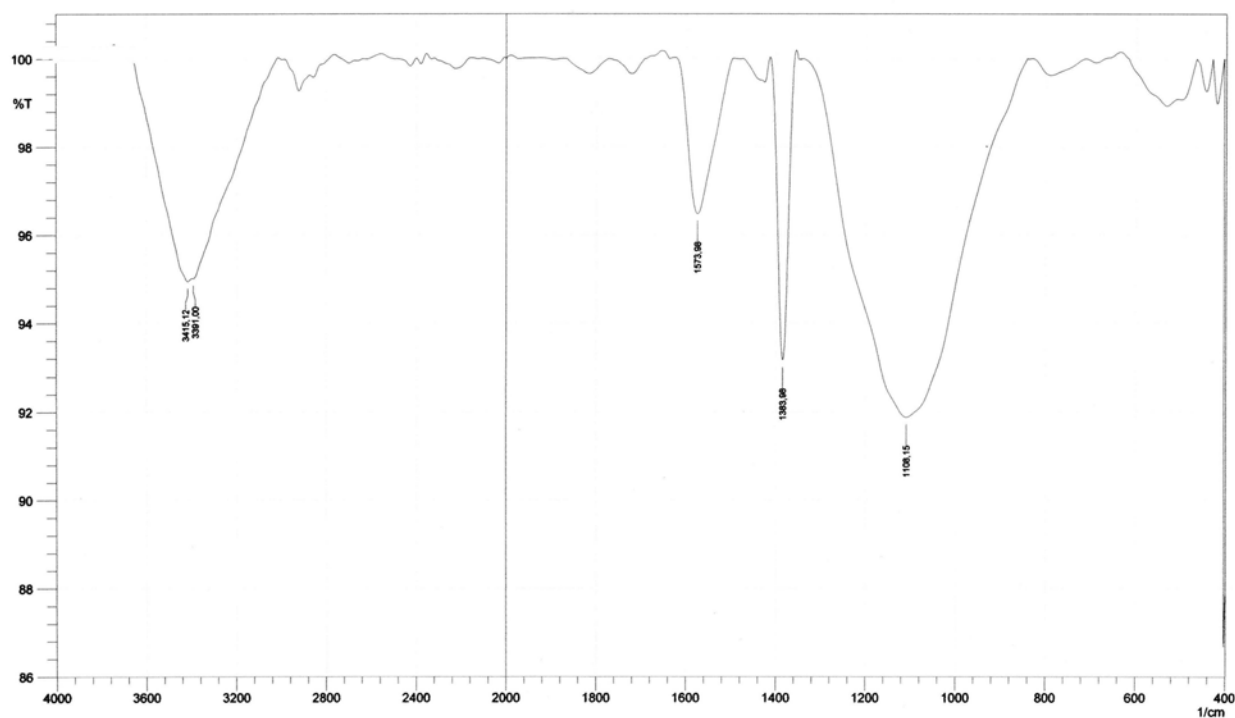


Figure 29. Spectre infrarouge pour le C.A.C Merck modifié par micro-onde.

***Pour le charbon actif commercial Merck modifié par NaOH à 100°C pendant 3h,***

- 3438.26  $\text{cm}^{-1}$  : Un signal de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  et la liaison O-H éventuellement présence des fonctions alcools et/ou phénols.
- 2200  $\text{cm}^{-1}$ , 2400  $\text{cm}^{-1}$  : Une vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , présence des alcynes
- 1565.30  $\text{cm}^{-1}$  : une bande moyenne de la liaison  $\text{C}=\text{C}$ , présence d'un aromatique.
- 1383.98  $\text{cm}^{-1}$  : une vibration de déformation dans le plan de  $-\text{CH}_3$  et de la liaison O-H alcools/phénols
- Une large bande est observé à 1104.29  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements alcools et phénols.

***Pour le charbon actif commercial Merck modifié par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant 2h d'agitation :***

- 3300  $\text{cm}^{-1}$ , 3500  $\text{cm}^{-1}$  : Un signal de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  et la liaison O-H éventuellement présence des fonctions alcools et/ou phénols.
- 1573.98  $\text{cm}^{-1}$  : une faible bande de la liaison  $\text{C}=\text{C}$ , présence d'un cycle aromatique.
- 1383.98  $\text{cm}^{-1}$  : une vibration de déformation dans le plan de  $-\text{CH}_3$  et de la liaison O-H alcools/phénols
- Une large bande est observé à 1108.15  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements alcools et phénols.

***Pour le charbon actif commercial Merck modifié par micro-onde pendant 2min :***

- 3650 : un signal de vibration d'élongation de la liaison O-H, présence d'un alcool libre.
- 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 3500  $\text{cm}^{-1}$  : Un signal de vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  et la liaison O-H éventuellement présence des fonctions alcools et/ou phénols.
- 2388.94  $\text{cm}^{-1}$  : un pic moyen de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$ , présence des alcynes.
- 1572.05  $\text{cm}^{-1}$  : une faible bande de la liaison  $\text{C}=\text{C}$ , présence d'un cycle aromatique.
- 1383.02  $\text{cm}^{-1}$  : une vibration de déformation dans le plan de  $-\text{CH}_3$  et de la liaison O-H alcools/phénols
- Une large bande est observé à 1123.58  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements alcools et phénols.

**IV.3. Généralités sur le 4-Hydroxyacétanilide : [43]**

Le 4-Hydroxyacétanilide (ou paracétamol) est la dénomination commune d'un médicament d'usage très répandu, qui entre dans la composition de très nombreuses spécialités pharmaceutiques telles que par exemple le Doliprane, l'Effergal ou D-antalvic c'est le plus disponible sans ordonnance en pharmacie.

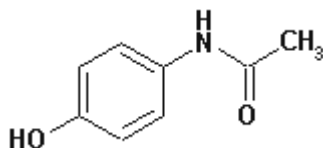
Il entre dans la composition d'une soixantaine de spécialités pharmaceutiques, peut se présenter sous différentes formes ou conditionnements : sirops, poudre à diluer, suppositoires, gélules, comprimés effervescents, cachets...etc. C'est un médicament utilisé essentiellement pour ses propriétés analgésiques et antipyrétiques, c'est-à-dire pour remédier à la douleur et à la fièvre. Il fait effet 20 min après la prise du médicament, durant environ 4 heures et présente une remarquable tolérance à dose thérapeutique.

**IV.3.1. Propriétés physiques et chimiques**

Formule brute :  $C_8H_9NO_2$

Nom chimique : N-acétyl-p-aminophénol

Formule développée :



Autres dénominations : Acétaminophène Para-acétamidophénol Hydroxy-4' acétanilide

Poids moléculaire : 151,2 g/mol

PKa (constante de dissociation) : 9,5

Classe chimique : Acétanilide

Classe pharmacologique : Analgésique, antipyrétique.

**IV.3.2. pharmacocinétiques [44]****IV.3.2.a. Absorption :**

Après administration par voie orale, le 4-Hydroxyacétanilide est rapidement et presque totalement résorbé au niveau de l'intestin grêle. Le pic plasmatique est obtenu en 15 minutes à 2 heures selon les formulations. Il existe un effet de premier passage hépatique peu marqué et sa biodisponibilité absolue par voie orale est voisine de 80 %. Un retard de vidange gastrique peut retarder sa résorption. Par voie rectale, le 4-Hydroxyacétanilide est résorbé et sa biodisponibilité n'est que de 10 à 20 % inférieure à celle de la voie orale. Par

voie veineuse, le 4-Hydroxyacétanilide peut s'administrer en perfusion intraveineuse de 15 minutes soit sous forme d'une pro-drogue.

#### **IV.3.2.b. Distribution**

Le 4-Hydroxyacétanilide est peu lié aux protéines plasmatiques (< à 20 %). Il diffuse rapidement à travers la barrière hémato-encéphalique et ses concentrations dans le liquide céphalo-rachidien sont proches des concentrations plasmatiques. Le 4-Hydroxyacétanilide franchit la barrière placentaire et passe dans le lait. Toutefois, les quantités excrétées dans le lait sont inférieures à 2 % de la quantité ingérée et le paracétamol n'est pas déconseillé au cours de l'allaitement. Les concentrations dans la salive sont voisines des concentrations plasmatiques.

#### **IV.3.2.c. Métabolisme**

Le 4-Hydroxyacétanilide est largement métabolisé par le foie en dérivés glucuro ou sulfoconjugués. Une faible fraction est transformée en un métabolite très réactif. le N-acétyl-p-benzoquinonéimine, qui réagit rapidement avec le glutathion dont il diminue les concentrations. En cas de surdosage massif cette réaction devient importante et induit une déplétion en glutathion à l'origine d'un stress oxydatif pouvant entraîner une nécrose centrolobulaire hépatique. La toxicité hépatique impliquerait également une production de peroxy-nitrites à l'origine d'un stress nitrosant. Les conséquences de l'alcoolisme chronique sur le métabolisme et la toxicité hépatique du 4-Hydroxyacétanilide restent controversées. En particulier, l'augmentation de la toxicité hépatique du 4-Hydroxyacétanilide chez l'alcoolique chronique n'est pas établie.

#### **IV.3.2.d. Demi-vie**

La demi-vie est comprise entre 1 heure ½ et 3 heures. Il n'existe que peu de variabilité inter-individuelle. La demi-vie n'est pas allongée en cas d'insuffisance rénale chronique. Elle n'est significativement allongée qu'en cas d'insuffisance hépatique sévère dont celle consécutive à une intoxication massive par le 4-Hydroxyacétanilide. L'action analgésique après administration d'une dose de 1 g chez un adulte disparaît en 6 heures environ.

**IV.3.2.e. Elimination**

Le 4-Hydroxyacétanilide est éliminé principalement par voie rénale sous forme de métabolites glucuro ou sulfoconjugués. Moins de 10 % de la dose administrée éliminé par les urines sous forme inchangée.

**IV.3.3. Modalités d'administration****\* Adulte (Voie orale)**

500 mg à 1 g par prise, à renouveler en respectant un intervalle minimum de 4 heures. Il n'est généralement pas nécessaire de dépasser la dose de 3 g par jour chez l'adulte. Toutefois, exceptionnellement, la dose maximale peut atteindre 4 g par jour.

**\* Enfant :**

La dose quotidienne recommandée est de 60 mg/kg/jour, à répartir en 4 ou 6 prises (environ 15 mg/kg toutes les 6 heures ou 10 mg/kg toutes les 4 heures). La posologie maximale est de 80 mg/kg/jour chez l'enfant de moins de 38 kg selon les recommandations officielles en France [45]

**IV.4. Intoxication aiguë et surdosage**

Le 4-Hydroxyacétanilide est un toxique lésionnel qui agit avec retard sur son organe cible principal, le foie. Le risque essentiel d'une intoxication aiguë, souvent accidentelle chez l'enfant, volontaire chez l'adulte, est la survenue d'une insuffisance hépatocellulaire aiguë par nécrose hépatique Centro-lobulaire. Le décès est possible. La dose toxique théorique est, pour une dose ingérée unique, supérieure à 125 mg/kg chez l'adulte et 100 mg/kg chez l'enfant. Les conditionnements actuels limitent heureusement le risque. La toxicité du 4-Hydroxyacétanilide est majorée chez les sujets présentant une induction enzymatique (barbituriques, alcool) ou une déplétion chronique en glutathion (dénutrition, alcoolisme chronique).

**IV.4.1. Symptômes**

La phase initiale de l'intoxication peut être totalement asymptomatique. Les symptômes éventuels sont banals : nausées, vomissements, anorexie, douleurs abdominales. Il n'existe pas de corrélation entre la présence ou non de symptômes dans les premières heures et la gravité de l'intoxication. Des signes biologiques. D'hépatite cytolytique peuvent apparaître à partir de la 12<sup>eme</sup> heure. A partir du 3<sup>eme</sup> jour, l'évolution

peut se faire dans les formes graves vers l'insuffisance hépatocellulaire aiguë, le coma hépatique et parfois le décès [46].

#### **IV.4.2. Traitements :**

##### **IV.4.2.a. Lavage gastrique [47]**

Vider l'estomac par lavage a longtemps fait partie du traitement standard du patient intoxiqué. Actuellement, le lavage gastrique est de moins en moins pratiqué : pénible pour le patient et consommateur de temps pour l'équipe soignante, son utilité a été réévaluée par plusieurs sociétés savantes sur la base des études cliniques et expérimentales disponibles.

Des Associations de Centre de Poison et les Toxicologistes cliniques ont publié des prises de position communes sur le lavage gastrique et ont conclu qu'en l'absence de bénéfice clinique démontré pour le patient, l'utilisation en routine de ces techniques ne se justifiait pas. Ces prises des positions ont été revues en 2004 et n'ont pas changé. La décision de procéder à un lavage sera fonction du bénéfice potentiel pour le patient : en cas d'ingestion d'une molécule à fort potentiel toxique (colchicine, métaux lourds....) et lorsque le patient se présente suffisamment tôt pour que le produit se trouve encore dans l'estomac un lavage gastrique peut être envisagé.

##### **IV.4.2.b. Utilisation des antidotes [47]**

Un antidote a été défini comme une substance thérapeutique utilisée pour combattre les effets toxiques d'un xénobiotique spécifique (O.M.S. 1986). Le traitement de la plupart des intoxications est purement symptomatique. Lorsqu'un antidote existe, son utilisation est rarement essentielle et ne constitue qu'une partie du traitement. Un petit nombre d'antidotes a malgré tout, des indications dans le traitement des intoxications. Pour des raisons commerciales, certains antidotes ne sont pas enregistrés comme médicaments et sont difficilement accessibles en urgence.

La majorité des antidotes s'utilisent en milieu hospitalier. Le but de l'utilisation des antidotes est l'antagonisation cible de l'effet du toxique dans le corps, que ce soit par inactivation de substance toxique ou par son déplacement de son site d'action (récepteur). Dans le cas de surdosage de 4-Hydroxyacétanilide l'antidote utilisé est N-acétylcystéine (lors de prise en charge précoce délai de 6 à 10 heures).

**IV.4.2.c. Administration de charbon actif [48]**

La meilleure mesure pour empêcher la résorption gastro-intestinale du toxique est l'administration de charbon actif sous forme de suspension dans la première heure suivant l'ingestion de toxique. Le charbon actif est bon marché, agit de suite et n'entraîne que rarement des complications (par exemple vomissement).

Etant donné que la grande majorité des intoxications s'accompagnent de légères nausées même sans l'administration de charbon actif, celui-ci ne devrait être utilisé que pour les intoxications potentiellement sévères, comprenant notamment l'ingestion de haute dose de toxique. Les patients à l'état de conscience diminué doivent être intubés préalablement à l'administration de charbon actif par une sonde gastrique. Il faut également tenir compte du fait que le charbon actif n'adsorbe pas toutes les substances, c'est par exemple le cas des alcools (éthanol, méthanol), des métaux lourds, du lithium, des solvants organiques, des acides forts, des bases fortes. Finalement, il faut strictement respecter les contre-indications de l'administration de charbon actif.

**IV.5. Etablissement des courbes d'étalonnage**

Un balayage était nécessaire pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption du 4-Hydroxyacétanilide qui est de 242 nm. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. Nous établissons ainsi, la droite de la courbe d'étalonnage du 4-Hydroxyacétanilide. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau 10 et représentés graphiquement sur la figure 24.

**IV.5.1. Courbe d'étalonnage 4-Hydroxyacétanilide****IV.5.1.a. Préparation de la solution mère de 4-Hydroxyacétanilide (SMI)**

Pour préparer la solution mère de 4-Hydroxyacétanilide on pèse 1g de 4-Hydroxyacétanilide qu'on dissout dans une fiole de 1000 ml et on ajuste avec l'eau distillée, la concentration correspondante est de 1000mg/l.

