



Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé

Sylvain Masson

► To cite this version:

Sylvain Masson. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Autre. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAA030 . tel-01424846

HAL Id: tel-01424846

<https://theses.hal.science/tel-01424846>

Submitted on 3 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie et Science des matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sylvain MASSON

Thèse dirigée par **Laurent DUCLAUX**
et co-dirigée par **Laurence REINERT**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement**

dans l'**École Doctorale SISEO**

Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé

Thèse soutenue publiquement le **11 décembre 2015**,

devant le jury composé de :

M. Renaud DENOYEL

Directeur de Recherche, Université Aix-Marseille, CNRS, Président et Rapporteur

M. Roger GADIOU

Professeur, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Rapporteur

M^{me} Sandrine DELPEUX

Ingénieur de Recherche, Université d'Orléans, CNRS, Examinatrice

M. Sylvain GIRAUDET

Maître de conférences, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Examineur

M. Laurent DUCLAUX

Professeur, Université Savoie Mont Blanc, LCME, Directeur de thèse

M^{me} Laurence REINERT

Maître de conférences, Université Savoie Mont Blanc, LCME, Co-directeur de thèse



A mes parents

A mon frère

A Sara

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont rapporté, examiné et jugé ce manuscrit. J'exprime donc ma reconnaissance envers Monsieur Renaud Denoyel, président du jury, et Monsieur Roger Gadiou d'avoir acceptés d'être rapporteurs de ces travaux ainsi qu'à Madame Sandrine Delpoux et Monsieur Sylvain Giraudet d'avoir acceptés d'être examinateurs.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Monsieur Laurent Duclaux qui m'a accordé sa confiance pour réaliser ce travail. Merci Laurent pour votre aide, vos conseils et votre engagement dans le projet.

Je remercie également chaleureusement ma co-directrice de thèse Madame Laurence Reinert, qui a également contribué largement à ce travail et qui m'a soutenu pendant ces trois années. Merci Laurence pour ton aide, ta patience et pour ta disponibilité.

Je remercie vivement Monsieur Emmanuel Naffrechoux et Madame Micheline Draye, directeur et directrice adjointe du LCME de l'Université Savoie Mont Blanc, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Merci à l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement de ces trois années de thèse, vous m'avez permis de travailler dans des conditions optimales.

Je remercie maintenant toutes les personnes qui ont aidé à la réalisation de ce travail. Merci aux personnes du projet PARME qui ont collaboré avec nous sur ce projet. Merci à l'équipe de l'ENSCR de l'Université de Rennes, de l'ICMN de l'Université d'Orléans (merci à eux de m'avoir accueilli pour un échange dans leurs locaux), à Dacarb et à Aqualter. Merci également à Roger Gadiou et Cyril Vaultot pour leur aide précieuse et leur accueil dans leur laboratoire à l'IS2M. Merci au personnel de l'IUT Chambéry et des TP de chimie de m'avoir prêté leurs machines et leur matériel pour mes expériences, merci beaucoup Vincent Waton et Corine Bas, ainsi que Céline, Sophie et Nicolas. Merci Michel pour ton temps passé à modéliser les cinétiques et à débogger le programme. Un grand merci également à l'ensemble de mes collègues de laboratoire pour ces trois belles années passées dans vos locaux, merci à notre indispensable secrétaire Anne, à tous les permanents et tous les personnels. Merci aux ATER et doctorants qui m'ont fait passer du bon temps au LCME. Merci donc aux « anciens » : Manuel, Marion, Hanen, Julie, Benjamin, Yann. Merci aux actuels ATER/doctorants et courage à eux : Sophie, Hanane, Ameer, Aude, Johanna, Florie et Imad ! Merci à JC et Philippe pour leur aide technique et leur bonne humeur. Merci aux stagiaires qui m'ont beaucoup apporté, Emile que je n'ai pas connu mais qui a contribué à ce travail, Yannick qui a tout donné sous la chaleur de l'été, Oumaïma, Ghaya, Roman, Caroline.

Merci à mes amis Farid, Abdelhadi et Adam, entre autres, qui sont des exemples de foi et de cohérence. Merci à Elie, Thibaut et Damien pour ces moments passés sur les skis. Merci à tous mes autres amis que je n'ai pas pu citer.

Enfin j'adresse ma profonde gratitude à ma famille, qui m'a soutenu et encouragé pendant toutes ces années, ainsi qu'à ma femme, Sara, qui m'impressionne et m'apporte tant !

Sommaire

Introduction.....	1
 CHAPITRE A : ETAT DE L'ART	4
1) Problématique des micropolluants	4
a) Les micropolluants dans l'eau	4
b) Méthodes d'élimination des micropolluants	7
2) Les carbones activés.....	8
a) Préparation et origine	8
b) Les différents types de carbones activés.....	8
c) Les propriétés texturales des carbones activés	9
d) La chimie de surface des carbones activés.....	10
3) Cinétiques et isothermes d'adsorption	11
a) Cinétiques d'adsorption	11
i) Modèles d'adsorption réactionnels	11
ii) Modèles d'adsorption diffusionnels.....	12
b) Isothermes d'adsorption	14
i) Modèles utilisés.....	14
ii) La classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	15
iii) Effet des paramètres physico-chimiques sur l'équilibre d'adsorption	16
4) Interactions adsorbat-adsorbant.....	18
a) Interactions électrostatiques	19
b) Liaisons hydrogènes	19
c) Interactions de Van der Waals	19
i) Interactions de Keesom (effet d'orientation).....	20
ii) Interactions de Debye (effet d'induction).....	20
iii) Interactions de London (effet de dispersion).....	20
d) Interactions aromatiques	21
i) Interactions π - π	21
ii) Interactions des CH - π , OH - π et NH - π	21
iii) Interactions cations - π	22

iv) Interactions anions- π	22
5) Thermodynamique de l'adsorption.....	22
a) Généralités sur l'hydrophobicité.....	23
b) Adsorption en milieu aqueux	24
c) Mesure de l'enthalpie par la méthode de Van't Hoff	25
i) Méthode de Van't Hoff et adsorption sur carbone activé	25
ii) Contribution de la capacité calorifique à la détermination des enthalpies par la méthode de Van't Hoff (exemple des études de protéines)	26
d) Comparaison des méthodes directes et indirectes de détermination des paramètres isothermes.....	27
6) Adsorption de molécules organiques et micropolluants sur des carbones activés	28
a) Rôle de la porosité.....	28
b) Rôle des interactions de Van der Waals, électrostatiques et donneur-accepteur et la chimie de surface pour l'adsorption sur carbone activé	28
c) Exemple d'études sur l'adsorption à différentes températures	30
d) Simulation des interactions adsorbat/adsorbant par des calculs quantiques	32
e) Relation quantitative structure activité (RQSA)	36
f) Cinétiques et isothermes d'adsorption en mélange – compétition d'adsorption	36
g) Adsorption et compétition en présence de matière organique	38
7) Caractérisation d'échantillons après adsorption et problématique lié à l'eau adsorbée dans les carbones activés	39
a) Caractérisation de la porosité des carbones activés après adsorption.....	39
b) Adsorption d'eau dans les carbones activés	39

CHAPITRE B : MATERIELS ET METHODES 41

1) Caractéristiques des micropolluants.....	41
2) Analyses chimiques et texturales des adsorbants.....	44
3) Détection et analyse des micropolluants	49
4) Cinétiques d'adsorption	51
5) Isothermes d'adsorption	52
a) Isothermes à forte concentration (concentration initiale $C_0 \approx 3 \times 10^{-3}$ à 1 mmol/L)	52
b) Isothermes à faible concentration (concentration initiale $C_0 \approx 2 \times 10^{-4}$ à 8×10^{-3} mmol/L) du pentachlorophénol.....	52
6) Caractérisation des substrats après adsorption des polluants	53
7) Micro calorimétrie à flux	56

8)	Simulation par TURBOMOLE et COSMO-RS	58
a)	Interactions molécules/tampon/carbone	58
b)	Influence de la température sur la population de conformères et sur l'affinité molécule/carbone	59
9)	Analyse en Composante Principale (ACP)	59

CHAPITRE C : ADSORPTION MONOCOMPOSE 61

1)	Cinétiques d'adsorption monosoluté à 25°C et modélisation	61
a)	Cinétiques d'adsorption à $C_0 = 2$ et 50 ppm ($C_0 \approx 10^{-5}$ à 10^{-4} mol/L)	61
b)	Cinétiques d'adsorption à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L et application du modèle de pseudo-second ordre	63
c)	Cinétiques d'adsorption à $C_0 \approx 10^{-3}$ mol/L	67
2)	Isothermes d'adsorption à 25°C	70
3)	Caractérisation des sites d'adsorption	73
a)	Adsorption-désorption de gaz	74
b)	Analyses thermogravimétriques (ATG)	83
c)	Analyses par thermodésorption programmée couplée à la spectrométrie de masse (TPDMS)	90
4)	Conclusion	91