**IV.5.1.b. Préparation de la solution mère de 4-Hydroxyacétanilide (SMII)**

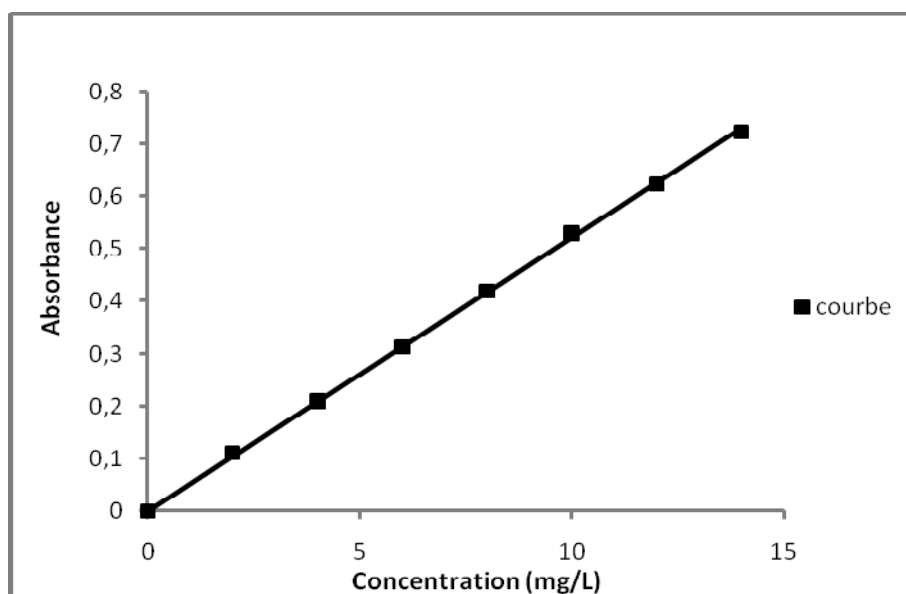
A partir de la solution mère (SMI) on a préparé une solution de concentration 100mg/l, en appliquant la loi de dilution  $C_1 V_1 = C_2 V_2$ .

#### IV.5.2. Préparation des solutions filles

A partir de la solution mère II de concentration 100mg/L, on a préparé des étalons de concentration allant de 2 à 16 mg/L.

**Tableau 9.** Valeurs pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du 4-Hydroxyacétanilide

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C <sub>0</sub> (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Absorbance	0.00	0.111	0.210	0.313	0.420	0.530	0.624	0.723	0.866



**Figure 30.** Courbe d'étalonnage du 4-Hydroxyacétanilide

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.99 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation  $A = 0.052 C$  pour déterminer la concentration en 4-Hydroxyacétanilide d'une solution donnée.

#### IV.6. Application à l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide, l'effet de certains paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température sur l'adsorption.

##### IV.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

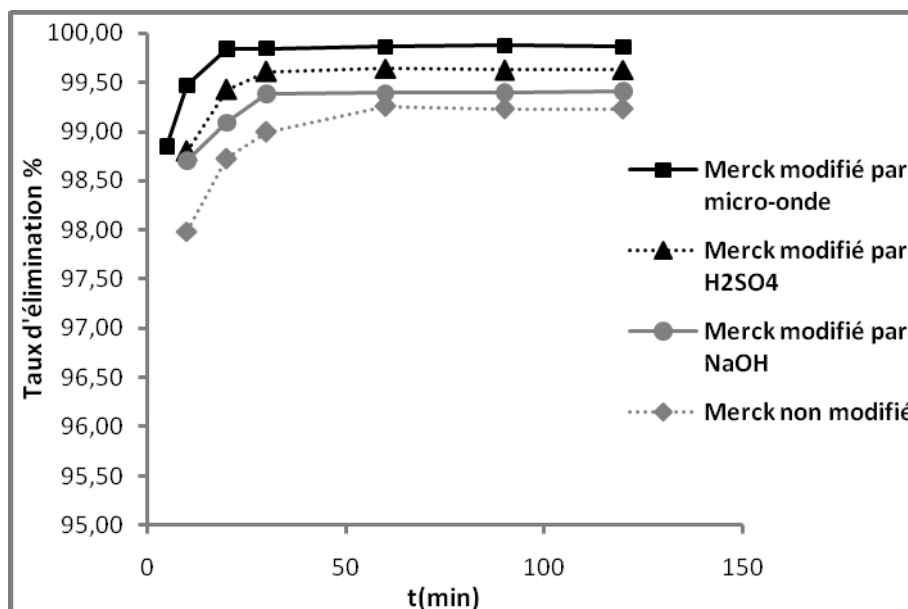
L'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu.

Des volumes de 25mL sont prélevés de la solution du 4-Hydroxyacétanilide à des concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de chacun des adsorbants, agitées pendant un temps allant de 5min jusqu'à 120min, suivie d'une centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbat. Les concentrations résiduelles des centrifugats sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Pour un résultat fiable, le temps d'équilibre pour chaque adsorbant, a été étudié, pour deux concentrations, les résultats obtenus de la première concentration ( $C_0=400\text{mg/L}$ ) sont regroupés dans les tableaux 10 et 11 et représentés graphiquement sur les figures 31 et 32, pour la deuxième concentration ( $C_0=500\text{mg/L}$ ) sont représentés dans l'annexe.

**Tableau 10.** Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié et modifié (  $C_0= 400\text{mg/L}$ ).

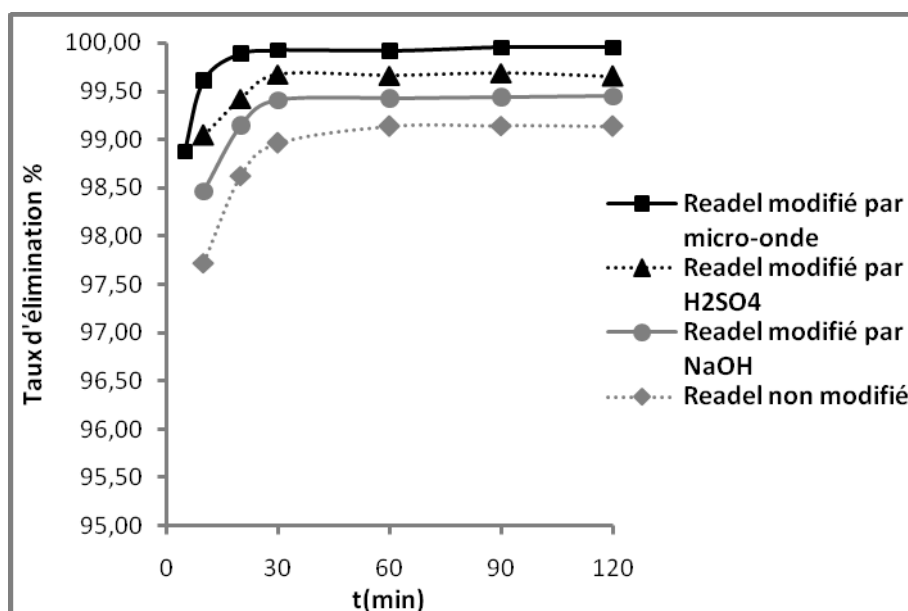
Temps (mn)	5	10	20	30	60	90	120
<b>Etat non modifié</b>							
Céq (mg/L)		8,05	5,10	4,02	2,97	3,08	3,08
(Co-Céq)/Co (%)		97,99	98,73	98,99	99,26	99,23	99,23
<b>Modification par le NaOH</b>							
Céq (mg/L)		5,172	3,621	2,452	2,414	2,395	2,356
(Co-Céq)/Co (%)		98,707	99,095	99,387	99,397	99,401	99,411
<b>Modification par le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>							
Céq (mg/L)		4,79	2,30	1,57	1,44	1,49	1,48
(Co-Céq)/Co (%)		98,80	99,43	99,61	99,64	99,63	99,63
<b>Modification par micro-onde</b>							
Céq (mg/L)	4,60	2,11	0,63	0,61	0,54	0,50	0,54
(Co-Céq)/Co (%)	98,85	99,47	99,84	99,85	99,87	99,88	99,87



**Figure 31.** Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction de C.A.C Merck non modifié et modifié (  $C_0= 400\text{mg/L}$ ).

**Tableau 11.** Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié (  $C_0= 400\text{mg/L}$ ).

Temps (mn)	5	10	20	30	60	90	120
<i>Etat non modifié</i>							
Céq (mg/L)		9,10	5,50	4,14	3,45	3,43	3,45
(Co-Céq)/Co (%)		97,73	98,63	98,97	99,14	99,14	99,14
<i>Modification par le NaOH</i>							
Céq (mg/L)		6,13	3,41	2,37	2,27	2,23	2,20
(Co-Céq)/Co (%)		98,47	99,15	99,41	99,43	99,44	99,45
<i>Modification par le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>							
Céq (mg/L)		3,81	2,30	1,30	1,34	1,25	1,38
(Co-Céq)/Co (%)		99,05	99,43	99,67	99,66	99,69	99,66
<i>Modification par micro-onde</i>							
Céq (mg/L)	4,50	1,53	0,42	0,31	0,33	0,19	0,17
(Co-Céq)/Co (%)	98,87	99,62	99,89	99,92	99,92	99,95	99,96



**Figure 32.** Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction du temps de C.A.C Readel non modifié et modifié (  $C_0= 400\text{mg/L}$ ).

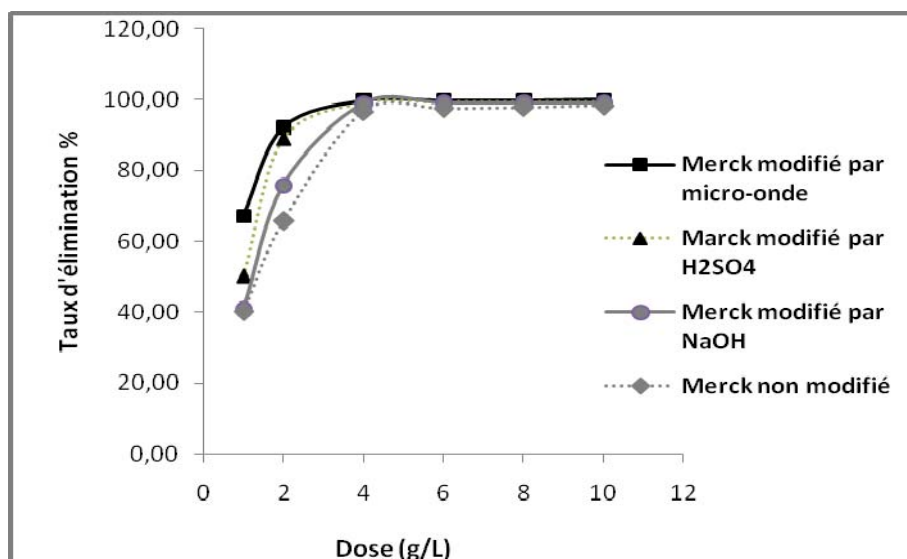
Les figures 31 et 32 montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, pour chaque adsorbant, Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente avec le temps jusqu'à atteindre un palier de saturation, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Le temps de contact pour les études suivantes est fixé pour chaque adsorbant, les résultats sont mentionnés dans le tableau 12.

**Tableau 12.** Résultats du temps d'équilibre du 4-Hydroxyacétanilide pour tous les adsorbants.

Adsorbants		Etat non modifié	Modification NaOH	Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Modification micro-onde
Temps d'équilibre (mn)	Merck	60	30	30	20
	Readel	60	30	30	20

**IV.6.2. Effet de la dose de l'adsorbant**

L'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur les différents supports étudiés avec des doses d'adsorbant comprises entre 1 et 10 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante, et vitesse d'agitation



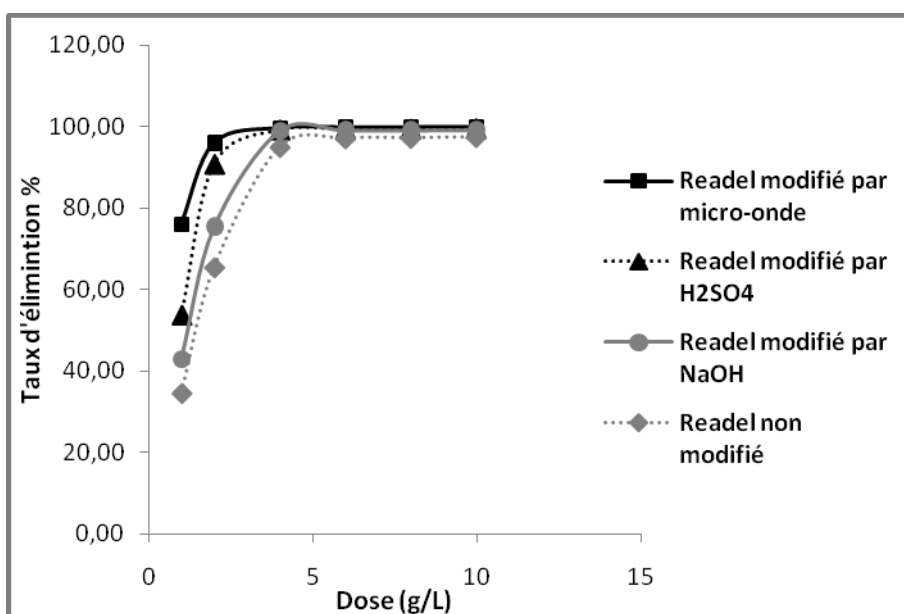
**Figure 33.** Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction de la dose de C.A.C Merck non modifié et modifié (C<sub>0</sub>=500mg/L)

**Tableau13.** Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/}$

Dose (g/L)	1	2	4	6	8	10
<b>Etat non modifié</b>						
Céq (mg/L)	298,85 1	171,264	16,284	12,452	10,728	8,621
(Co-Céq)/Co (%)	40,23	65,75	96,74	97,51	97,43	97,59
<b>Modification NaOH</b>						
Céq (mg/L)	295,45 5	121,212	4,811	4,356	3,977	3,750
(Co-Céq)/Co (%)	40,90	75,75	99,03	99,12	99,20	99,25
<b>Modification H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>						
Céq (mg/L)	249,04	55,56	4,02	3,68	3,45	3,35
(Co-Céq)/Co (%)	50,19	88,89	99,20	99,26	99,31	99,33
<b>Modification micro-onde</b>						
Céq (mg/L)	163,79	38,70	0,82	0,69	0,48	0,17
(Co-Céq)/Co (%)	67,24	92,26	99,84	99,86	99,90	99,97

**Tableau 14:** Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

Dose (g/L)	1	2	4	6	8	10
<b>Etat non modifié</b>						
Céq (mg/L)	327,96 9	173,180	25,287	14,521	14,080	13,103
(Co-Céq)/Co (%)	34,41	65,36	94,94	97,10	97,18	97,38
<b>Modification NaOH</b>						
Céq (mg/L)	285,60 6	123,106	4,830	4,451	4,356	4,034
(Co-Céq)/Co (%)	42,879	75,379	99,034	99,110	99,129	99,193
<b>Modification H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>						
Céq (mg/L)	232,28	46,36	4,02	3,56	2,91	2,36
(Co-Céq)/Co (%)	53,54	90,73	99,20	99,29	99,42	99,53
<b>Modification micro-onde</b>						
Céq (mg/L)	119,54	19,54	1,13	0,44	0,23	0,17
(Co-Céq)/Co (%)	76,09	96,09	99,77	99,91	99,95	99,97



**Figure 34.** Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction de la dose C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

Vu figure 33 et 34, les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du paracétamol augmente en fonction de la dose d'adsorbant jusqu'à un palier de saturation dont la capacité maximal d'adsorption convient à un temps d'équilibre caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Par conséquent la dose supposée suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations, est illustré dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 15.** Résultats de l'effet de la dose 4-Hydroxyacétanilide pour tous les adsorbants.

Adsorbants		Etat non modifié	Modification NaOH	Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Modification micro-onde
Effet de la dose (g/L)	Merck	6	4	4	4
	Readel	6	4	4	4

#### IV.6.3. Etude de l'effet du pH

Beaucoup d'études [49, 50, 51] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH diminue. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte l'adsorption. En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé.

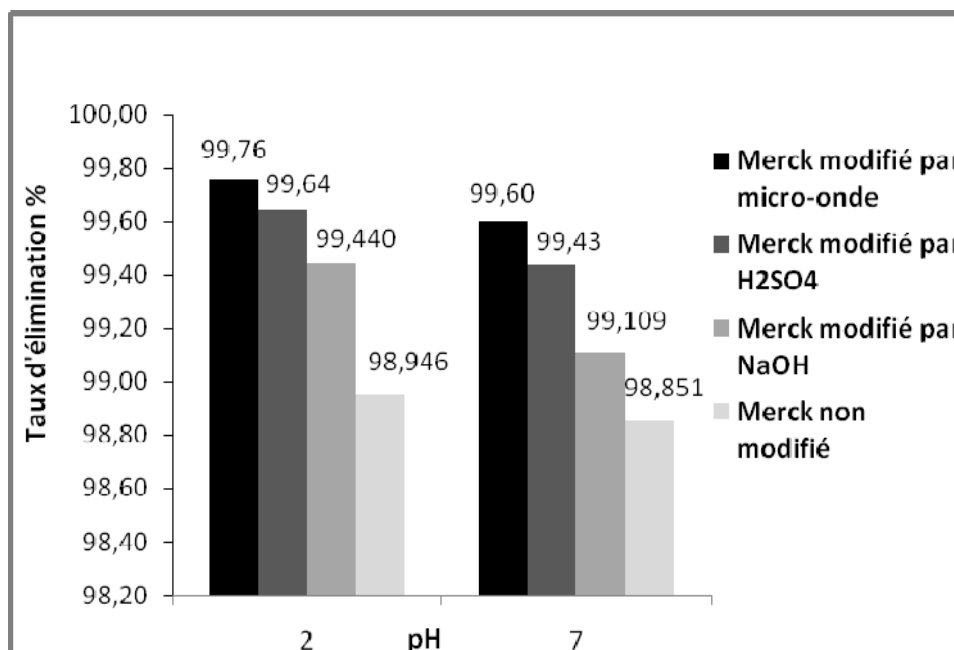
Nous avons étudié deux valeurs de pH pour l'adsorption du surdosage en 4-Hydroxyacétanilide, un pH= 7(pH de l'intestin grêle) et un pH=2(pH de l'estomac).

Afin d'examiner l'évolution de cette adsorption nous avons introduit Dans une série de béchers, 25mL de solution connue de 4-Hydroxyacétanilide ( $C_0=400\text{mg/L}$ ), avec ajustement à l'un des pH par l'acide chlorhydrique ou l'hydroxyde de sodium (1N), puis ajouté une masse de 0.15g pour les adsorbants non modifiés et 0.1g pour les adsorbants modifiés. Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats de variation des taux d'adsorption du surdosage en 4-Hydroxyacétanilide en fonction du pH sont illustrés dans les tableaux 16 à 17 et représentés graphiquement dans les figures 35 et 36.

**Tableau 16.** Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck non modifié et modifié (C<sub>0</sub>=400mg/L).

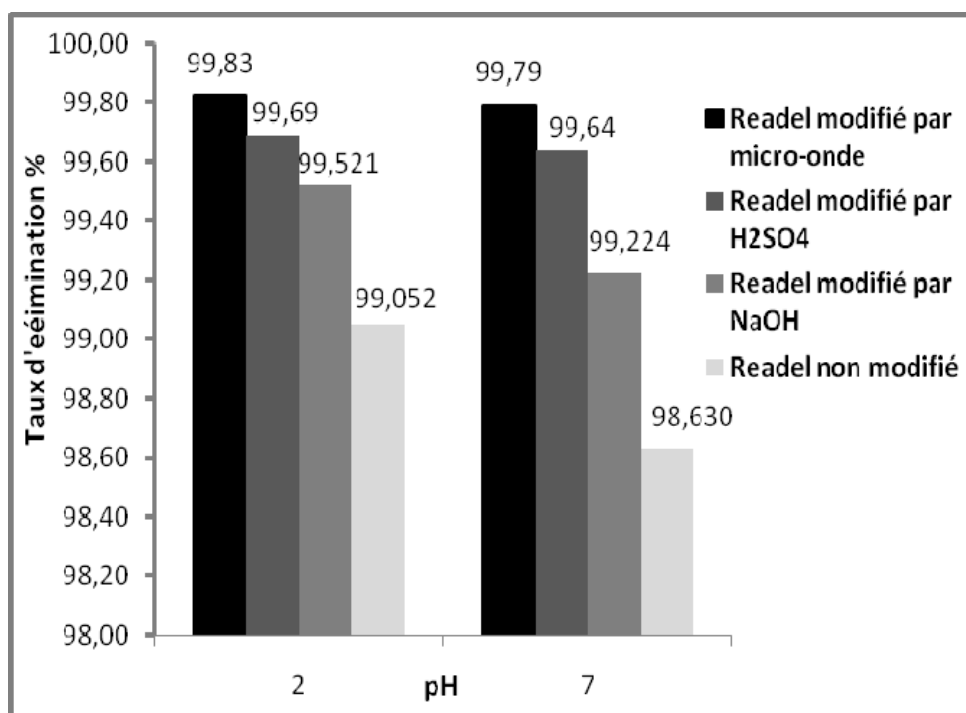
Adsorbants			C <sub>0</sub> =400 mg/L, dose=4 g/L			
			Etat non modifié	Modification NaOH	Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Modification micro-onde
Temps d'agitation (min)			60	30	30	20
Céq (mg/L)	pH	2	4,215	2,216	0,19	1,44
Taux d'élimination (%)			98,946	99,446	99,95	99,76
Céq (mg/L)		7	4,598	15,36	2,26	1,61
Taux d'élimination (%)			98,851	96,16	99,43	99,73



**Figure 35.** Taux d'élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction du pH C.A.C Merck non modifié et modifié (C<sub>0</sub>=400mg/L).

**Tableau 17.** Influence de pH de la solution initiale sur l’adsorption 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=400\text{mg/L}$ ).

Adsorbants			$C_0=400 \text{ mg/L}$ dose=4 g/L			
			Etat non modifié	Modification NaOH	Modification $\text{H}_2\text{SO}_4$	Modification micro-onde
Temps d’agitation (min)			60	30	30	20
Céq (mg/L)	pH	2	3,793	1,916	1,25	0,69
Taux d’élimination (%)			99,052	99,521	99,69	99,83
Céq (mg/L)		7	5,479	3,103	1,44	0,82
Taux d’élimination (%)			98,630	99,224	99,64	99,79



**Figure 36.** Taux d’élimination du 4-Hydroxyacétanilide en fonction du pH C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=400\text{mg/L}$ ).

Les figures 35 et 36 montrent que les meilleurs pourcentages d'éliminations du paracétamol sont obtenus à pH=2 (PHd'estomac) pour tous les adsorbants. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants étudiés, A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions du paracétamol menant à une adsorption plus élevée. A un pH supérieur au  $pH_{pcz}$ , la surface du charbon actif devient négative donc il y a une répulsion entre adsorbant-adsorbat, diminuant ainsi le taux de l'adsorption. Le tableau ci-dessous résume les valeurs de pH obtenus pour tous les adsorbants étudiés :

**Tableau 18.** Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par les différents adsorbants étudiés.

Adsorbants		Etat non modifié	Modification NaOH	Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Modification micro-onde
Effet de pH	Merck	2	2	2	2
	Readel	2	2	2	2

#### IV.6.4. Etude de l'influence de température sur l'adsorption:

Cependant, une masse de 0.1g d'adsorbant est mise en suspension dans une solution de 25 ml de 4-Hydroxyacétanilide. Le mélange est placé dans un bain thermostat. L'agitation magnétique assure la bonne dispersion du charbon et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contact (charbon-paracétamol) dure un temps déterminé précédemment pour chaque support à des températures, 25, 30,37, et 40 °C .

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 19 et 20 et représentés sur les figures [37, 38, 39, 40].

**Tableau 19.** Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ )

<b>Température (°K)</b>		298	303	310	313
<b><math>T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})</math></b>		3,36	3,30	3,23	3,19
<b>Etat non modifié</b> <i>(<math>C_0=500\text{mg/L}</math>)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	16,667	14,847	12,879	11,080
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	95,833	96,288	96,780	97,230
	<b>LnK<sub>d</sub></b>	3,135	3,256	3,403	3,558
<b>Modification</b> <b>NaOH</b> <i>(<math>C_0=500\text{mg/L}</math>)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	7,90	6,23	4,72	3,90
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	98,026	98,442	98,821	99,025
	<b>Ln K<sub>d</sub></b>	4,13	4,37	4,65	4,85
<b>Modification</b> <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> <i>(<math>C_0=500\text{mg/L}</math>)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	8,142	5,785	4,004	3,199
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	98,372	98,843	99,199	99,360
	<b>LnK<sub>d</sub></b>	4,101	4,448	4,819	5,045
<b>Modification</b> <b>micro-onde</b> <i>(<math>C_0=500\text{mg/L}</math>)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	1,877	1,475	1,188	0,977
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	99,625	99,705	99,762	99,805
	<b>LnK<sub>d</sub></b>	5,581	5,823	6,040	6,236

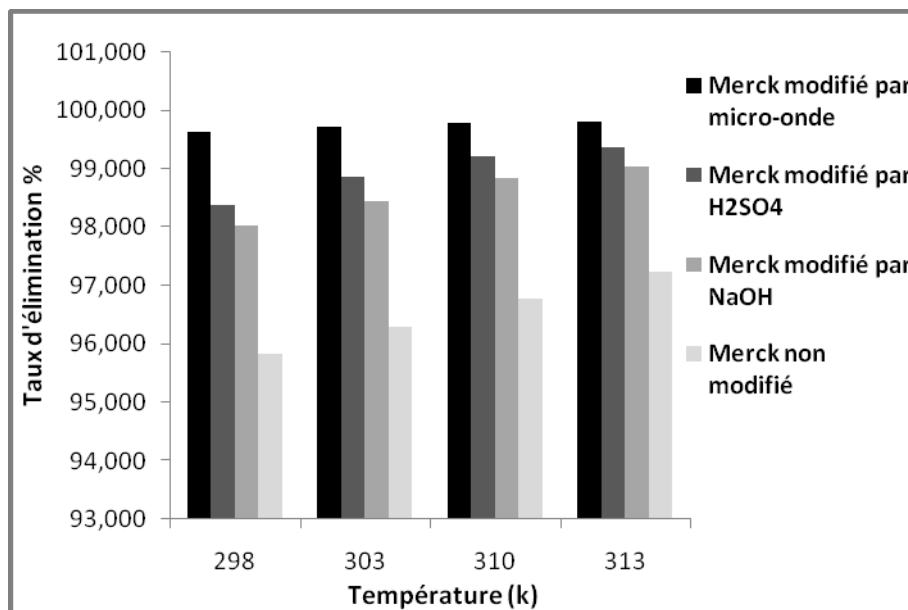


Figure 37. Effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié et les C.A.C modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

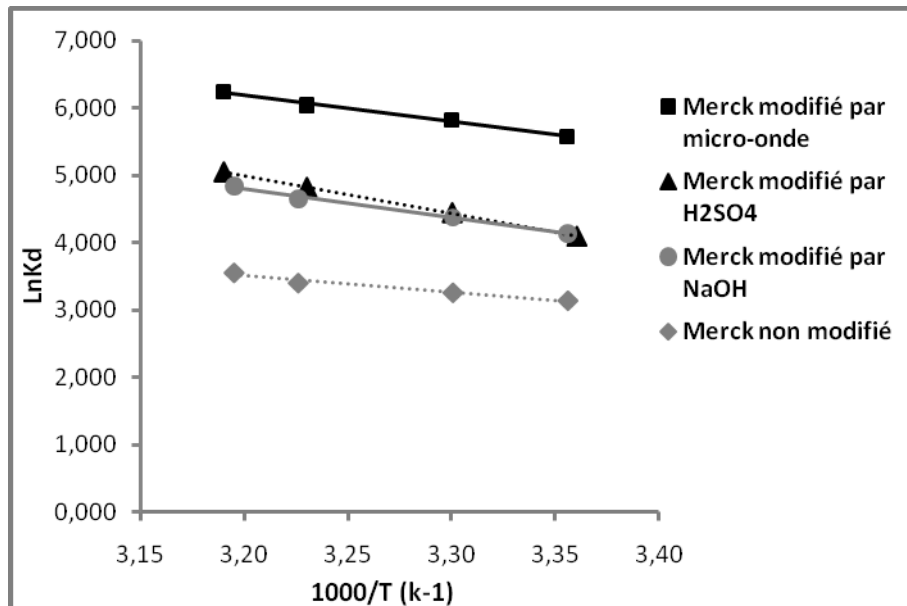


Figure 38. Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Merck non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

**Tableau 20.** Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

Température (°K)		298	303	310	313
$T^{-1} 10^{+3} (K^{-1})$		3,36	3,30	3,23	3,19
<b>Etat non modifié</b> <i>(C<sub>0</sub>=500mg/L)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	14,205	12,879	11,080	8,371
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	96,449	96,780	97,230	97,907
	<b>LnK<sub>d</sub></b>	3,302	3,403	3,558	3,846
<b>Modification NaOH</b> <i>(C<sub>0</sub>=500mg/L)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	5,72	4,85	3,98	3,18
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	98,570	98,788	99,006	99,205
	<b>Ln K<sub>d</sub></b>	4,46	4,63	4,83	5,05
<b>Modification H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> <i>(C<sub>0</sub>=500mg/L)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	6,226	4,502	3,716	2,395
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	98,755	99,100	99,257	99,521
	<b>LnK<sub>d</sub></b>	4,373	4,701	4,894	5,337
<b>Modification micro-onde</b> <i>(C<sub>0</sub>=500mg/L)</i>	<b>Céq (mg/L)</b>	1,648	1,284	1,073	0,824
	<b>Taux d'élimination (%)</b>	99,670	99,743	99,785	99,835
	<b>LnK<sub>d</sub></b>	5,712	5,962	6,142	6,407

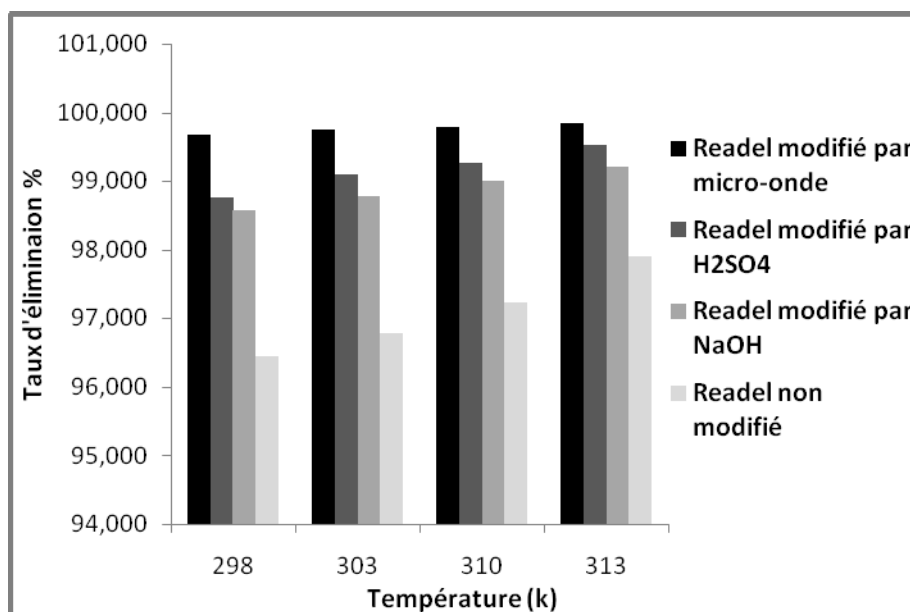


Figure 39. Effet de la température sur l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