CHAPITRE D : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION MONOCOMPOSE 94

1)	Isothermes d'adsorption à 13°C, 25°C et 40°C	94
2)	Paramètres thermodynamiques	96
a)	Méthode de Van't Hoff	96
i)	Étude sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4	96
ii)	Adsorption à très faible concentration ($\approx 2 \times 10^{-4}$ à 8×10^{-3} mmol/L) du PCP sur le tissu KIP 1200	103
iii)	Études complémentaires sur le tissu BBV 800 : adsorption d'ibuprofène à 13°C, 25°C et 40°C	104
b)	Calorimétrie	107
i)	Mesure directe de la variation d'enthalpie d'adsorption	107
ii)	Comparaison de la méthode de Van't Hoff avec la mesure par calorimétrie	110
iii)	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage et mesure de la différence de capacité thermique de l'adsorption	111
3)	Modélisation des interactions adsorbant/adsorbat (COSMO-RS)	114
4)	Simulation par analyse composante principale (ACP)	118
5)	Détermination des conformères et simulation de leur adsorption (COSMO-RS)	122

6) Conclusion	126
---------------------	-----

CHAPITRE E : ADSORPTION MULTICOMPOSES128

1) Mélanges binaires	128
a) Cinétique d'adsorption du diclofénac en mélange binaire et de la caféine en présence de mécoprop	128
b) Cinétiques d'adsorption de l'ofloxacine et du pentachlorophénol en mélanges binaires	136
2) Mélange à neuf composés	139
3) Calculs des volumes occupés par les molécules suite aux adsorptions en monocomposé et en mélanges	145
4) Conclusion	148

Conclusion générale150

Annexes153

1) Chapitre A : étude bibliographie	153
2) Chapitre B : matériel et méthodes	153
a) Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ à 77K des adsorbants bruts.....	153
b) Pics d'énergie et de concentration après adsorption par calorimétrie et spectrométrie	155
3) Chapitre C : adsorption monocomposés.....	156
1) Incertitude sur les cinétiques d'adsorption à 10 ⁻⁴ mol/L	156
2) Incertitude sur les isothermes d'adsorption	157
a) Intervalle de confiance à 95 % des simulations des isothermes d'adsorption par Langmuir-Freundlich.....	157
b) Incertitudes sur un point de l'isotherme d'adsorption par mesures successives de la quantité adsorbée	158
c) Analyses thermiques	159
d) Analyse thermogravimétriques de tissus KIP 1200 chargés en micropolluants	161
4) Chapitre D : étude thermodynamique de l'adsorption monocomposé.....	162
1) Incertitudes sur les isothermes d'adsorption.....	162
2) Isothermes d'adsorption à 13, 25 et 40°C.....	162
3) Vérification de la linéarité de Log K en fonction de 1/T et incertitudes	168
4) Comparaison entre le flux de chaleur dégagé par le tampon et par une solution de CAF à 100 ppm liquide.....	169

5) Etude de l'influence de la variation de la capacité thermique sur les valeurs de ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0	170
6) Etude des énergies d'interaction calculées par Cosmotherm et de la polarisabilité en fonction de ΔG^0 sur le feutre CSV 4	171
7) Etude de la quantité adsorbée en fonction du volume des molécules sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4.....	172
8) Etude par analyses en composantes principales (ACP).....	173
5) Chapitre E : ADSORPTION MULTICOMPOSES.....	174
1) Cinétiques d'adsorption de l'ofloxacin et du pentachlorophénol sur le tissu BBV 800	174
2) Quantité adsorbée d'ofloxacin en mélange binaire	175
3) Quantités adsorbées pour les cinétiques d'adsorption en monocoposés et de mélanges 9 composés.....	176
4) Paramètres cinétiques pour les mélanges 9 composés	176
Références	177

Nomenclature

a_{eff} :	Surface effective de contact (m^2)
a :	Activité (mol/L)
a^0 :	Activité dans les conditions standards (mol/L)
C :	Concentration du soluté (mmol/g)
C_0 :	Concentration du soluté à $t = 0$ (mmol/g)
C_a :	Concentration adsorbée à l'équilibre (mg/L)
C_e :	Concentration de la solution à l'équilibre (mmol/L)
C_{hb} :	Coefficient de la liaison hydrogène (m^2)
C_r :	Concentration du soluté à une distance r du centre de la fibre (mmol/g)
D_{ep} :	Coefficient de diffusion effective dans le volume des pores (m^2/s)
E_{hb} :	Énergies des liaisons hydrogènes
E_{Keesom} :	Énergie d'interaction de Keesom (J)
E_{Debye} :	Énergie d'interaction de Debye (J)
E_{London} :	Énergie d'interaction de London (J)
E_{misfit} :	Énergie électrostatique
E_{vdw} :	Énergie d'interaction de type Van der Waals
H_E :	Enthalpie d'excès (kJ/mol)
h :	Constante de planck (J.s)
K :	Constante d'équilibre de la réaction
k_1, k_2 :	Constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre (g/(mmol.s))
K_a :	Constante d'acidité
k_B :	Constante de Boltzmann (J/K)
K_d :	Coefficient de distribution
K_f :	Constante de Freundlich ($mmol^{1-1/n} (dm^3)^{1/n} g^{-1}$)
K_{int} :	Coefficient de diffusion intraparticulaire (mg/(g.s ^{1/2}))
k_L :	Coefficient de transfert de masse (m/s)
k_L :	Constante de Langmuir (dm^3/g)
K_{lf} :	Constante de Langmuir-Freundlich (mmol/dm)
l :	Constante liée au film de diffusion (mg/g)
$\log K_{ow}$:	Coefficient de partage octanol/eau
$\log P$:	Coefficient de partage octanol/eau qui prend en compte la dissociation de l'espèce
$\log P_{carbone/H_2O}$:	Coefficient de partage carbone/eau
M :	Masse molaire (g/mol)
m_i :	Moment dipolaire de la molécule i (C.m)
$m_{adsorbant}$:	Masse d'adsorbant (mg)
n :	Exposant de Langmuir-Freundlich
n_F :	Exposant de Freundlich
pH_{pzc} :	pH de point de charge nulle
Q_e, Q_{ads} :	Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol/g)
Q_{max} :	Capacité maximale d'adsorption monocouche (mmol/g)
Q_t :	Quantité adsorbée à un temps t (mmol/g)
R :	Constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
S :	Surface de la fibre par unité de masse (m^2/g)
T :	Température (K)
t :	Temps (s)
$t_{90\% \text{ de } Q_e}$:	Temps pour lequel l'adsorption est à 90% de la quantité adsorbée (jour)
V :	Volume de la solution (m^3)

α' :	Constante de « misfit » (kJ/(mol/Å))
α_i :	Constante de polarisabilité électrique de la molécule i (C ² m ² /J)
γ^- :	Composante donneur d'électron de la tension de surface (N/m)
γ^+ :	Composante accepteur d'électron de la tension de surface (N/m)
γ^{LW} :	Composante apolaire de la tension de surface (N/m)
ΔC_p :	Variation de capacité thermique d'adsorption (J/(K.mol))
ΔG_T^0 :	Variation d'enthalpie libre isostérique d'adsorption (kJ/mol)
ΔH^0 :	Variation d'enthalpie isostérique d'adsorption (kJ/mol)
ΔS^0 :	Variation d'entropie isostérique d'adsorption (J/(K.mol))
ϵ_0 :	Permittivité diélectrique du vide (C ² /(J.m))
ϵ_p :	Fraction de vide dans la fibre
ϵ_r :	Permittivité diélectrique du milieu considéré (C ² /(J.m))
ν :	Fréquence électronique d'absorption (Hz)
ρ_p :	Densité de la fibre (g/m ³)
σ_{acc} :	Densité d'écrantage de charge pour l'accepteur (e/Å ²)
σ_{don} :	Densité d'écrantage de charge pour le donneur (e/Å ²)
σ_{hb} :	Densité d'écrantage de charge pour la liaison hydrogène (e/Å ²)
σ et σ' :	Densité d'écrantage de charge des deux surfaces en contact (e/Å ²)
τ_{vdw} et τ'_{vdw} :	Paramètres spécifiques des éléments atomiques permettant de déterminer les interactions de Van der Waals par Cosmotherm

Introduction

L'eau est une substance aux propriétés uniques, qui se purifie en transportant les polluants dans les sols où ils se dégradent ou en les diluant au point de n'avoir plus d'effet sur l'environnement. Cependant ce processus est long et face à l'augmentation des rejets de matières polluantes, les sources d'eau potable peuvent se retrouver contaminées.

Les polluants organiques (micropolluants) émergents sont un problème dans la mesure où ils sont détectés en sortie de stations d'épuration à des concentrations allant du ng/L au µg/L (Miège et al., 2009) et ne sont donc pas entièrement éliminés par ces dernières. Ces micropolluants peuvent être classés dans diverses catégories (composés pharmaceutiques, métabolites de composés pharmaceutiques, perturbateurs endocriniens, pesticides, etc.). Certains de ces composés peuvent se dégrader difficilement, diffuser rapidement dans l'eau et dans les sols, être nocifs pour l'environnement aquatique et cancérigènes pour l'être humain à faible concentration. Ces micropolluants se révèlent difficilement traitables par les procédés de traitement de stations d'épuration classiques.