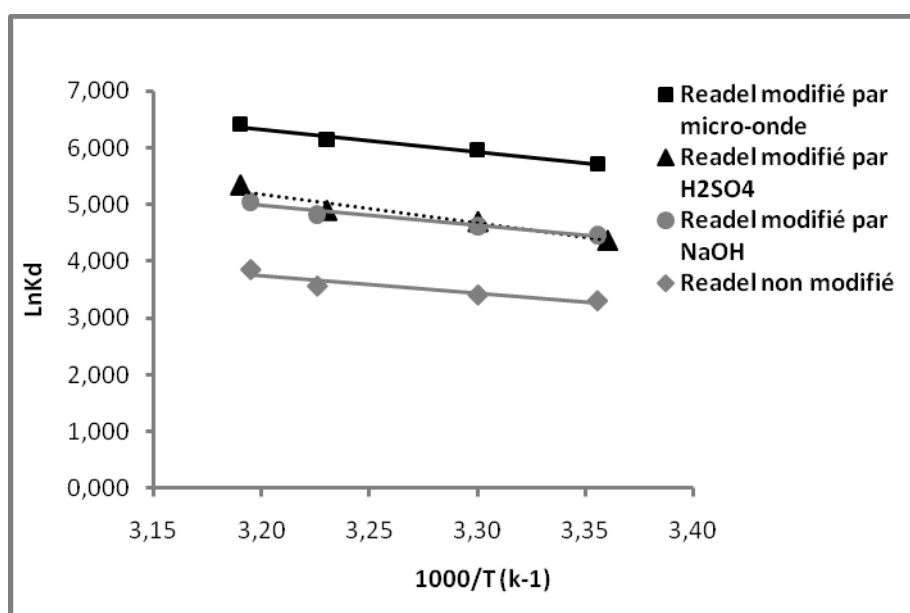


Figure 40. Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le C.A.C Readel non modifié et modifié ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

Les résultats obtenus dans [37, 38, 39, 40] montrent qu'il y a une légère augmentation de taux d'élimination du paracétamol au cours d'accroissement de la température pour l'ensemble des charbons actifs étudiés. Comme cité dans la partie de bibliographie l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Une autre explication serait l'effet favorable de la température sur l'adsorption irréversible de ces molécules adsorbées.

**IV.6.4.1. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide**

**Tableau 21.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption des C.A.C Merck non modifié et modifiés ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

Adsorbants (Merck)	Equation	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta H^\circ$ (KJ/mo)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K°)
		T=298K	T=303K	T=310K	T=313K		
<b>Etat non modifié</b>	$y = -2,476x + 11,43$ $R^2 = 0,967$	-7,768	-8,202	-8,771	-9,260	20,585	0,095
<b>Modification NaOH</b>	$y = -4,297x + 18,55$ $R^2 = 0,994$	-10,24	-11,02	-12,00	-12,61	35,725	0,154
<b>Modification H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	$y = -5,521x + 22,65$ $R^2 = 0,999$	-10,161	-11,204	-12,421	-13,129	45,90	0,188
<b>Modification micro-onde</b>	$y = -3,820x + 18,40$ $R^2 = 0,993$	-13,827	-14,669	-15,568	-16,228	31,76	0,153

**Tableau 22** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des C.A.C Merck non modifié et modifiés ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).

Adsorbants (Readel)	Equation	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K $^\circ$ )
		T=298K	T=303K	T=310K	T=313K		
<b>Etat non modifié</b>	$y = -3,050x + 13,49$ $R^2 = 0,875$	-8,180	-8,573	-9,171	-10,007	25,358	0,112
<b>Modification NaOH</b>	$y = -3,447x + 16,01$ $R^2 = 0,962$	-11,05	-11,65	-12,44	-13,14	28,66	0,133
<b>Modification H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	$y = -5,180x + 21,76$ $R^2 = 0,939$	-10,835	-11,843	-12,614	-13,887	43,07	0,18
<b>Modification micro-onde</b>	$y = -3,928x + 18,89$ $R^2 = 0,973$	-14,152	-15,020	-15,831	-16,672	16,69	0,157

Nous avons dans les tableaux 21 et 22 des résultats, dont l'enthalpie et l'entropie ont des valeurs positives, cela nous informe que l'adsorption est endothermique pour toutes les modifications appliquées. D'autre part, Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les divers adsorbants, se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

Les valeurs des enthalpies obtenues confirment bien que les interactions adsorbant/adsorbat sont de nature physique pour tous les charbons étudiés et donc l'adsorption est physique ( $\Delta H < 50\text{KJ/mol}$ )

**IV.6.5. Isothermes d'adsorption**

L'intérêt principal de la modélisation mathématique des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir un coefficient de référence, indicateur, et caractéristique du processus d'adsorption, qui est généralement comparés aux valeurs obtenues pour différents systèmes adsorbat/adsorbant.

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 ml des solutions filles connues de concentration qui varient entre 50 à 1300 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis centrifugé et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbé (x/m) qui est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq}) / m \cdot 1000] \cdot V$$

Ou  $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

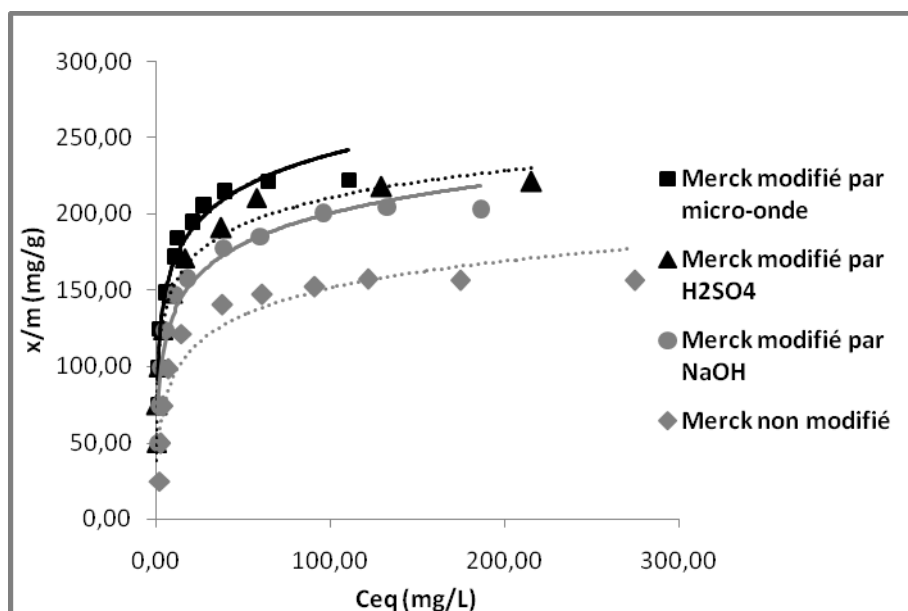
$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

V: volume d'adsorbant (ml)

m: masse de l'adsorbant (g)

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 31 et 32 (annexe) et représentés graphiquement dans les figures 41 à 46.

**IV.7.6.a. Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck :**



**Figure 41:** Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Merck non modifié et modifié.

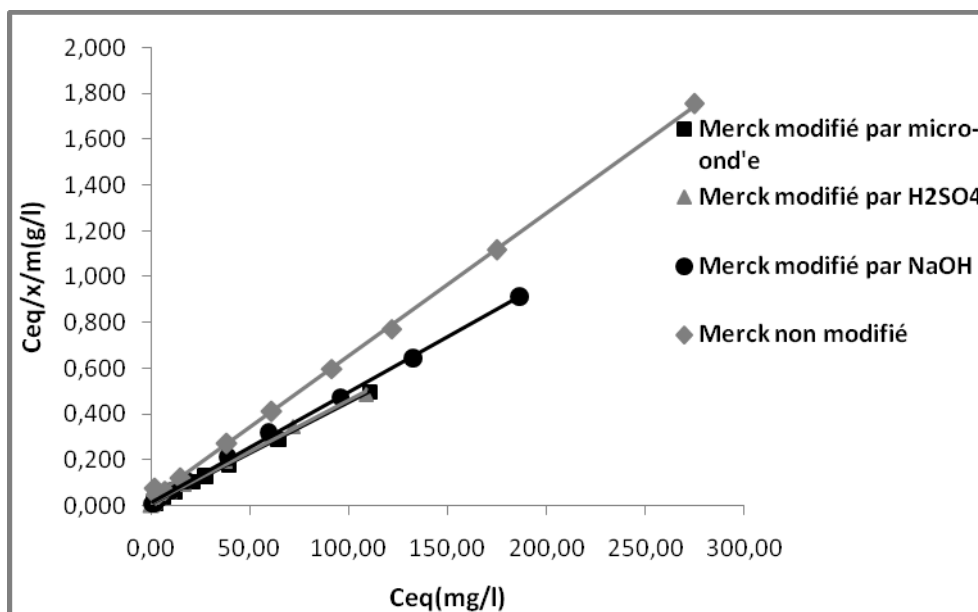


Figure 42: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption 4-Hydroxyacétanilide sur charbon actif commercial de Merck non modifié et modifié

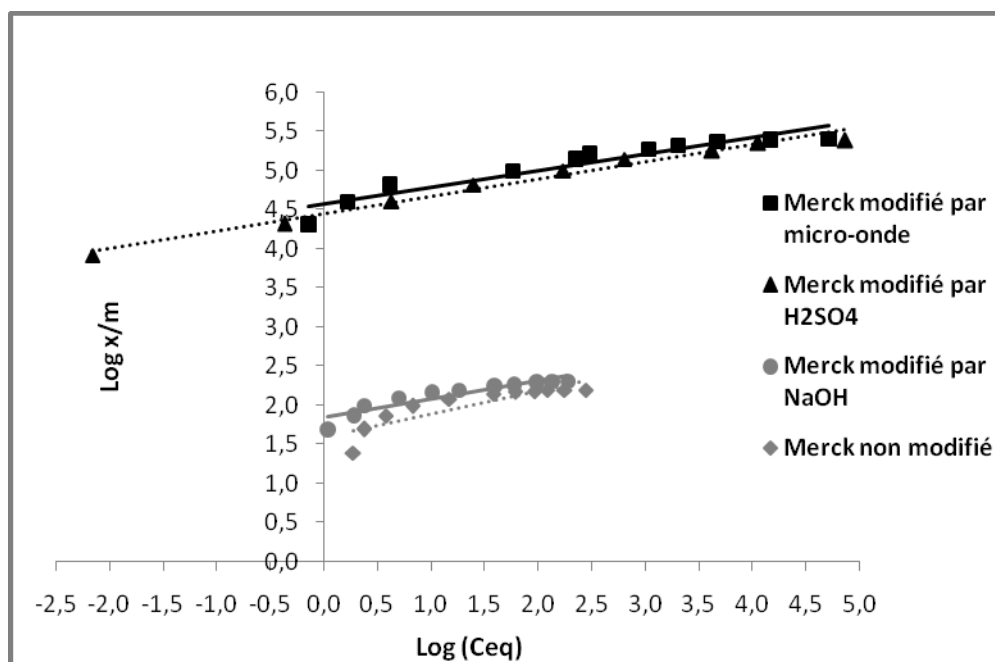


Figure 43: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif de Merck modifié et non modifié.

La figure 41 nous montre que :

- la capacité d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par le charbon actif de Merck modifié et non modifié augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche.

La linéarité des droites de la figure 42 avec un coefficient de régression  $R^2 > 0.99$  montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption  $b$  ainsi que la constante  $K$  pour les divers adsorbants étudiés.

**Tableau 23 :** Equations et constante de Freundlich pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide

Merck	Equation de Freundlich	n	K	$R^2$
Etat non modifié	$y = 0,294x + 1,599$	3.40	8.40	0,788
Modification NaOH	$y = 0,236x + 1,846$	4,61	8,117	0,864
Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y = 0,220x + 4,444$	4,545	5,556	0,981
Modification micro-onde	$y = 0,211x + 4,577$	4,74	5,423	0,901

**Tableau 24:** Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide

Merck	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	$R^2$
Etat non modifié	$y = 0,006x + 0,033$	166.7	0.14	0,999
Modification NaOH	$y = 0,004x + 0,020$	250	0,24	0,999
Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y = 0,004x + 0,013$	250	0,001	0,998
Modification micro-onde	$y = 0,004x + 0,010$	250	0,002	0,999

Le tableau 24 montre les valeurs de la capacité d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide obtenu pour les divers adsorbants étudiés. Une valeur de 250mg du 4-Hydroxyacétanilide

par gramme d'adsorbant a été obtenue pour la modification par micro-onde, la modification par l'hydroxyde de sodium et la modification par l'acide sulfurique se traduisant par la création de sites supplémentaires expliquant cette amélioration. Comparativement au charbon actif commercial Merck non modifié qui a donné une capacité d'adsorption de 166,7 mg/g, Merck modifié est très performant.

IV.6.5.b. Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par C.A.C Readel :

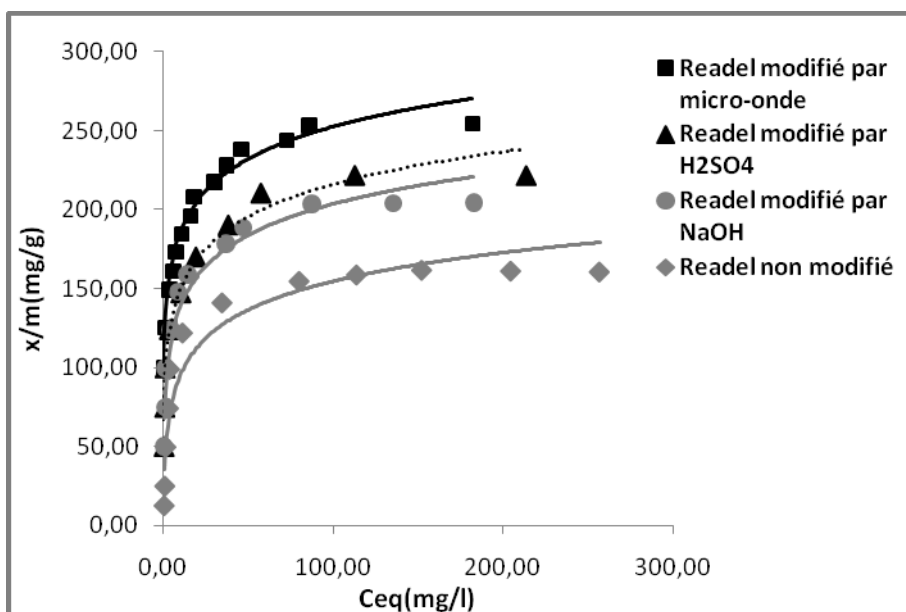


Figure 44: Isotherme d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif Readel.