Une solution pour réduire les concentrations en micropolluants dans l'environnement est d'ajouter un traitement tertiaire en sortie de station d'épuration. Le projet ARMISTIQ (armistiq.irstea.fr) a ainsi montré qu'un traitement tertiaire à l'ozone seul ou avec de l'H₂O₂ permet d'éliminer efficacement la grande majorité des micropolluants dans l'eau. Le traitement par carbone activé en poudre couplé à de l'ultrafiltration est également une solution efficace (Margot et al., 2013). De plus, cette dernière solution permet de ne pas créer de sous produits dont la dangerosité est inconnue (Hübner et al., 2014).

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le projet PARME (pour Procédé d'Adsorption Réversible des Micropolluants dans l'Eau) qui vise à optimiser des tissus de carbones activés et à étudier les conditions d'adsorption et de désorption de micropolluants prioritaires. Le projet a pour but de régénérer les carbones activés après adsorption de micropolluants par une méthode électrochimique (application d'une polarisation électrochimique à un tissu de carbone activé). Il est financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et regroupe trois laboratoires académiques et deux industriels. La société AQUALTER fournit son expérience dans le domaine du traitement des eaux usées et a la possibilité d'exploiter industriellement le procédé développé dans le cadre du projet. DACARB apporte son expertise dans le domaine des carbones activés et fournit les tissus de carbone activé. La partie dimensionnement du procédé est réalisée par l'ENSCR (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes) de l'Université de Rennes. L'étude sur la désorption électro-chimique des micropolluants pour la régénération des tissus de carbones activés est faite par l'ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures) de l'Université d'Orléans. Enfin, le rôle du LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement) de l'Université Savoie Mont Blanc, est d'étudier les mécanismes d'adsorption des micropolluants sur ces tissus de carbones activés.

Ainsi, les objectifs de nos travaux sont multiples :

- comprendre les mécanismes diffusionnels à l'intérieur de la porosité des carbones activés dans le but d'aider aux choix des matériaux pour l'adsorption et la désorption des micropolluants et de déterminer les durées optimales d'utilisation de ces matériaux,
- déterminer les mécanismes et les énergies d'adsorption pour comprendre quels types d'interactions régissent l'adsorption, déterminer s'il est possible de l'améliorer et de comprendre pourquoi certaines molécules peuvent être difficiles à désorber,
- comprendre le rôle de la solvation lors de l'adsorption afin de déterminer les caractéristiques optimales de la solution pour l'adsorption et la désorption de ces micropolluants,
- étudier les mécanismes de compétition pour des mélanges de molécules et ainsi de s'approcher des conditions réelles d'utilisation du semi-pilote de laboratoire qui est prévu pour traiter des eaux à potabiliser et des eaux usées à épurer.

Pour ce faire, l'adsorption de 9 micropolluants ayant des propriétés physico-chimiques différentes : le pentachlorophénol (PCP), le benzotriazole (BZT), le mécoprop (MCP), la caféine (CAF), la carbamazépine (CBZ), l'ibuprofène (IBP), le bisphénol-A (BPA), le diclofénac (DFN) et l'ofloxacine (OFX) a été étudiée sur 3 adsorbants, deux tissus de carbones activés (le tissu KIP 1200 qui est microporeux et le tissu BBV 800 qui est mésoporeux) et un feutre de carbone activé (le feutre CSV 4 qui est microporeux).

Le manuscrit est présenté en cinq chapitres.

Premièrement, une étude bibliographique situe le contexte, les enjeux et la problématique de la thèse. L'état des connaissances est réalisé dans le domaine de l'adsorption sur carbones activés. Ensuite ce sont les interactions entre adsorbat et adsorbant qui sont détaillées. Pour finir, un état de l'art est réalisé sur la thermodynamique de l'adsorption, qui regroupe les méthodes de Van't Hoff, les méthodes de calorimétrie et les processus de solvation des molécules qui sont au cœur de nos travaux.

Dans un second temps, un chapitre est dédié aux matériels et méthodologie développées lors de la thèse. Ainsi, les propriétés physico-chimiques des micropolluants ainsi que des adsorbants seront présentées en détail. Les méthodes analytiques pour la mesure des concentrations en micropolluants et le tracé des isothermes et cinétiques d'adsorption à différentes concentrations sont présentées. Les conditions et les techniques d'adsorption de gaz sur des adsorbants et méthodes thermiques nécessaires à la caractérisation des adsorbants chargés et non chargés sont détaillées. Enfin les conditions et paramètres des méthodes de calcul et de modélisation (utilisant Cosmothrm et Turbomole) et des analyses en composantes principales sont donnés.

Dans un troisième chapitre, une étude complète est réalisée sur l'adsorption monocomposé axée principalement sur l'étude des cinétiques d'adsorption, des isothermes d'adsorption et des expériences d'adsorption-désorption de gaz ayant adsorbé des micropolluants. Le modèle de pseudo-second ordre pour les cinétiques et le modèle de Langmuir-Freundlich sont les principaux modèles utilisés pour simuler les données et pour pouvoir comparer les 9 micropolluants entre eux à 25°C. L'étude qui porte sur les carbones qui ont adsorbé des micropolluants a pour but de déterminer où se

placent les micropolluants dans la porosité, comment ils s'adsorbent et le rôle de l'eau lors de l'adsorption.

Dans un quatrième chapitre, des isothermes d'adsorption de neuf molécules à 13, 25 et 40°C sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4 permettent de réaliser une étude thermodynamique de l'adsorption. Ainsi, les paramètres thermodynamiques isostériques d'adsorption sont déterminés par la méthode de Van't Hoff. Ces paramètres sont utilisés pour comprendre l'adsorption sur les adsorbants en corrélant les caractéristiques physico-chimiques des molécules par analyse en composante principale aux énergies d'interactions molécules/carbone déterminées par CosmoTherm par exemple. Des expériences de calorimétrie sur sept molécules sont développées et comparées avec la méthode de Van't Hoff. La mesure de la capacité thermique d'adsorption par calorimétrie différentielle pour le PCP, le BZT, la CAF et l'OFX est proposée dans le but de mieux comprendre les phénomènes de solvation lors de l'adsorption. Enfin, une étude de la variation de la population de conformères avec la température est réalisée pour l'OFX, le BPA et le DFN dans le but d'expliquer la quantité adsorbée plus importante de ces molécules à forte température aux concentrations importantes.

Dans un dernier chapitre, les cinétiques d'adsorption en compétition à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L (en concentration totale) sont étudiées. Elles sont comparées aux cinétiques d'adsorption en monocomposé à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L. Les mélanges binaires avec le DFN, l'OFX et le PCP en présence de co-adsorbats permettent d'étudier les effets de compétition à l'intérieur de la porosité ainsi que l'influence des paramètres thermodynamiques sur la compétition et la relation entre le volume des molécules et la quantité adsorbée. Des mélanges neuf composés à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L (en concentration totale) sont réalisés dans le but de déterminer l'influence d'un mélange sur la quantité adsorbée et de confirmer les mécanismes de compétition présents en mélange binaire.

CHAPITRE A : ETAT DE L'ART

1) Problématique des micropolluants

a) Les micropolluants dans l'eau

De nombreuses études des années 2000 ont montré que des molécules organiques sont présentes dans l'eau à des concentrations de l'ordre du ng/L au µg/L (Miège et al., 2009) même en sortie de station d'épuration (STEP) après traitement biologique par procédé des boues activées. La plupart de ces substances sont biologiquement actives et peuvent perturber l'environnement aquatique, et ce, à très faible concentration, d'où l'appellation « micropolluants » (Margot et al., 2013).

Les micropolluants peuvent être classés selon plusieurs familles comme les composés pharmaceutiques, des métabolites de composés, des perturbateurs endocriniens, des pesticides, etc. Des exemples de composés et de leurs concentrations dans des eaux usées brutes (en entrée de station d'épuration (STEP) de Lausanne) et après traitement biologique sont donnés dans le Tableau 1 (Margot et al., 2013).

Famille	Composé	Utilisation	Concentra- tions en entrée de STEP (ng/L)	Concentra- tions en sortie de STEP (ng/L)	Taux d'abatte- ment par la STEP (traitement biologique) (%)
Composés pharma- ceutiques	Ciprofloxacine	Antibiotique	2291 (±600)	779 (±372)	63 (±18)
	Ibuprofène	Analgésique/Anti inflammatoire	4101 (±2465)	952 (±759)	57 (±46)
	Valsartan	Antihyperten- seur	2250 (±354)	2100	16
	Ofloxacine	Antibiotique	234 (±354)	84 (±36)	61 (±17)
	Diclofénac	Analgésique/Anti inflammatoire	1197 (±497)	1187 (±389)	9 (±14)
	Carbamazépine	Antiépileptique	482 (±586)	461 (±292)	7,6 (±18)
Métabolites de composés pharma- ceutiques	10,11-Dihydro- 10,11-dihydroxy Carbamazépine	Métabolite	975 (±106)	1000	0
	4-Formylamino Antipyrine	Métabolite	445 (±92)	700	0
Perturba- teurs endocriniens	17β-Estradiol	Hormone	14 (±1)	1,3	91
	Bisphénol A	Additif	834 (±460)	338 (±311)	50 (±36)
Pesticides - biocides	Carbendazim	Fongicide	106 (±92)	132 (±79)	1,5 (±3,5)
	Diuron	Herbicide	69 (±49)	70 (±41)	10 (±16)
	Mecoprop	Herbicide	386 (±408)	245 (±239)	29 (±25)
Autres composés chimiques	Benzotriazole	Anti corrosif	9224 (±3112)	6948 (±1846)	24 (±22)
	Caféine	Composant alimentaire	>10000	820	>92
	N,N-diethyl-3- methylbenzami- de	Anti moustique (DEET)	805 (±445)	290	74

Tableau 1. Exemples de famille de micropolluants, de composés, leur utilisation, leur concentration en sortie de STEP et leur abattement par la STEP (Margot et al., 2013).

Les valeurs des concentrations sont le résultat d'une moyenne de 2 à 37 prélèvements. Les concentrations les plus faibles dans les eaux usées sont mesurées pour les perturbateurs endocriniens et les pesticides/biocides (de l'ordre du ng/L), les plus fortes pour certains analgésiques/anti-inflammatoire (de l'ordre du µg/L). Le taux d'abattement par procédé biologique est nul pour certains métabolites à très importants (> 90 %) pour certaines molécules comme la caféine et le 17β-Estradiol.

Selon Luo et al. (2014), la concentration de polluants organiques est diminuée de 12,5 à 100 % de l'entrée à la sortie de station d'épuration. Ils ne sont donc pas totalement supprimés par ces dernières comme le confirment d'autres auteurs (Clara et al., 2005; Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Les résultats

du projet AMPERES (2006-2009) (projetamperes.cemagref.fr) montrent que 85 % des substances analysées en entrée de STEP sont éliminées à 70 % par celle-ci. Néanmoins un nombre non négligeable de substances sont éliminées à moins de 30 % (certains pesticides (glyphosphate, diuron, atrazine, simazine) et produits pharmaceutiques (carbamazépine, diazepam, nordiazepam, doxepine)).

L'accumulation de ces micropolluants peut alors se révéler dangereuse pour l'environnement. La féminisation des poissons en aval d'une station d'épuration aux Etats-Unis (Vajda et al., 2011) ou la perturbation de l'alimentation de crustacés (Bundschuh et Schulz, 2011) en sont deux exemples.

Concernant les micropolluants d'origine pharmaceutique, leurs origines sont variées. La source majoritaire provient des excréments humains ou animaux après traitement médical. D'autres sources regroupent les émissions sur sites industriels, les fuites (sur site de production et dans les canalisations d'eaux usées), l'entrepôt dans les foyers, le rejet d'hôpitaux, l'agriculture et les boues de stations d'épuration épandues (Asu Ziylan, 2011). Les micropolluants sont alors transférés aux eaux souterraines par l'intermédiaire du sol ou des eaux de surfaces qui peuvent être ensuite destinées à la consommation et traitées par une station de potabilisation. La Figure 1 résume le transfert des médicaments dans l'eau.

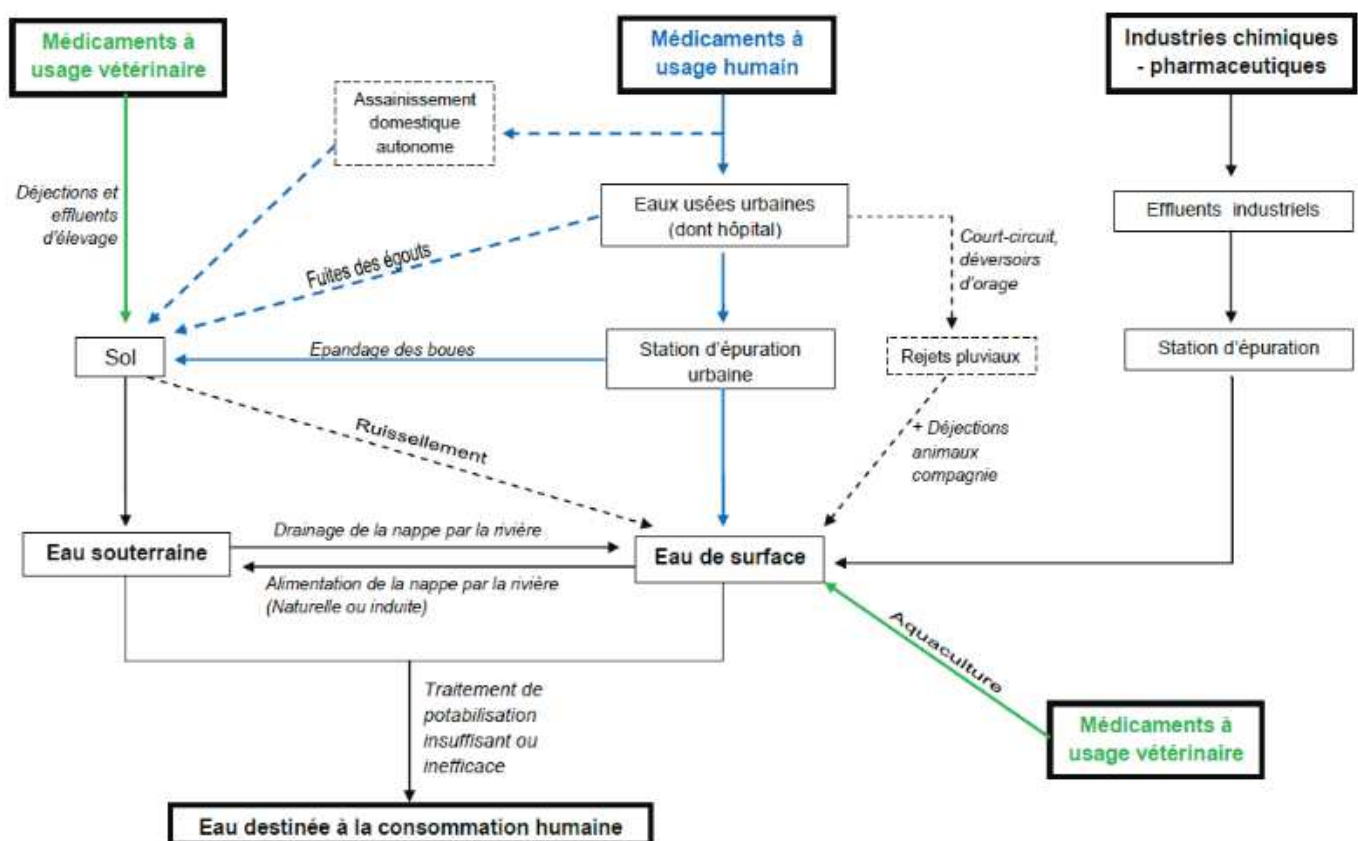


Figure 1. Transfert des médicaments dans l'eau (Rapport Anses).

La réglementation européenne sur les substances toxiques dans l'eau impose un contrôle des nouveaux produits chimiques mis sur le marché (REACH : Registration, Evaluation and Autorisation of Chemicals), des niveaux de concentrations limites dans l'eau potable ainsi que dans le milieu naturel.

Les normes de qualité environnementale des milieux aquatiques ont été définies par la directive 76/464/CE classant plus de 150 substances dangereuses en deux listes :

- Liste I : substances dangereuses dont la pollution doit être éliminée
- Liste II : substances dangereuses dont la pollution doit être réduite

Une nouvelle directive est apparue en 2000 (2000/60/CE) regroupant de nouvelles substances et des substances de la précédente directive en deux catégories :

- Les substances prioritaires : au nombre de 33, dont les émissions doivent être réduites
- Les substances dangereuses prioritaires : au nombre de 13, dont les émissions doivent être supprimées d'ici 20 ans.

Enfin, en 2008, une dernière directive vient compléter les deux autres. Elle établit des normes de qualité environnementale pour les 33 substances prioritaires et les substances de la liste I, soit 41 substances. Un label de bonne qualité de l'eau est attribué lorsque les concentrations de toutes les substances sont inférieures aux normes. Un schéma récapitulatif et détaillé est donné en annexe 1) Figure 70.

b) Méthodes d'élimination des micropolluants

Récemment, des études ont été réalisées pour comparer des méthodes d'élimination de micropolluants dans les stations d'épuration en ajoutant au traitement secondaire à boues activées des eaux usées un traitement tertiaire. Le projet ARMISTIQ (2010-2013) s'est intéressé au traitement par ozonation, par oxydation avancée (combinaisons de traitement UV/H₂O₂, O₃/UV et O₃/H₂O₂) et par charbon actif. L'ozone combiné avec ou sans H₂O₂ présente les meilleurs rendements (Tableau 2).