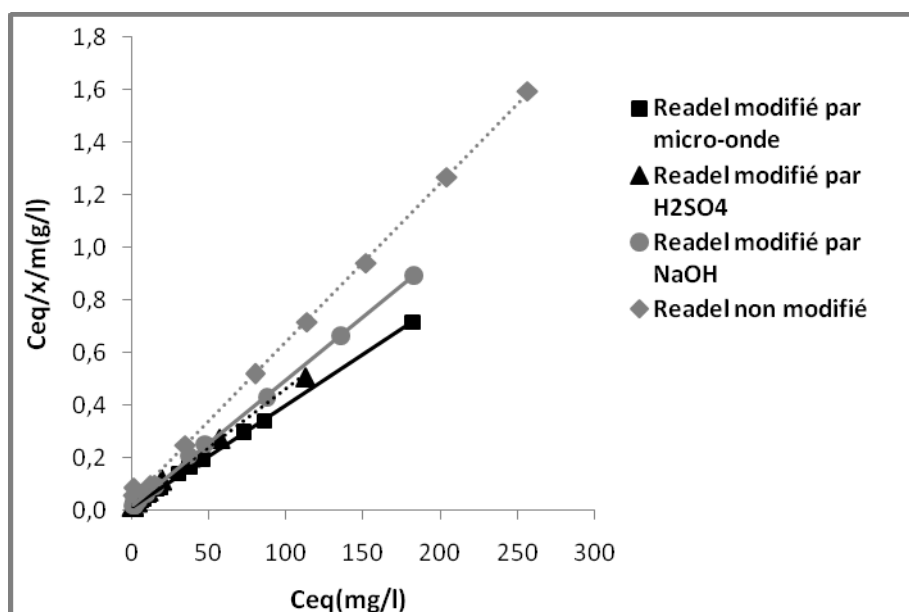


Figure 45: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif Readel

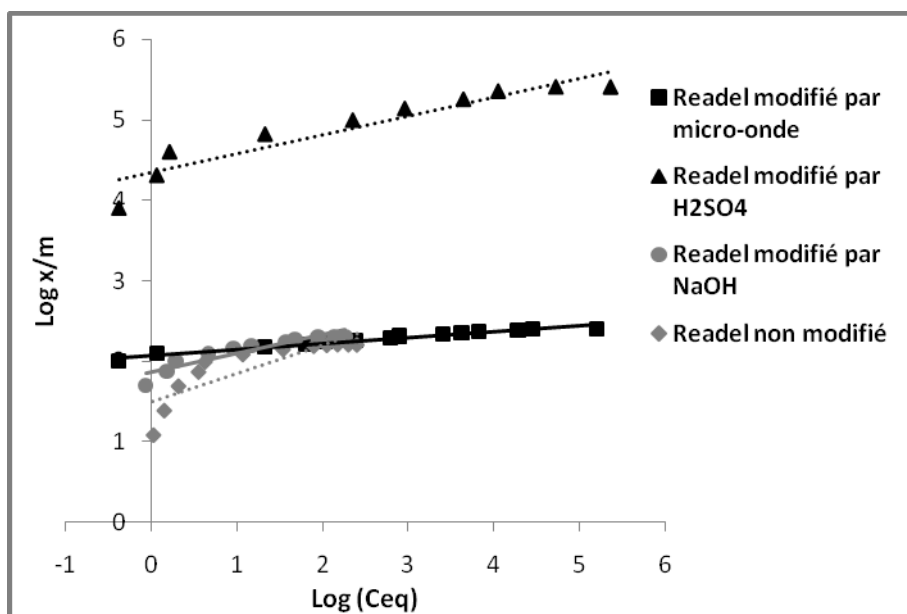


Figure 46: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur le charbon actif Readel.

Tableau 25: Constantes de Freundlich pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide

Readel	Equation de Freundlich	n	K	R <sup>2</sup>
Etat non modifié	$y = 0,350x + 1,498$	2,857	8,502	0,730
Modification NaOH	$y = 0,230x + 1,867$	4,35	8,134	0,865
Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y = 0,233x + 4,350$	4,292	5,65	0,887
Modification micro-onde	$y = 0,074x + 2,075$	13.51	7,925	0,961

**Tableau 26:** équations Constantes de Langmuir pour l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide

Readel	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R <sup>2</sup>
Etat non modifié	$y = 0,006x + 0,036$	166,7	0,167	0,999
Modification NaOH	$y = 0,004x + 0,017$	250	0,24	0,999
Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$y = 0,004x + 0,017$	250	0,001	0,997
Modification micro-onde	$y = 0,003x + 0,014$	333,33	0,001	0,999

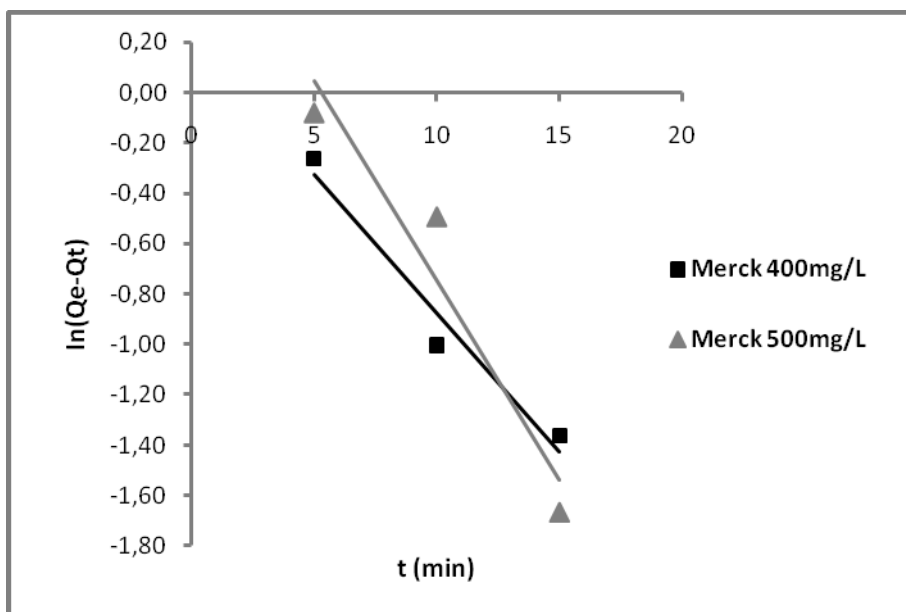
Le tableau 26 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes de Langmuir. Les coefficients de corrélation pour les quartes droites obtenues sont de 0.99, indiquant que tous ces systèmes sont bien décrits par le modèle de Langmuir.

La modification par micro-onde imposée au charbon actif Readel augmente d'une manière considérable ses propriétés adsorbantes, la valeur est 333mg/g, concernant le charbon actif Readel modifié par l'hydroxyde de sodium et l'acide sulfurique, La capacité d'adsorption a atteinte 250mg/g. Comparativement au charbon actif commercial Readel non modifié qui a une capacité de 166.7mg/g, le charbon Readel modifié par différentes méthodes est très performant. Ces systèmes ne suivent pas le modèle de Freundlich.

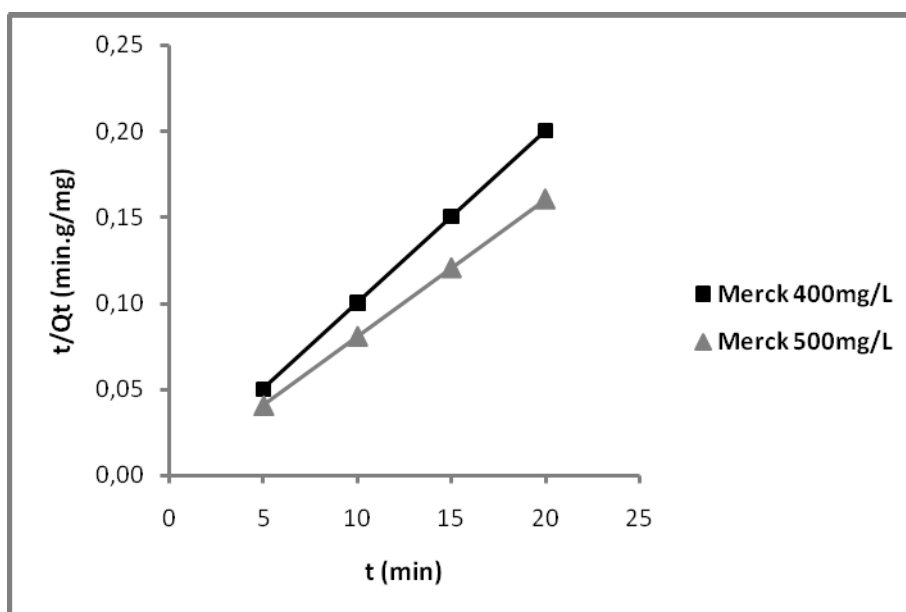
#### IV.7.6. Cinétique d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide, en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour chaque charbon étudié.

L'étude de La cinétique d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide sur les charbons actifs modifiés et non modifiés a été suivie en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intra particulaire. Nous citons les modèles cinétiques étudiés pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par les charbons actifs Merck et Readel modifiés par micro-onde, les résultats sont regroupés dans les tableaux 27 et 28 et représentées sur les figures allant de 47 à 52. Les résultats cinétiques de tous les adsorbants étudiés, sont regroupés sous forme tabulaire dans l'annexe.



**Figure 47.** Courbe cinétique pseudo-premier ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par le charbon actif de Merck modifié par micro-onde.



**Figure 48.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par le charbon actif de Merck modifié par micro-onde.

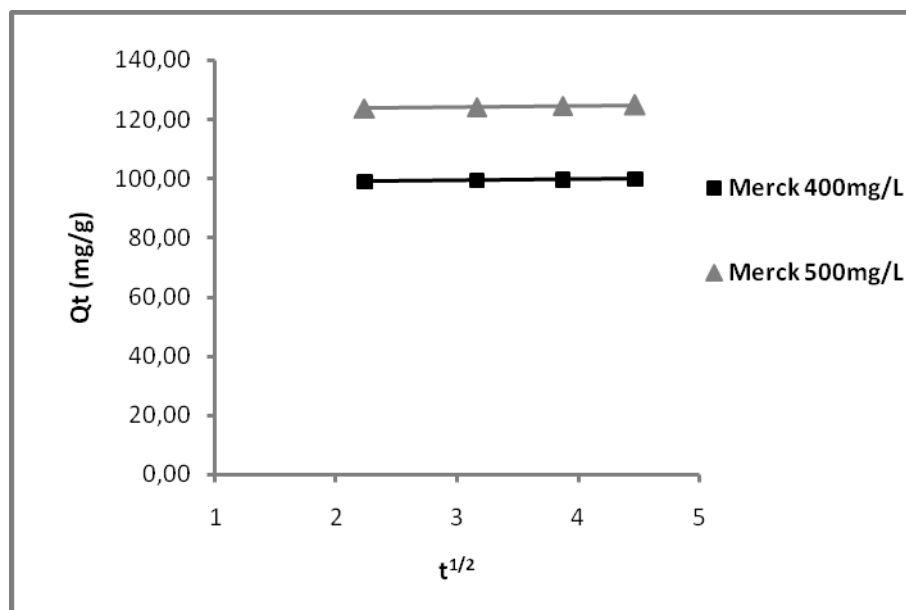
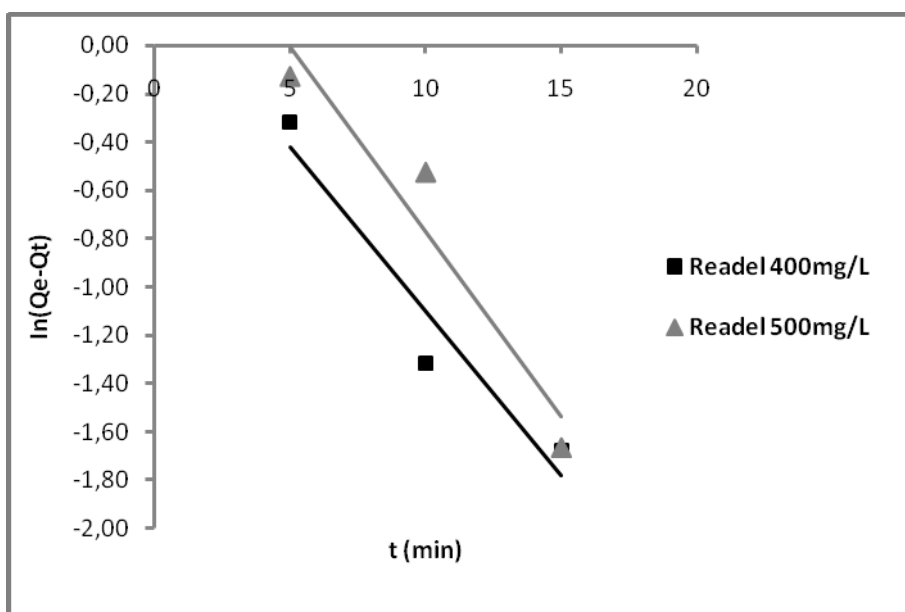


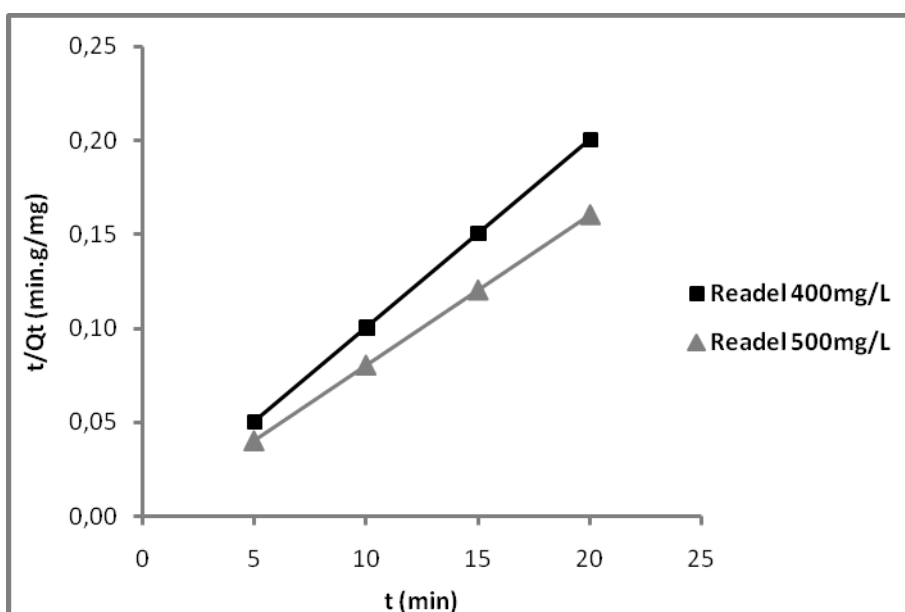
Figure 49. Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par le charbon actif de Merck modifié par micro-onde.

Tableau 27. Résultats cinétiques d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Merck modifié par micro-onde.

Merck		Modification micro-onde	
Co (mg/L)		400	500
q <sub>exp</sub> (mg/g)		99,83	124,72
Pseudo 1 <sup>ier</sup> ordre	qe (calc) (mg/g)	1,249	2,309
	K <sub>1</sub>	0,109	0,158
	R <sup>2</sup>	0,96	0,92
Pseudo 2 <sup>ième</sup> ordre	qe (calc) (mg/g)	100	125
	K <sub>2</sub> (g/mg*min)	0,100	0,064
	h (mg/g*min)	1000	1000
	R <sup>2</sup>	1	1
Diffusion intra particulaire	K <sub>init</sub> (mg/g*min <sup>1/2</sup> )	0,326	0,427
	C	98,35	122,8
	R <sup>2</sup>	0,97	0,98



**Figure 50.** Courbe cinétique pseudo-premier ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde.



**Figure 51.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde.

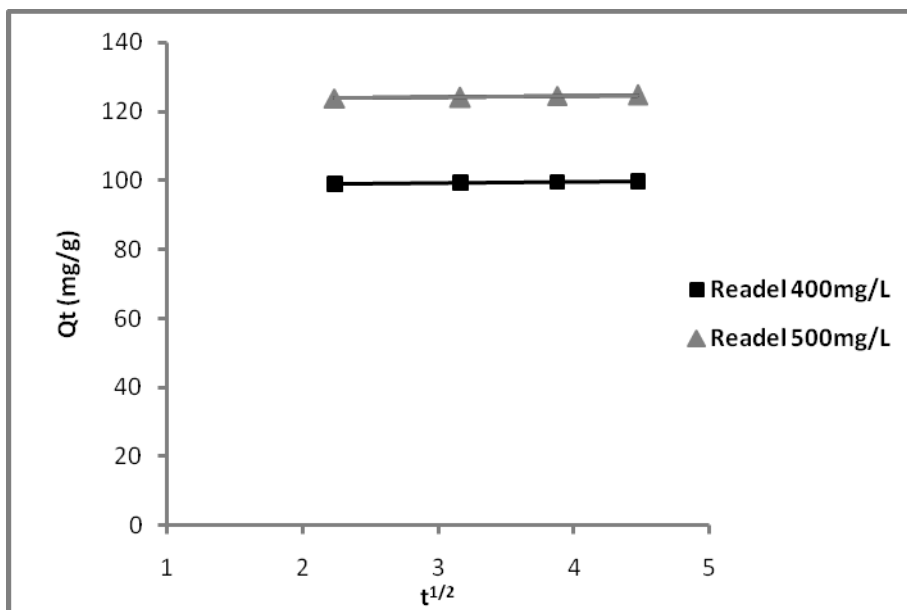


Figure 52. Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde.