Famille	Charbon actif en grain	Ozone	Ozone + peroxyde d'hydrogène
Médicaments Bétabloquants			
Médicaments Antibiotiques			
Autres médicaments			
HAP			
Alkylphénols			
Pesticides urée et triazine			
Pesticides (glyphosphate, AMPA)			
Métaux			

Tableau 2. Rendement d'élimination entre la sortie de traitement secondaire et la sortie du traitement complémentaire R < 30 % (rouge), 30 % < R < 70 % (orange), 70 % < R < 90 % (vert clair), R > 90 % (vert foncé), Projet ARMISTIQ (techniques-ingenieur.fr).

Margot et al. (2013) montrent que si l’ozonation permet de supprimer efficacement certains micropolluants (par exemple le bisphénol A et la caféine à plus de 90 %), l’adsorption par carbone activé en poudre (CAP) couplée à l’ultrafiltration est légèrement meilleure (supérieure en moyenne à 70%). L’efficacité de l’ozone est meilleure comparativement au couplage CAP/ultrafiltration pour des molécules qui ont des fragments riches en électrons (gabapentin, sulfamethoxazole et diclofénac). L’adsorption sur CAP est plus efficace pour des composés hydrophobes ou chargés positivement (atrazine, propiconazole, ibuprofène et benzotriazole). En conclusion, Margot et al. recommandent l’utilisation du couplage adsorption par CAP et ultrafiltration, principalement pour le traitement d’eau en rapport avec les activités humaines (loisirs, eau potable, etc.) dans la mesure où l’ozonation peut générer des sous produits (Hübner et al., 2014) dont la dangerosité est souvent inconnue. En effet, les résultats de tests biologiques après ozonation sur de l’eau de station d’épuration ne sont pas concluants et nécessitent des études complémentaires (Altmann et al., 2014). Les carbones activés semblent être la solution la plus sûre pour traiter les eaux usées.

2) Les carbones activés

a) Préparation et origine

Les précurseurs des carbones activés sont riches en carbone et peuvent être d’origine naturelle (bois, écorces, coques de fruits, tourbe, etc.) ou synthétique (résine phénolique, viscose, polymère, etc.). Les précurseurs carbonés peuvent être activés par voie chimique ou par voie physique.

L’activation physique consiste à carboniser une matière première et à ouvrir les pores bouchés par la pyrolyse par réaction avec de l’eau ou du dioxyde de carbone à partir de 800°C (Majoli, 2005). Des fonctions oxygénées sont obtenues en surface du carbone par oxydation à l’eau et au CO₂.

L’activation chimique est généralement réalisée en une seule étape à une température inférieure à 700°C par ajout d’un réactif (acide phosphorique, soude, potasse, chlorure de zinc, etc.) qui ouvre les pores et oxyde la surface.

L’activation chimique permet d’obtenir une surface spécifique plus importante (jusqu’à 2000 m²/g par ZnCl₂ (Viswanathan et al., 2009)), mais nécessite une étape de lavage supplémentaire du carbone activé. De plus ce mode d’activation peut laisser des résidus de produits de réaction dans la porosité.

Concernant les tissus et les feutres de carbones activés, les fibres de carbone sont respectivement tissées et pressées. Les matières premières pour les préparer sont exclusivement d’origine synthétique (résines phénoliques, polyacrylonitriles, etc.).

b) Les différents types de carbones activés

Dans la littérature, une des méthodes parmi les plus fréquentes pour l’élimination de micropolluants est l’utilisation d’adsorbants possédant une grande surface spécifique ainsi qu’une distribution de taille de pores étendue comme les carbones activés en grains (CAG) ou en poudre (CAP) (de Ridder et al., 2013). Par exemple, des CAG de surface spécifique 1148,4 m²/g et de volume poreux 1,1 cm³/g ont été obtenus à partir coques de pistaches par activation à l’hydroxyde de potassium (Yang et Lua, 2003). Ils sont couramment utilisés pour l’adsorption de molécules organiques. Ocampo-Pérez

et al. (2012) montrent par exemple qu'il est possible d'adsorber 176 mg/g d'acide phtalique, 320 mg/g d'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique et 257 mg/g de bisphénol A sur certains carbones activés en grains commerciaux. Brasquet et Le Cloirec (1997) montrent qu'il est possible d'adsorber 50,3 mg/g de phénol et 82,4 mg/g de benzaldéhyde sur des carbones activés en grains.

Les désavantages des CAG et CAP sont qu'ils peuvent libérer de fines poussières et qu'ils n'ont pas de tenue mécanique. Une solution alternative est l'adsorption sur fibre de carbones activés qui se révèle être une solution plus rapide pour l'adsorption que l'utilisation de CAG et CAP. Brasquet et Le Cloirec (1997) montrent que les cinétiques d'adsorption initiale (aux temps courts) du toluène, du phénol, du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque sont deux à trois fois plus rapides sur des fibres de carbone que sur des grains. Guedidi et al. (2013) comparent le temps pour atteindre l'équilibre d'adsorption maximale (491,9 mg/g) d'ibuprofène sur des fibres de carbones activés (10 h) et le temps pour atteindre l'équilibre d'adsorption maximale (138,1 mg/g) d'ibuprofène sur des GAC d'origine commerciale (67 h).

Les fibres de carbone activé possèdent de grands volumes poreux, sont facilement manipulables et montrent des cinétiques d'adsorption rapides (Dias et al., 2007). L'activation par vapeur d'eau de fibre de carbone provenant de PVC donne par exemple un matériau microporeux qui a une surface spécifique comprise entre 1000 et 2000 m²/g (Qiao et al., 2004). Brasquet et Le Cloirec (1997) montrent qu'il est possible d'adsorber 56 mg/g de phénol et 114,1 mg/g de benzaldéhyde sur des fibres de carbones activés. Enfin Guedidi et al. (2013) montrent qu'il est possible d'adsorber 491,9 mg/g d'ibuprofène sur des fibres de carbone activé contre quelques dizaines et une centaine de mg/g sur des GAC.

c) Les propriétés texturales des carbones activés

Les propriétés texturales des carbones activés sont fortement liées aux conditions de leur fabrication (mode d'activation) et à la matière première (le précurseur).

Les fibres de carbone activé peuvent être coupées et analysées par microscopie à effet tunnel (Economy et al., 1996). Cette analyse peut être réalisée à la surface, mais également à l'intérieur de fibres de carbones activés provenant d'une résine phénolique. Des micropores et de petits mésopores répartis de manière homogène, aléatoirement et de forme ellipsoïdale ont été mis en évidence dans la coupe transversale d'une fibre par cette technique.

Il est admis dans la littérature que le carbone activé peut être vu comme un enchevêtrement de feuillets de graphène (Bansal et al., 1988). La Figure 2a donne un modèle généré par un programme montrant la porosité comme un espacement entre des feuillets de graphène (Marsh et Reinoso, 2006).

Des modèles de reconstruction 3D basés sur des données expérimentales apportent une description plus réaliste de la surface grandement désordonnée des carbones activés. Par exemple, la méthode « Reverse Monte Carlo » permet, à partir de données de diffusion des rayons X et de neutrons, d'obtenir un modèle atomistique ainsi qu'une structure rendant compte de la réalité d'un coke poreux dérivé de saccharose (Jain et al., 2006) (Figure 2b).

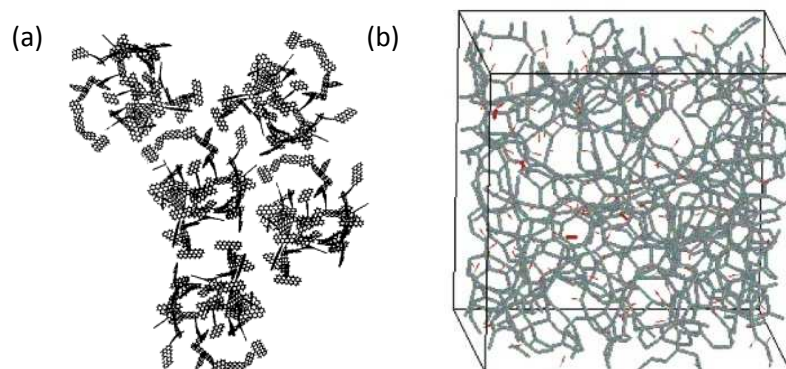


Figure 2. Représentation des feuillets de graphène formant le carbone activé (Marsh et Reinoso, 2006) (a) et modèle d'un coke poreux à partir de la méthode de Reverse Monte Carlo (Jain et al., 2006) (b).