Tableau 28. Résultats cinétiques d'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par charbon actif Readel modifié par micro-onde.

Readel		Modification micro-onde	
Co (mg/L)		400	500
q <sub>exp</sub> (mg/g)		99.78	124,73
Pseudo 1 <sup>ier</sup> ordre	q <sub>e</sub> (calc) (mg/g)	1,292	2,140
	K <sub>1</sub>	0,135	0,153
	R <sup>2</sup>	0,93	0,92
Pseudo 2 <sup>ième</sup> ordre	q <sub>e</sub> (calc) (mg/g)	100	125
	K <sub>2</sub> (g/mg*min)	0,10	0,064
	h (mg/g*min)	1000	1000
	R <sup>2</sup>	1	1
Diffusion intra particulaire	K <sub>init</sub> (mg/g*min <sup>1/2</sup> )	0,311	0,408
	C	98,41	122,9
	R <sup>2</sup>	0,93	0,98

D'après ces résultats on remarque que l'application du modèle de pseudo premier ordre pour l'adsorption de 4-Hydroxyacétanilide donne des coefficients de détermination ( $R^2$ ) bas et les quantités fixées par gramme de charbon à l'équilibre ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement. Donc l'adsorption du 4-Hydroxyacétanilide par les divers adsorbants étudiés n'est pas un processus de pseudo premier ordre ; par contre les coefficients de détermination ( $R^2$ ) du pseudo second ordre sont élevés et varient de 0,99 à 1, les quantités adsorbées sont presque égales à celle trouvées à l'équilibre. On peut conclure que ces adsorbants suivent bien le modèle du pseudo second ordre.

Pour le troisième modèle appliqué le taux de diffusion d'intra particule, présente trois étapes, la première étape attribuée à la diffusion rapide de l'adsorbant par la solution sur la surface externe de l'adsorbant et la deuxième décrit l'étape progressive d'adsorption, où la vitesse de diffusion d'intra particule est lente [52]. Cette étape suivie d'un plateau (3) est attribuée à l'étape finale d'équilibre. Les paramètres  $K_{int}$  et  $C$  sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre  $C$  est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. On remarque pour l'ensemble des cas étudiés, la valeur de  $K_{int}$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, ainsi que la valeur de  $C$ , cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

## CONCLUSIONS

Les recherches constantes menées pour développer un « antidote idéal » utilisable lors de l'intoxication aiguë confirment l'intérêt de monde médical pour « l'archétype » qui est le surdosage.

En dépit de la revue bibliographique menée, les données nous ont permis d'avoir une idée sur les adsorbants et le 4-hydroxyacétanilide étudiés, ainsi que les techniques d'adsorption. Nous avons entamé notre partie expérimentale par la modification chimique et thermique de nos charbons. Le principe était d'appliquer un traitement chimique de surface, qui favorise les affinités entre les charbons actifs commerciaux Merck et Readel, et le 4-Hydroxyacétanilide en utilisant divers agents modifiants à savoir l'hydroxyde de sodium 3M à une température de 100°C et l'acide sulfurique à 200%, Aussi en utilisant la méthode de micro-onde Dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption et d'augmenter la performance de nos charbons utilisés.

Trois parties composent l'approche expérimentale. Le premier est axé sur les méthodes de modification appliquées. Le deuxième sur différentes méthodes de caractérisations de la surface des différents charbons actifs modifiés et non modifiés, la première méthode est la détermination de la valeur de l'indice d'iode, qui est un paramètre très important pour la caractérisation d'un charbon actif déterminant ainsi la microporosité. La valeur maximale obtenue est celle des charbons modifiés par micro-onde qui est de 1150.61 mg/g pour le C.A.C Readel et de 1075.85 mg/l pour le C.A.C Merck. La deuxième méthode de caractérisation est la détermination de l'indice de bleu de Méthylène qui définit les mésopores existant sur la surface du charbon. Les résultats montrent que les charbons actifs modifiés par micro-onde ont une mésoporosité plus importante par rapport aux autres charbons actifs modifiés et par rapport au non modifiés et qui est de 299.37 m<sup>2</sup>/g pour Readel et de 299.22 m<sup>2</sup>/g pour Merck.

Comparativement aux charbons actifs commerciaux Merck et Readel non modifiés la performance des charbons actifs modifiés par différentes méthodes est supérieure avec une valeur de capacité d'adsorption maximale remarquable pour les C.A.C Merck et Readel modifiés par micro-onde qui est respectivement de 250mg/g et 333.33mg/g

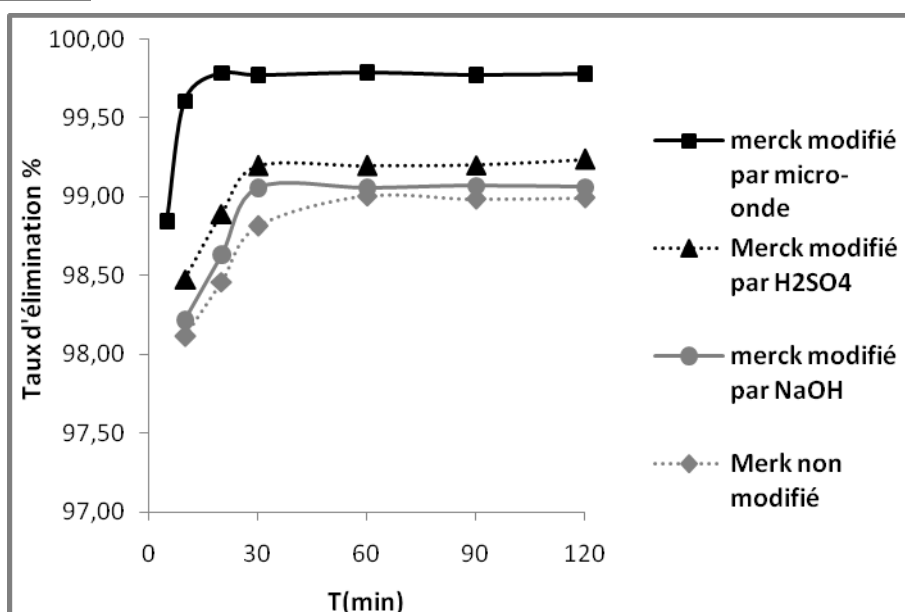
L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du paracétamol sur les différents adsorbants, se fait avec des réactions spontanées et favorable ( $\Delta G < 0$ ). Les valeurs positives de  $\Delta H$  montrent que les réactions sont endothermiques. Les valeurs de l'enthalpie ( $\Delta H < 50$ ) indiquent bien que le phénomène d'adsorption est physique. Les isothermes d'adsorption du 4-hydroxyacétanilide pour tous les adsorbants présentent une allure classique de type I, et les résultats de modélisation obéissent parfaitement au modèle de Langmuir et non pas de Freundlich. L'adsorption semble être de type mono moléculaire et donc la surface du charbon actif est saturée lors du remplissage de la monocouche.

L'étude cinétique a montré que les réactions d'adsorption du 4-hydroxyacétanilide sont de pseudo deuxième ordre, et l'existence d'une étape limitante de diffusion intraparticulaire.

Finalement, nos charbons actifs commerciaux modifiés par différentes méthodes présentent des capacités considérables d'élimination de forte dose de 4-hydroxyacétanilide et probablement peuvent être testés avec succès in vitro.

**Tableau 29.** Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du paracétamol par le C.A.C Merck non modifié et les C.A.C modifiés ( $C_0 = 500\text{mg/L}$ ).

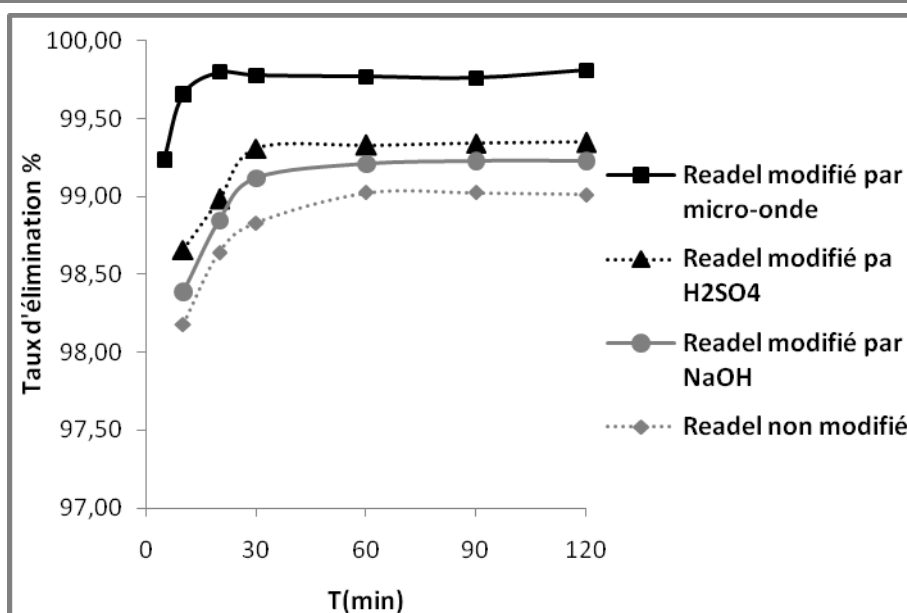
Temps (mn)	5	10	20	30	60	90	120
<b>Etat non modifié</b>							
Abs	/	0,492	0,402	0,31	0,26	0,265	0,263
Céq (mg/L)	/	9,43	7,70	5,94	4,98	5,08	5,04
(Co-Céq)/Co (%)	/	98,11	98,46	98,81	99,00	98,98	98,99
<b>Modification par le NaOH</b>							
Abs	/	0,465	0,356	0,246	0,246	0,243	0,245
Céq (mg/L)	/	8,908	6,820	4,713	4,713	4,655	4,693
(Co-Céq)/Co (%)	/	98,218	98,636	99,057	99,057	99,069	99,061
<b>Modification par le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>							
Abs	/	0,398	0,289	0,21	0,21	0,209	0,199
Céq (mg/L)	/	7,62	5,54	4,02	4,02	4,00	3,81
(Co-Céq)/Co (%)	/	98,48	98,89	99,20	99,20	99,20	99,24
<b>Modification par micro-onde</b>							
Abs	0,301	0,102	0,056	0,059	0,055	0,059	0,057
Céq (mg/L)	5,77	1,95	1,07	1,13	1,05	1,13	1,09
(Co-Céq)/Co (%)	98,85	99,61	99,79	99,77	99,79	99,77	99,78



**Figure 53.** Taux d'élimination du paracétamol en fonction du temps de C.A.C Merck non modifié et les C.A.C modifiés ( $C_0 = 500\text{mg/L}$ ).

**Tableau 30.** Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du paracétamol par le C.A.C Readel non modifié et les C.A.C modifiés ( $C_0= 500\text{mg/L}$ ).

Temps (mn)	5	10	20	30	60	90	120
<b>Etat non modifié</b>							
Abs		0,475	0,354	0,305	0,254	0,254	0,258
Céq (mg/L)		9,10	6,78	5,84	4,87	4,87	4,94
(Co-Céq)/Co (%)		98,18	98,64	98,83	99,03	99,03	99,01
<b>Modification par le NaOH</b>							
Abs		0,42	0,301	0,23	0,206	0,201	0,201
Céq (mg/L)		8,046	5,766	4,406	3,946	3,851	3,851
(Co-Céq)/Co (%)		98,391	98,847	99,119	99,211	99,230	99,230
<b>Modification par le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>							
Abs		0,35	0,265	0,18	0,175	0,172	0,17
Céq (mg/L)		6,70	5,08	3,45	3,35	3,30	3,26
(Co-Céq)/Co (%)		98,66	98,98	99,31	99,33	99,34	99,35
<b>Modification par micro-onde</b>							
Abs	0,199	0,089	0,052	0,058	0,06	0,062	0,049
Céq (mg/L)	3,81	1,70	1,00	1,11	1,15	1,19	0,94
(Co-Céq)/Co (%)	99,24	99,66	99,80	99,78	99,77	99,76	99,81



**Figure 54.** Taux d'élimination du paracétamol en fonction du temps de C.A.C Readel non modifié et les C.A.C modifiés ( $C_0= 500\text{mg/L}$ ).

**Tableau 31.** Résultats des isothermes d'adsorption du **Paracétamol** par le C.A.C Merck.

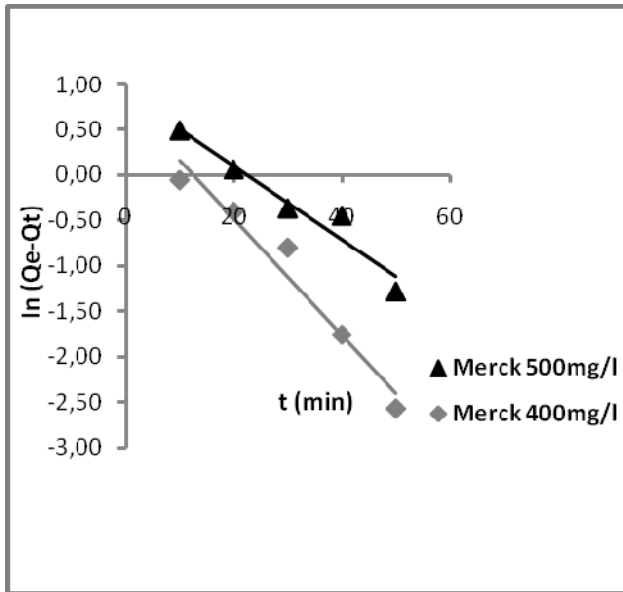
Etat non modifié			Modification NaOH			Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Modification micro-onde		
C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
50	1.85	24.53	200	1.07	49.73	200	0.11	49.97	300	0.86	74.78
100	2.36	49.40	300	1.87	74.53	300	0.69	74.83	400	1.25	99.69
200	2.36	49.40	400	2.35	99.41	400	1.88	99.53	500	1.84	124.54
300	3.76	74.05	500	4.94	123.76	500	4.02	123.99	600	5.80	148.55
400	6.74	98.31	600	10.07	147.48	600	9.31	147.67	700	10.46	172.39
500	14.73	121.31	650	17.91	158.02	700	16.40	170.90	750	11.93	184.52
600	38.06	140.48	750	38.50	177.87	800	37.36	190.66	800	20.69	194.83
650	60.79	147.30	800	59.38	185.15	900	57.47	210.63	850	27.20	205.70
700	91.28	152.17	900	95.78	201.05	1000	129.31	217.67	900	39.08	215.23
750	121.59	157.10	950	132.18	204.45	1100	215.52	221.12	950	64.37	221.41
800	174.71	156.32	1000	186.30	203.42	-	-	-	1000	110.73	222.32
900	247.62	156.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tableau 32.** Résultats des isothermes d'adsorption du **paracétamol** par le C.A.C.  
Readel

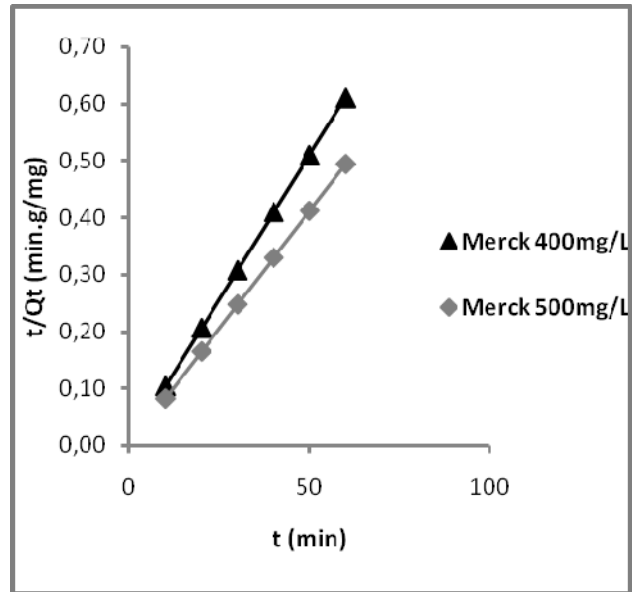
Etat non modifié			Modification NaOH			Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Modification micro-onde		
C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>éq</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
50	1.06	12.23	200	0.87	49.78	200	0.69	49.83	400	0.69	99.83
100	1.42	24.64	300	1.51	74.62	300	1.07	74.73	500	1.07	124.73
200	2.08	49.47	400	1.932	99.51	400	1.25	99.69	600	3.79	149.05
300	3.58	74.10	500	4.67	123.83	500	3.79	124.05	650	6.15	160.96
400	4.26	98.93	600	9.09	147.72	600	10.54	147.37	700	7.68	173.08
500	11.83	122.04	650	14.77	158.80	700	19.35	170.16	750	11.00	184.75
600	35.03	141.24	750	37.12	178.22	800	38.31	190.42	800	16.36	195.91
700	80.30	154.92	800	47.34	188.16	900	57.47	210.63	850	18.20	207.95
750	114.01	158.99	900	87.59	203.10	1000	112.55	221.86	900	30.27	217.43
800	152.27	161.93	950	135.41	203.64	1100	213.12	221.72	950	37.55	228.11
850	204.54	161.36	1000	182.76	204.30	-	-	-	1000	45.98	238.51
900	256.62	160.84	-	-	-	-	-	-	1050	72.80	244.30
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1100	86.21	253.45
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1200	181.99	254.50

**.Tableau 33:** Cinétique d'adsorption du **paracétamol** par le C.A.C. Merck.

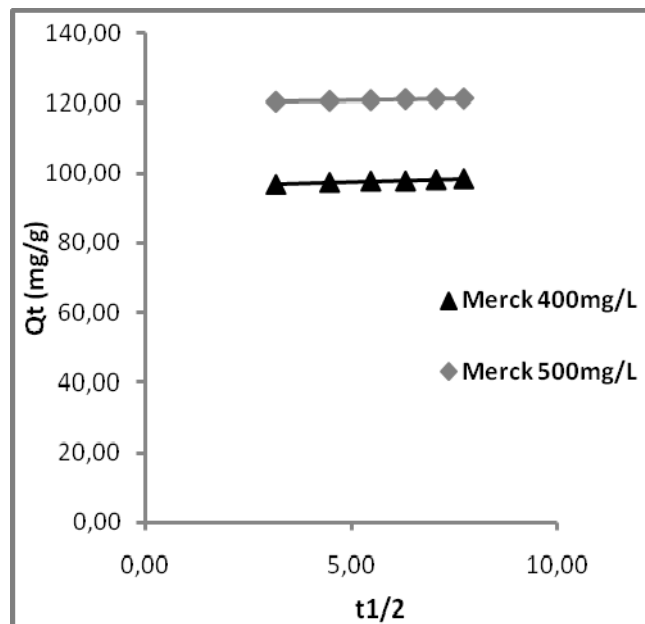
Merck		Etat brute		Modification NaOH		Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Co (mg/L)		400	500	400	500	400	500
q <sub>exp</sub> (mg/g)		98,30	121,35	99,51	123,82	99,559	124,004
Pseudo 1 <sup>ier</sup> ordre	qe (calc) (mg/g)	2,492	2,232	2,394	4,83	1,889	5,003
	K <sub>1</sub>	0,04	0,064	0,078	0,107	0,063	0,138
	R <sup>2</sup>	0,941	0,956	0,995	0,979	0,993	0,985
Pseudo 2 <sup>ième</sup> ordre	qe (calc) (mg/g)	100,00	125,00	100	125	100	125
	K <sub>2</sub> (g/mg*min)	0,05	0,06	0,1	0,06	0,1	0,064
	h (mg/g*min)	500	1000	1000	1000	1000	1000
	R <sup>2</sup>	1	1	1	1	1	1
Diffusion intraparticulaire	K <sub>init</sub> (mg/g*min <sup>1/2</sup> )	0,339	119,7	0,485	0,792	0,409	0,723
	C	95,64	119,7	96,83	119,5	97,26	120,20
	R <sup>2</sup>	0,977	0,985	0,985	0,989	0,991	0,944



**Figure 55.** Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck non modifié.



**Figure 56.** Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck non modifié.



**Figure 57.** Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck non modifié.

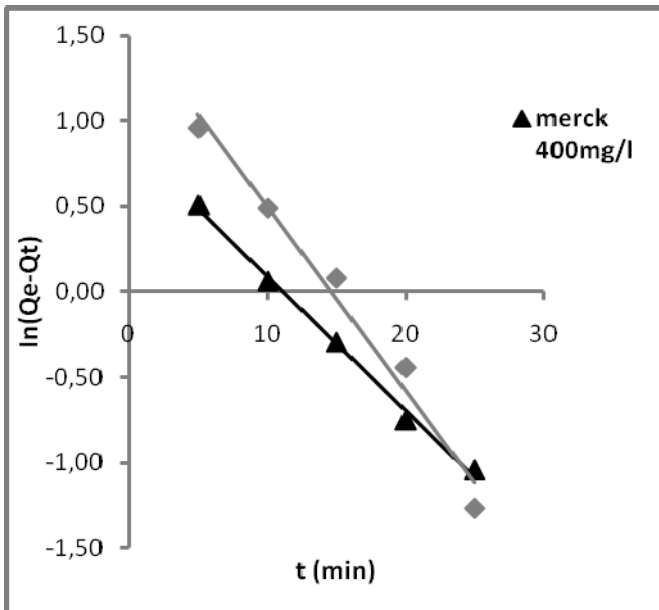


Figure 58. Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par NaOH.

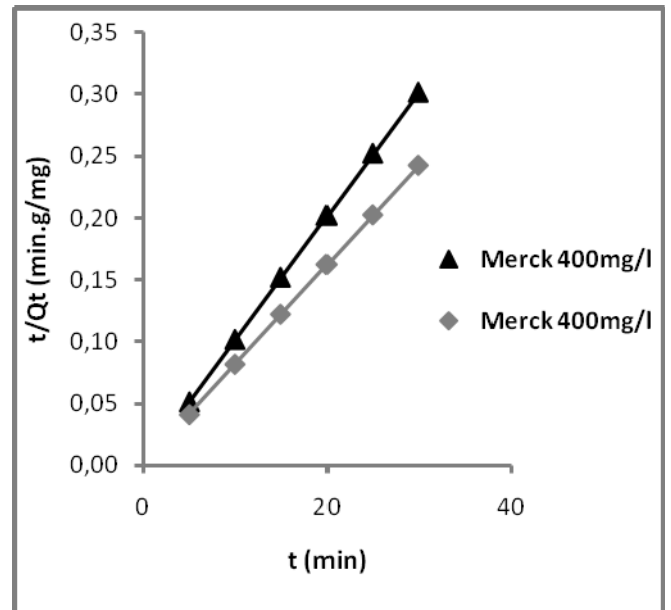


Figure 59. Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par NaOH.

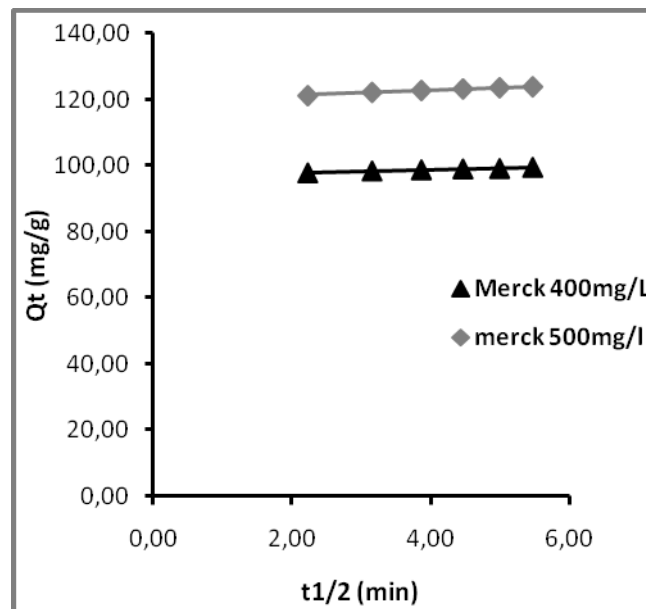


Figure 60. Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par NaOH.

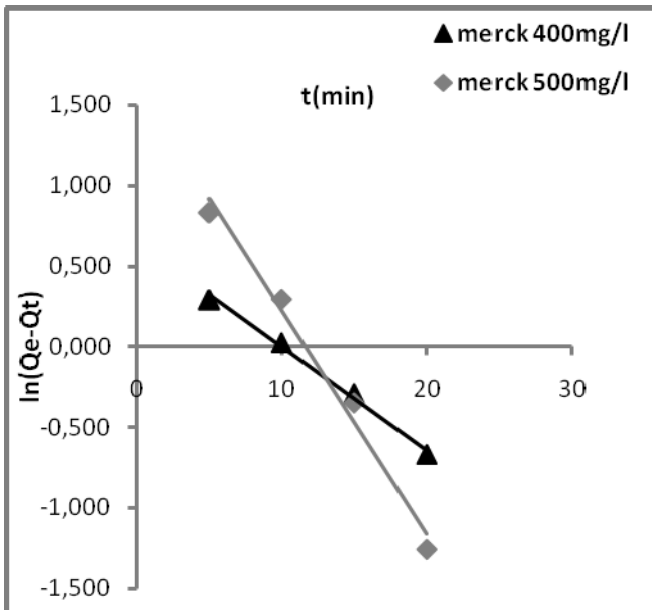


Figure 61. Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

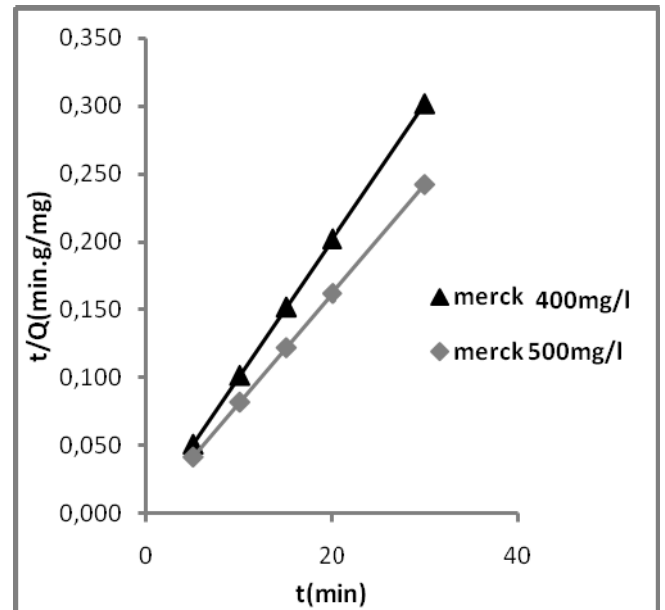


Figure 62. Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

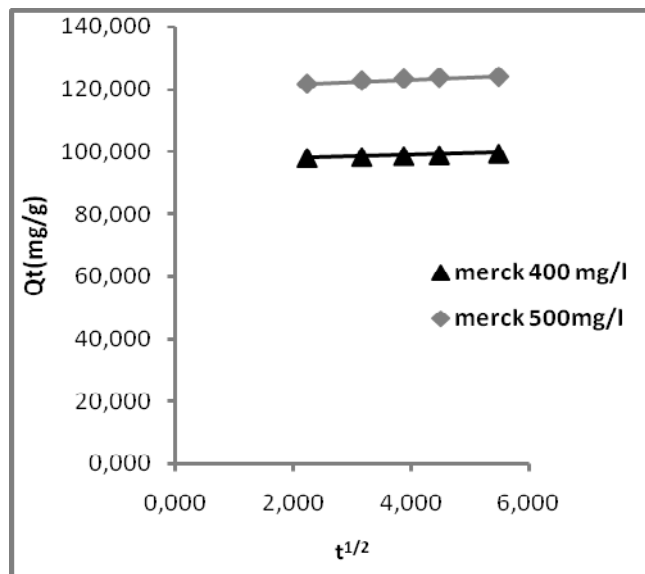


Figure 63. Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Merck modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tableau 34:** Cinétique d'adsorption du paracétamol par le C.A.C. Readel.

Readel		Etat brute		Modification NaOH		Modification H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Co (mg/L)		400	500	400	500	400	500
q <sub>exp</sub> (mg/g)		98,94	122,01	99,49	123,82	99,674	124,018
Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	q <sub>e</sub> (calc) (mg/g)	4,586	2,143	4,49	4,39	2,910	4,302
	K <sub>1</sub>	0,054	0,039	0,147	0,121	0,113	0,131
	R <sup>2</sup>	0,939	0,938	0,891	0,923	0,956	0,919
Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	q <sub>e</sub> (calc) (mg/g)	100,00	125,00	100	125	100	125
	K <sub>2</sub> (g/mg*min)	0,03	0,064	0,1	0,064	0,1	0,064
	h (mg/g*min)	250	1000	1000	1000	1000	1000
	R <sup>2</sup>	1	1	1	1	1	1
Diffusion intraparticulaire	K <sub>init</sub> (mg/g*min <sup>1/2</sup> )	0,493	0,285	0,506	120,5	0,469	0,603
	C	95,16	119,7	96,81	0,617	97,19	120,8
	R <sup>2</sup>	0,994	0,971	0,971	0,995	0,979	0,965

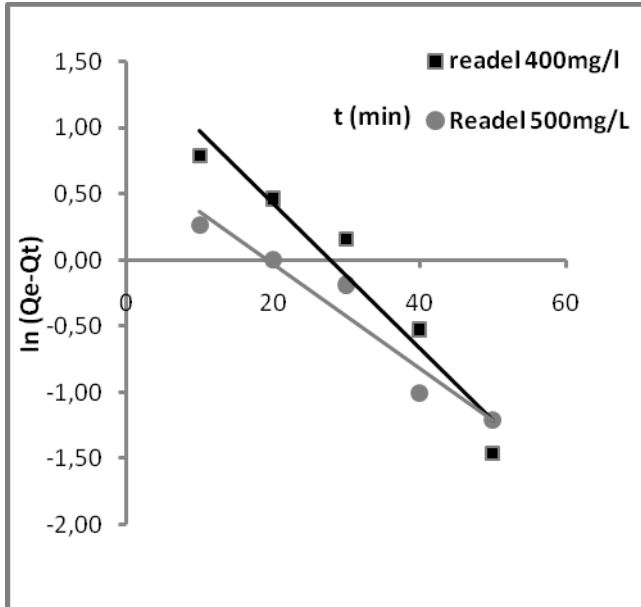


Figure 64. Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel non modifié.