Les propriétés texturales d'un carbone activé ont une influence sur les équilibres d'adsorption. Leur connaissance passe par sa surface spécifique, son volume poreux et sa distribution de taille des pores. Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), on distingue trois types de pores selon leurs dimensions : les micropores (diamètre < 2 nm), les mésopores (2 à 50 nm de diamètre) et les macropores (diamètre supérieur à 50 nm). Plus précisément, une distinction peut être faite entre deux types de micropores : les ultramicropores (diamètre inférieur à 0,8 nm) et les supermicropores (0,8 à 2 nm de diamètre) (Sing, 1985).

d) La chimie de surface des carbones activés

Outre les propriétés texturales, les fonctions de surface d'un carbone activé influent sur ses propriétés d'adsorption. Un feuillet de graphène peut posséder différentes fonctions de surface : des groupes phénoliques, carboxyls, carbonyles, lactones etc. (Figure 3).

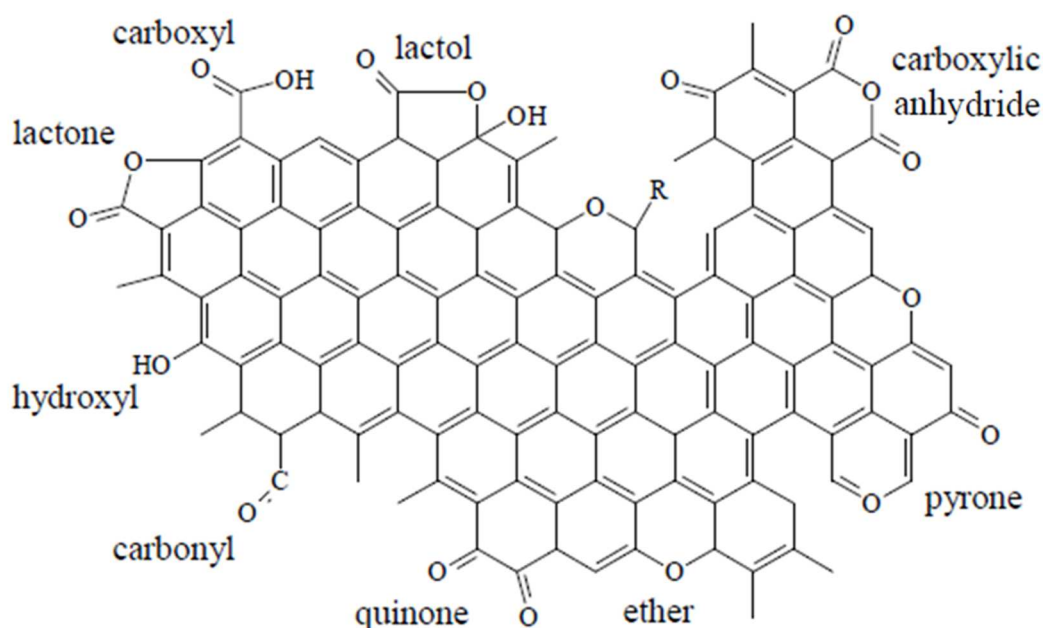


Figure 3. Feuille de graphène avec fonctions de surfaces oxygénées (Radovic et al., 2001).

En raison de la présence de groupes acides et basiques sur la surface du carbone activé, ses propriétés chimiques peuvent être influencées par le pH de la solution. Le Tableau 3 donne les principales fonctions de surface selon le pH du milieu. Ar est l'abréviation pour aromatique.

Acid Medium	Carbon Surface	Basic Medium
$Ar_{\pi} - H_3O^+$	Ar_{π}	Ar_{π}
ArO^+	ArO	ArO
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	$ArNH_2$
$ArOH$	$ArOH$	ArO^-
$ArCOOH$	$ArCOOH$	$ArCOO^-$

Tableau 3. Représentation de l'effet du pH sur la fonctionnalité du carbone activé (Almendra, 2011).

Les propriétés chimiques de surface du carbone activé peuvent être décrites par le pH de point de charge nul (PZC pour point of zero charge) qui est défini par le pH pour lequel la charge du carbone est nulle. A pH supérieur au pH_{pzc} , le carbone activé est chargé négativement. A pH inférieur au pH_{pzc} , il est chargé positivement (Radovic et al., 2001).

Álvarez-Merino et al. (2008) montrent que le pH_{pzc} de fibres de carbones activés oxydés est de 3,65 à 288K contre 6,60 pour les fibres brutes.

3) Cinétiques et isothermes d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption permettent l'étude de la vitesse de l'adsorption, de déterminer si elle est rapide ou bien lente. Les isothermes d'adsorption permettent l'étude d'un équilibre entre deux phases, à température constante. La cinétique d'adsorption est une courbe reliant le temps à la quantité d'adsorbat. L'isotherme d'adsorption quant à elle est une courbe reliant la concentration de soluté dans la solution et la quantité de soluté adsorbée sur un solide en équilibre avec cette solution.

a) Cinétiques d'adsorption

Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption dans la littérature. Un article de revue (Qiu et al., 2009) dans lequel est résumé l'état de l'art sur ces modèles permet d'en différencier deux types : les modèles d'adsorption réactionnels et diffusionnels.

i) Modèles d'adsorption réactionnels

Les modèles les plus courants utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption sont les modèles dits de pseudo premier ordre (Equation 1) et les modèles de pseudo second ordre (Equation 2) (Ho et McKay, 1999).

Equation (1) $\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$

Q_t : Quantité adsorbée à un temps t (mmol/g)
 Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol/g)
 k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (g/(mmol.s))

Equation (2) $\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$

Q_t : Quantité adsorbée à un temps t (mmol/g)
 Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol/g)
 k_2 : Constante de vitesse d'adsorption (g/(mmol.s))

Ces deux modèles ont été développés pour l'étude de réactions chimiques et ne permettent pas de rendre compte des différentes variables et étapes mises en jeux lors de l'adsorption. L'utilisation des modèles de pseudo premier et pseudo second ordre peut être critiquée par le fait que les énergies d'adsorption de molécules organiques sur carbone activé sont de l'ordre du kilo Joule ce qui montre un processus physique plus que chimique. Ainsi, un autre modèle basé sur la physisorption peut être utilisé : le modèle d'adsorption diffusionnel.

ii) Modèles d'adsorption diffusionnels

Le processus d'adsorption peut être décrit en quatre étapes (Figure 4). La première (1) est un transfert de la phase liquide jusqu'à un film qui entoure le carbone activé. Cette première étape est rapide, elle est donc considérée comme négligeable au vu de la vitesse de diffusion des molécules dans le liquide.

Une deuxième étape est la diffusion dans le film entourant le carbone (2). Ensuite, la diffusion se fait dans le carbone (3). Les molécules diffusent soit dans le volume soit à la surface des pores.

Enfin l'étape finale d'adsorption (4) est réalisée sur un site actif du carbone activé.

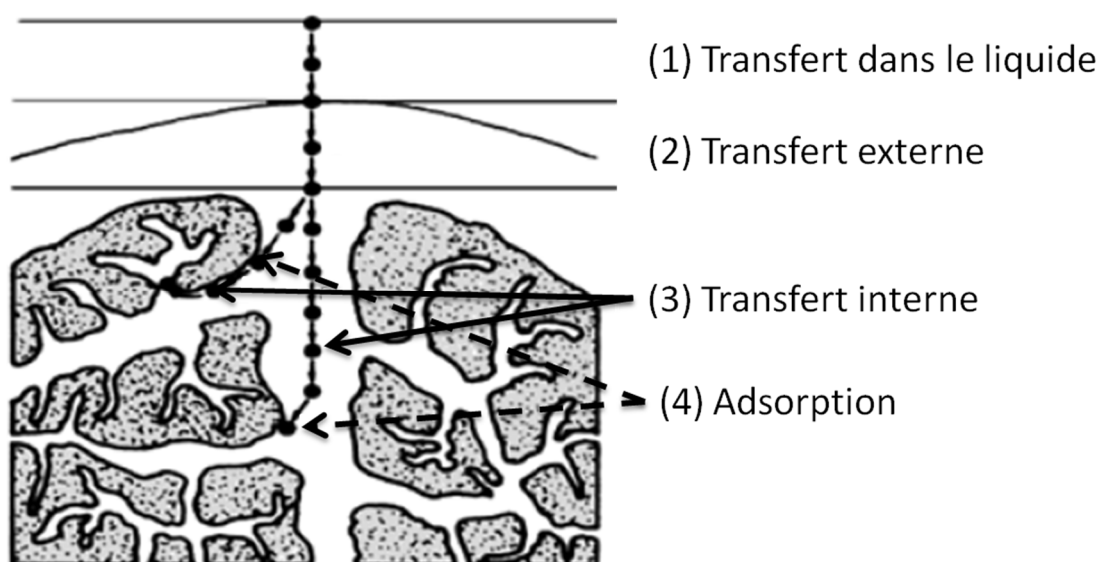


Figure 4. Etapes lors du processus d'adsorption (Dudamel et al., 2010). 1. Eau non liée (très rapide), 2. Eau liée (rapide), 3. Transfert interne (lent) 3a. Diffusion dans le volume, 3b. Diffusion de surface et 4. Adsorption (très rapide).

Un modèle cinétique développé par Weber et Morris (1963) montre que la quantité adsorbée est proportionnelle à la racine carrée du temps (Equation 3). Dans la littérature de nombreuses publications l'utilisent pour modéliser les cinétiques à des temps courts. C'est le cas de Li et al. (2010) pour l'adsorption de p-nitroaniline sur tissu de carbone activé pendant 20 minutes par exemple.

$$\text{Equation (3)} \quad Q_t = k_{int} t^{\frac{1}{2}} + l$$

Q_t : Quantité adsorbée (mg/g)
 k_{int} : Coefficient de diffusion intraparticulaire (mg/(g.s^{1/2}))
 l : constante liée au film de diffusion (mg/g)

Un modèle plus complet (Mathews et Weber, 1976), incluant le transfert externe et le transfert interne de l'adsorbat peut être utilisé. Dans ce modèle, les étapes de diffusion dans la solution ainsi que l'adsorption sont considérées comme négligeables et ne constituent pas des étapes limitantes lors de l'adsorption.

Leyva-Ramos et al. (2007) ont utilisé ce modèle pour simuler l'adsorption de pentachlorophénol sur des fibres de carbones activés.

Le modèle utilisé est basé sur trois hypothèses :

- Les fibres du carbone activé sont cylindriques et infinies
- La diffusion à l'intérieur des pores se fait en volume et la diffusion surfacique est négligeable
- La vitesse d'adsorption sur un site actif est négligeable face aux autres étapes

Ce modèle est basé sur les équations suivantes :

$$\text{Equation (4)} : V \frac{dC}{dt} = -mSk_L(C - C_r|_{r=R})$$

$$t = 0 \quad C = C_0$$

L'Equation 4 est un bilan massique des molécules entre les molécules de la solution et les molécules qui s'adsorbent sur la surface. Les conditions initiales imposent qu'à un temps nul, la concentration a pour valeur C_0 .

$$\text{Equation (5)} : \epsilon_p \frac{\partial C_r}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r(D_{ep} \frac{\partial C_r}{\partial r}) \right]$$

$$C_r = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq r \leq R$$

Les deux termes de gauche de l'Equation 5 représentent l'accumulation de soluté dans le volume des pores et en surface. Le terme de droite représente la diffusion dans le volume des pores. Les conditions initiales sont telles que la concentration à l'intérieur de la fibre est nulle à temps nul.

$$\text{Equation (6)} : \frac{\partial C_r}{\partial t} |_{r=0} = 0$$

$$\text{Equation (7)} : D_{ep} \frac{\partial C_r}{\partial r} |_{r=R} = k_L(C - C_r|_{r=R})$$

Les équations 6 et 7 représentent les conditions aux limites à l'extérieur et à l'intérieur de la fibre.

Avec :

V = Volume de la solution (m³)

r = distance du centre de la fibre (m)

R = rayon de la fibre (m)

C = Concentration du soluté (mmol/g)

C_r = Concentration du soluté à une distance r du centre de la fibre (mmol/g)

C₀ = Concentration du soluté à t = 0 (mmol/g)

m = masse de la fibre (g)

S = Surface de la fibre par unité de masse (m²/g)

k_L = Coefficient de transfert de masse (m/s)

ε_p = Fraction de vide dans la fibre

ρ_p = densité de la fibre (g/m³)

q = Quantité adsorbée (mmol/g)

D_{ep} = Coefficient de diffusion effective dans le volume des pores (m²/s)

Ce modèle a été utilisé pour simuler avec une bonne précision l'adsorption de pentachlorophénol sur des grains de carbones activés (Leyva-Ramos et al., 2009). Ocampo-Pérez et al. (2012) ont également montré que ce modèle s'applique parfaitement bien à l'adsorption d'acide phtalique, de bisphénol A, d'acide diphénolique et autre micropolluants sur des grains carbones activés commerciaux et que la diffusion volumique à l'intérieur des pores représente plus de 92% de la diffusion intraparticulaire et que la diffusion de surface est négligeable.

b) Isothermes d'adsorption

i) Modèles utilisés

Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour comprendre les mécanismes d'équilibre entre adsorbat et adsorbant en traçant la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration à l'équilibre. Elles peuvent être simulées par un modèle empirique (Freundlich, Equation 8 (Freundlich, 1906)), ou par un modèle théorique (Langmuir, Equation 9 (Langmuir, 1918)). Le premier modèle nécessite deux hypothèses : les molécules sont distribuées sur la surface selon la loi de Boltzmann et les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont que l'adsorption doit être monocouche avec une molécule par site à l'équilibre et où la vitesse d'une molécule pour s'adsorber est égale à la vitesse pour se désorber. Il est supposé que tous les sites sont équivalents et qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Ces deux modèles ont été par exemple utilisés pour reproduire des isothermes d'adsorption de l'ibuprofène sur des poudres de carbones activés (Mestre et al., 2007). Il est possible également de combiner les deux équations (Equation 10), ce qui donne le modèle le Langmuir-Freundlich utilisé entre autres par Wigton et Kilduff (2004) pour simuler les isothermes d'adsorption du trichloréthylène sur des carbones activés.

Equation (8, Freundlich) : $Q_e = k_f * C_e^{1/n_F}$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol/g)

k_f : Constante de Freundlich (dm³/g)

n_F : Exposant de Freundlich

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mmol/L)

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption monocouche (mmol/g)

k_l : Constante de Langmuir (dm³/g)

Equation (9, Langmuir) :
$$Q_e = \frac{k_l * Q_{max} * C_e}{1 + k_l * C_e}$$

Equation (10, Langmuir-Freundlich) :

k_{lf} : Constante de Langmuir-Freundlich (mmol·dm⁻³)

n : Exposant de Langmuir-Freundlich

$$Q_e = \frac{k_{lf} * (Q_{max} * C_e)^n}{1 + (k_{lf} * C_e)^n}$$

ii) La classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Différentes formes d'isothermes d'adsorption correspondent à différents types d'adsorption (Figure 5) (Giles et al., 1960). Le type S correspondant à l'adsorption d'un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente. La courbe de type L (type de Langmuir) correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles. Le type H correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant. Le type C est caractérisé par une constante de partition de substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation, ce qui est comparable à un échange de soluté entre deux liquides immiscibles. Ainsi, pour observer ce type d'isotherme, un adsorbant poreux qui a une texture flexible et des régions avec différentes cristallinités et un soluté qui a une affinité pour le substrat poreux sont nécessaires.

Les sous groupes 1 et 2 correspondent à une adsorption monocouche, 3 et 4, une adsorption multicouche. Le groupe mx présente un maximum d'adsorption dont les interactions soluté-soluté deviennent plus fortes que les interactions substrat soluté à partir d'une certaine concentration.