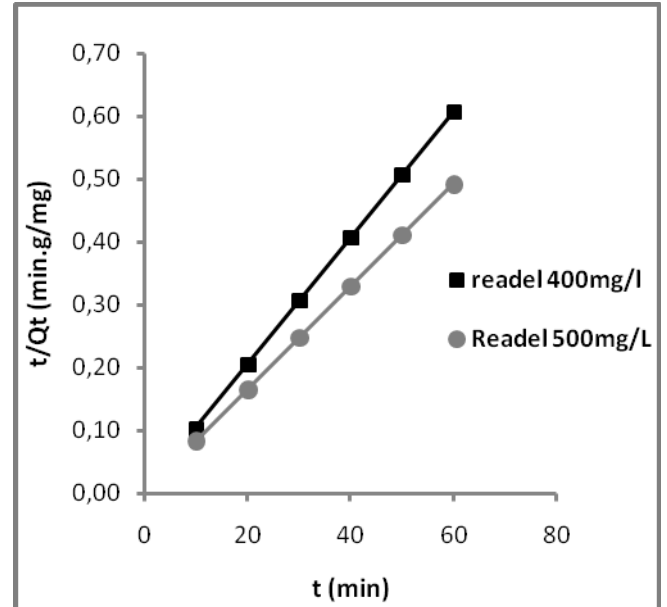


Figure 65. Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel non modifié.

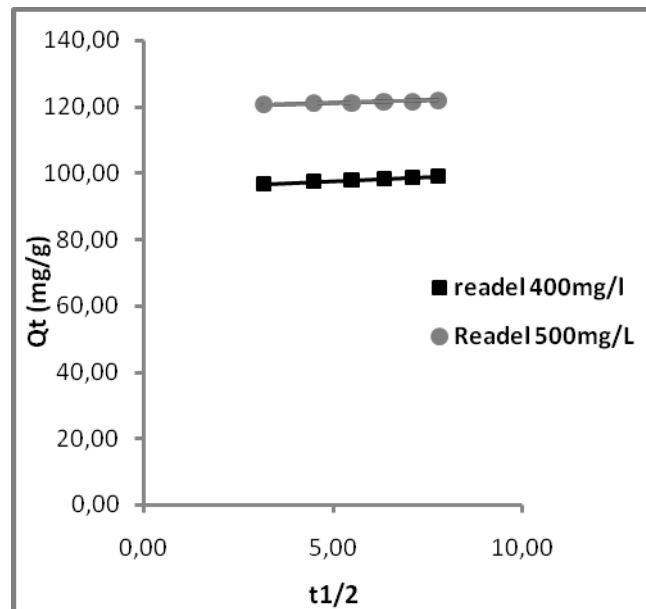


Figure 66. Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel non modifié.

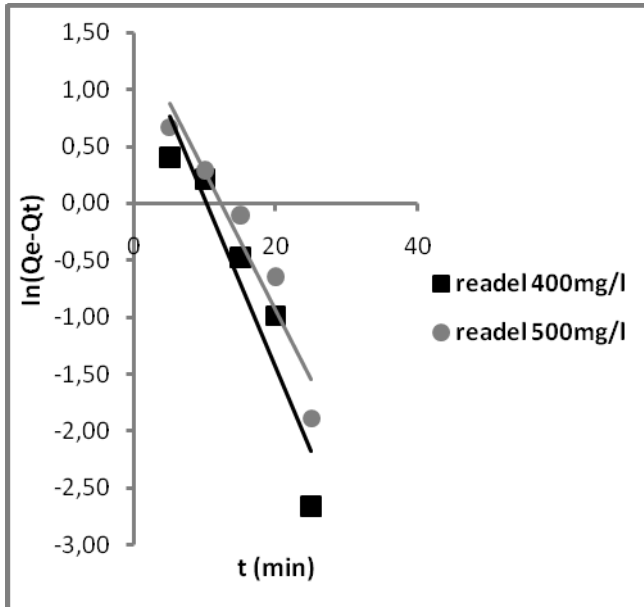


Figure 67. Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par NaOH.

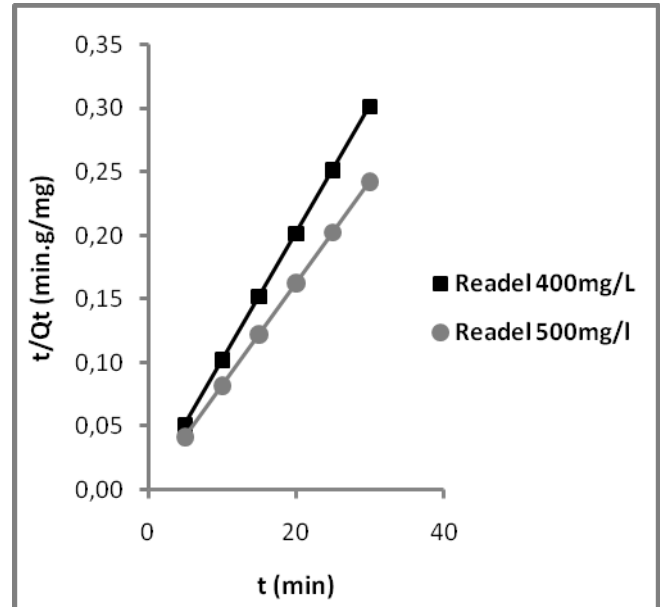


Figure 68. Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par NaOH.

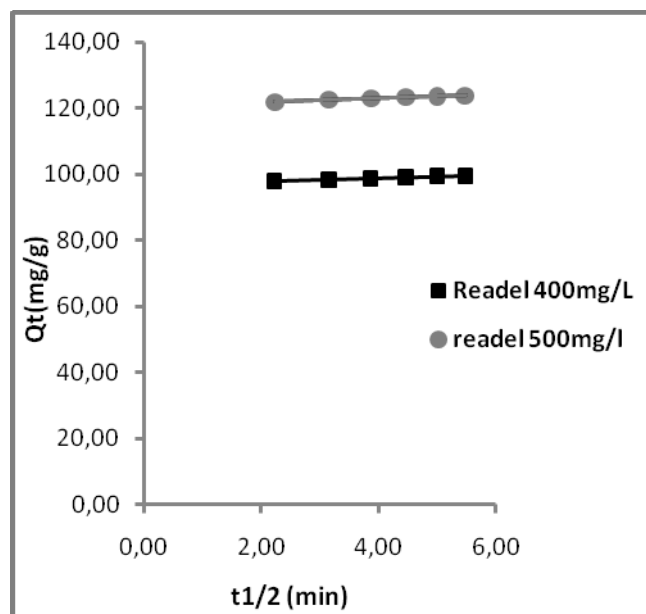


Figure 69. Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par NaOH.

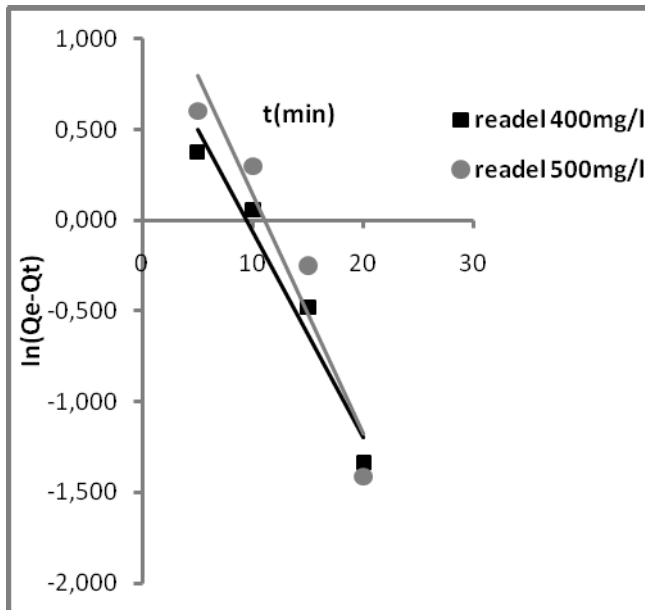


Figure 70. Courbe cinétique pseudo premier ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

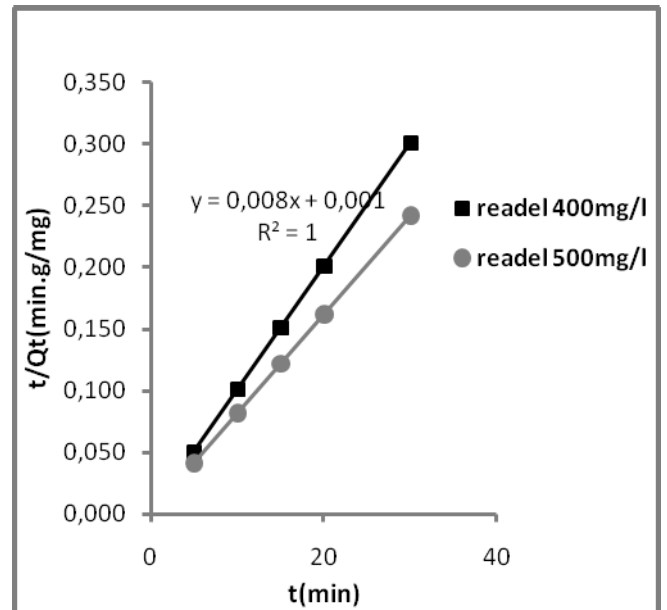


Figure 71. Courbe cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

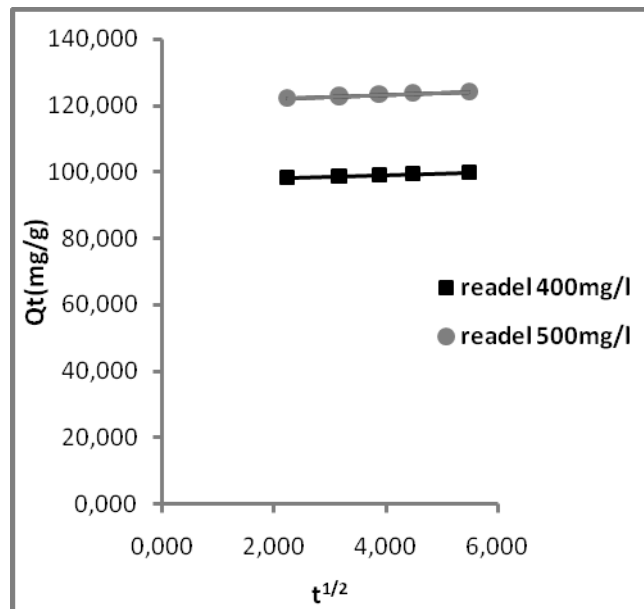


Figure 72. Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du **paracétamol** par charbon actif Readel modifié par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Références bibliographiques**

- [1]- <http://www.Lycos.fr/> -- <http://www.Centrcn-Umontral.call> dugas. Département de chimie, Université de Montréal.
- [2]- C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [3]- Opération technique- transfert de matière.
- [4]- (Bansal, 1988)
- [5]- BELAYACHI.H et BELAYACHI.A « élimination du rouge de Congo par adsorption », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem 2006.
- [6]- Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [7]- Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.
- [8]- P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.
- [9]- P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J.Am. Chem. Soc.73 (1951) 373-380.
- [10]- Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [11]- Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.
- [12]- W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).
- [13]. Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology 99 (2008) 6214–6222.
- [14]- Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [15]- Carmen Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.

- [16]- Bansal, R. C., Donnet, J. B. & Stoeckli, F. Active Carbon (Marcel Dekker, New York). (1988).
- [17]- B. Bestani, Thèse de Doctorat ES Sciences : Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique. (2005)
- [18]- Boonamnuayvitaya et coll., 2004.
- [19]- (Rio et coll., 2005).
- [20]- Colin-Cruz et coll., 2003.
- [21]- Budavari, S. Merck index. White house Station, NJ: Merck. (1996)
- [22]- Mattson, J.S. and H.B. Mark, Jr. Activated Carbon. New York: Dekker. (1971).
- [23]- Budavari, S. Merck index. White house Station, NJ: Merck. (1996).
- [24]- D, Tondeur. 2002-2004. Combustion et capture de CO<sub>2</sub>.
- [25]-Reid, M.S. 1985. Ethylene in post-harvest technology, in A. Kadar (ed.)PostharvestTechnology of Horticultural Crops. Oakland : University of California.
- [26]- Baker,F.S., Miller C.E., Repik, A.J., and Tolles, E.D. 1992. Activated Carbon. Kirk
- [27]- McCarty, L.B. 2002. Activated charcoal for pesticide deactivation Universityof Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>).
- [28]- Ashford, R.D. 1994. Ashford's Dictionary of Industrial chemicals. London. Wavelength
- [29]- Cho, E.H., and Pitt, C.H. 1983. The adsorption of Gold and Silver Cyanide from Solution by Activated Charcoal, Gold, Silver, Uranium, and Coal Geology, Mining, Extraction and the Environment, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, NY., 114-133.
- [30]- Michele Clements. F 2002. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.
- [31]- Teng, H. and Wang, S-C. 2000. Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. Carbon 38: 817-824.

- [32]- Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [33]- Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [34]- Meenakshi Goyal<sup>1</sup>, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. Journal of Carbon Science Vol. 5, pp. 170-179.
- [35]- Michele Clements. F 2002. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingeneriae, Faculty of engeneering, Rand Afrikaans University.
- [36]- H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok, Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons, Angew. Chem. Int. Ed 3 (1966) 669.
- [37] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. Fuel Processing Technology, 62 (2000) 45–52.
- [38] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [39]- Linda Zou, Gayle Morris, Daoduo Qi, Using activated carbon electrode in electrosorptive deionization of brackish water, ScienceDirect, Desalination 225 (2008) 329–340.
- [40]- R. Ribeiroveira Azzi Rios, Tailoring activated carbon by surface chemical modification with O, S and N containing molecules, des Quimica, ICEX, UFMG, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil. Mat. Res. Vol. 6 no. 2 Sao Carlos (2003).
- [41]- Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [42]- Hélène le pape, Etude des propriétés germicides des fibres de carbones actifs : application à la décontamination de l'air en cabine d'avion, université de Limoge, 2003.
- [43]- Site web consulté: [www.Chru-Lille.fr](http://www.Chru-Lille.fr)

[44] Site web: [www.biam2.org](http://www.biam2.org)

[45]- (fr) [Actualité du paracétamol](#), Évaluation et traitement de la douleur 2006, p. 639-648  
C. Remy , E. Marret, F. Bonnet Département d'anesthésie-réanimation, hôpital Tenon, 9 septembre 2006, Elsevier Masson SAS.

[46]- (en) [Paracetamol Information Centre](#) : « an independent source of information, fact, and background detail, for journalists on all aspects of the clinical and home use of paracetamol ».

[47]- Position Paper: Gastric Lavage

American Academy of Clinical Toxicology and European Association of Poisons Centres and Clinical Toxicologists, *Clinical Toxicology* Volume 42, Number 7 / 2004 pages 933 – 943 -Position Paper: Single-Dose Activated Charcoal American Academy of Clinical Toxicology and European Association of Poisons Centres and Clinical Toxicologists, *Clinical Toxicology* Volume 43, Number 2 / February-March 2005 pages 61-87

[48]- American Academy of Clinical Toxicology and European Association of Poisons Centres and Clinical Toxicologists: Position statement: Gastric lavage. *J.Toxicol Clin Toxicol* 1997,35.711-9

[49]- Sastri, M. V. C. *Indian Institut. Science Quart. J.*( 1942), 5,162.

[50]- Dai, M. J. *Colloid Interface Science* (1994), 164, 223.

[51]- Gao, S.; Tonada, S.; Abe, I.; Kitagawa, M.; Matrubara, J. *Tanso* (1994), 163, 138.

[52]- R. Ayyappan, A. Carmalin Sophia, K. Swaminathan, S. Sandhya, *Process Biochem.* 40 (2005) 1293–1299.