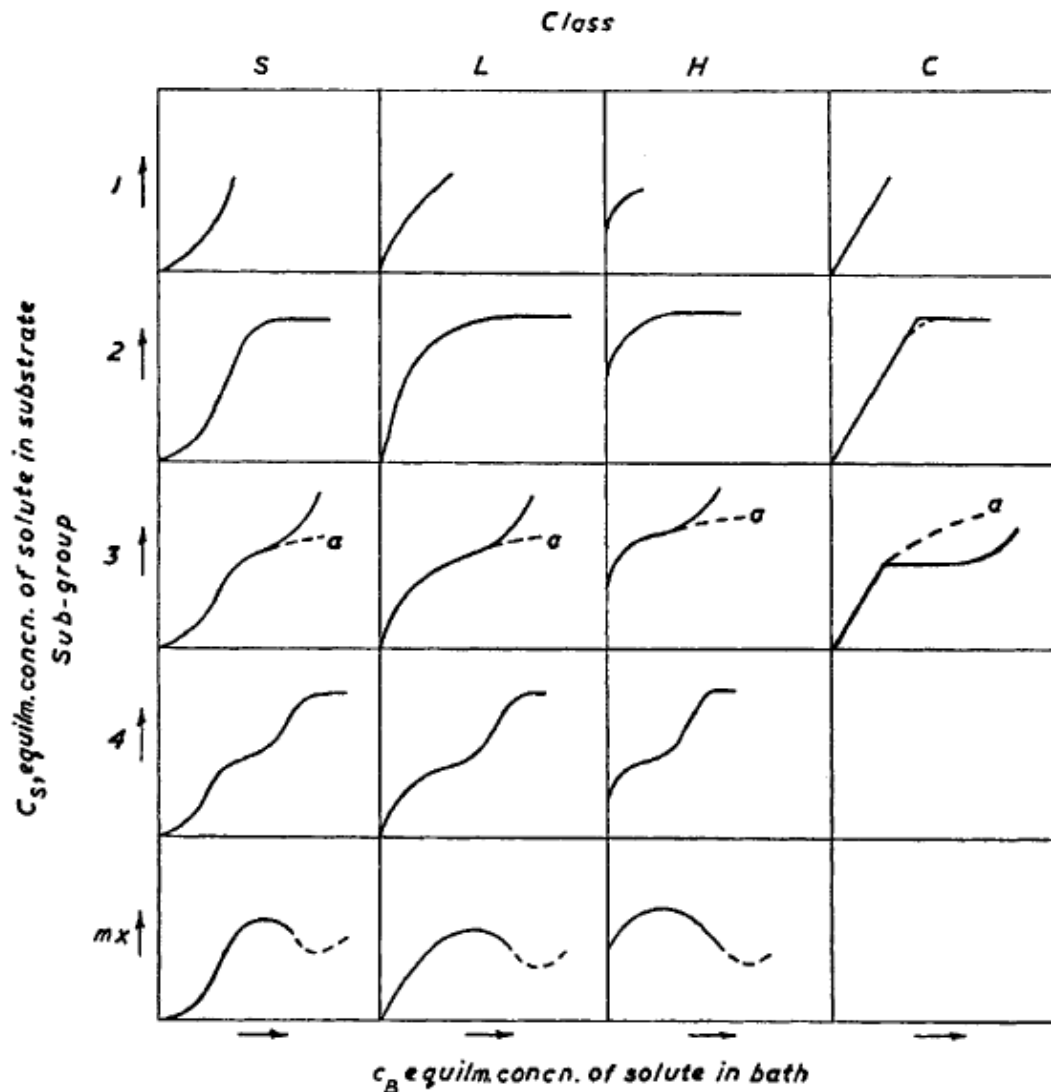


Figure 5. Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al., 1960).

iii) Effet des paramètres physico-chimiques sur l'équilibre d'adsorption

Dans le but d'étudier l'équilibre d'adsorption, un système à trois composants : l'adsorbant, l'adsorbé et le solvant est considéré.

Pour l'adsorbant, ses propriétés texturales et ses fonctionnalités sont déterminantes pour l'adsorption.

Pour l'adsorbé plusieurs paramètres physico-chimiques sont à prendre en compte. L'influence de ces paramètres peut être déterminée en connaissant les propriétés de l'adsorbant, la nature du solvant et de l'environnement.

La taille de la molécule

De manière générale, les dimensions de la molécule ne doivent pas dépasser les dimensions des pores de l'adsorbant. L'effet de « tamis » est régulièrement passé en revue dans la bibliographie. Par exemple, Chen et al. (2007) montrent que le composé le plus volumineux d'une étude (le 1,2,4,5-

tetrachlorobenzène) s'adsorbe en bien plus grande quantité sur des nanotubes de carbones doubles parois que des nanotubes simples parois montrant une restriction d'accès dans le canal central de ces derniers.

Le coefficient de partage octanol/eau

Ce coefficient (Log Kow ou log P) est un rapport entre la concentration d'une molécule dans l'octanol et dans l'eau. Il permet d'appréhender le caractère hydrophile et hydrophobe d'une molécule. En adsorption sur carbones activés, l'adsorption est généralement meilleure pour des molécules hydrophobes. Les travaux de Quinlivan et al. (2005) ont montré qu'un composé relativement hydrophile comme le méthyl tert-butyl éther (solubilité ≈ 50000 mg/L (Nichols et al., 2000) et un log P = 1,18 (chemicalize.org)) s'adsorbe moins bien que le trichloroéthène qui est plus hydrophobe (solubilité ≈ 1200 mg/L (Schwarzenbach et al., 1994) et un log P = 2,18 selon chemicalize.org) sur des fibres et grains de carbones activés.

Cette mesure peut être reliée à la solubilité. En effet, plus le log Kow est grand, plus le composé est hydrophobe et plus faible est sa solubilité. Dans la majorité des cas, plus la solubilité est faible, meilleure est l'adsorption.

La polarité et la polarisabilité

L'adsorption d'une molécule sur un carbone activé se fait principalement par les forces de Van der Waals. Ainsi, la surface du carbone interagit avec une molécule ayant un moment dipolaire permanent (molécule polaire) et/ou un moment dipolaire induit (molécule polarisable). Li et al. (2002) montrent l'influence de la polarité de deux molécules de taille similaire sur l'adsorption : le méthyl tert-butyl éther (moment dipolaire de 1,37 Debye) et le trichloroéthène (0,95 Debye). Le premier s'adsorbe mieux sur des fibres de carbones activés montrant ainsi qu'une forte polarité (un fort pourcentage en oxygène) induirait la formation de clusters autour de la molécule empêchant l'accès à certains pores. Ce résultat est attendu dans la mesure où la polarité est reliée au log Kow.

Pour des molécules aromatiques, la quantité adsorbée dépend de la valeur de la polarisabilité. Les molécules plus polarisables comme le nitrobenzène (polarisabilité de $12,20 \times 10^{-24}$ cm³) et le nitrotoluène (polarisabilité de $13,96 \times 10^{-24}$ cm³) s'adsorbent en plus grande quantité sur des nanotubes de carbone que le benzène (polarisabilité de $10,40 \times 10^{-24}$ cm³) et le toluène (polarisabilité de $12,12 \times 10^{-24}$ cm³) (Chen et al., 2007).

Enfin, concernant le solvant, la température, le pH, la force ionique, la concentration en molécules et la présence d'autres corps interviennent dans l'équilibre d'adsorption.

Le pH

Le pH est le facteur d'influence le plus étudié dans la littérature sur l'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant, mais également la nature des fonctions de surface de l'adsorbant.

L'adsorption peut être réduite ou améliorée selon que les interactions électrostatiques entre adsorbat et adsorbant soient répulsives ou attractives (Mestre et al., 2007). Des effets directs de la dissociation d'une molécule et d'une répulsion entre molécule et carbone ont été mis en évidence sur l'adsorption de phénol et d'aniline sur des fibres de carbones activées (Moreno-Castilla, 2004). Pour le

phénol ($pK_a = 9,95$), une diminution de moitié de la quantité adsorbée a été mesurée entre le pH 2 et le pH 12. La diminution de l'adsorption résulte du fait que le phénol dissocié et la surface des carbones étudiés sont chargés négativement à ce pH élevé. Inversement, l'adsorption d'aniline ($pK_a = 4,6$) est diminuée de 14 à 38 % à pH 2 par rapport au pH 12 sur des carbones chargés positivement à faible pH.

La force ionique

Les charges de l'adsorbant peuvent être également masquées par l'ajout d'une espèce ionique comme NaCl (effet écran). Cet effet s'observe également en présence de molécules non chargées. Bautista-Toledo et al. (2005) ont ainsi montré que le bisphénol A sous sa forme moléculaire s'adsorbe mieux sur un carbone activé chargé positivement en présence de NaCl. L'augmentation de la concentration en sel rend encore l'adsorption meilleure, ce qui pourrait montrer que l'adsorption est améliorée par la diminution de la solubilité du bisphénol A liée à la présence de NaCl dans la solution.

La concentration en polluant

La quantité adsorbée sur le carbone activé dépend de la concentration initiale en polluant ce qui est vérifiable par le tracé d'une isotherme d'adsorption pour un grand nombre de molécules et de carbones activés dans diverses eaux usées (Knappe et al., 1998).

4) Interactions adsorbat-adsorbant

Les forces d'interactions entre deux corps sont de trois types : les forces purement électrostatiques (interactions entre charges, ion, dipôle permanent, quadripôle, etc.), les forces purement d'origine entropique (résultant d'un comportement de plusieurs molécules et qui ne peuvent être décrites en terme de force entre deux molécules) et enfin les forces décrites par la mécanique quantique (liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, acide-base, transfert de charge et les interactions répulsives résultant du principe d'exclusion de Pauli) (Jacob, Israelachvili, 2011).

Pour l'adsorption sur carbones activés, la composante principale des forces attractives résulte de forces non covalentes, dont les énergies sont comprises entre 4 et 20 kJ/mol. Des énergies d'interactions non covalentes sont résumées dans le Tableau 4. L'énergie cinétique moyenne des molécules à 25°C est d'environ 2,5 kJ/mol, les molécules ont donc assez d'énergie pour briser des liaisons non covalentes (Lodish et al., 2000). La formation de complexes stables est due à l'addition des surfaces d'interactions qui crée une liaison difficilement à rompre (Williams et al., 2004). Par exemple, en biochimie, plus le nombre de liaisons est important, plus un complexe protéines-protéines est stable (Lodish et al., 2000).

Types d'interactions	Energies mises en jeu (kJ/mol)	Référence
Electrostatiques	4 - 80	(Chiad, 2011)
Liaisons hydrogènes	4 - 13	(Berg et al., 2002)
Van der Waals	2 - 4	(Berg et al., 2002)
π - π	8 -12 (entre deux dimères de benzène)	(Sinnokrot et al., 2002)

Tableau 4. Energies d'interactions pour différentes interactions non covalentes.

a) Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques apparaissent entre deux charges. Une force d'attraction est observée entre deux charges de signe opposé, une force de répulsion entre deux charges de même signe. Ces interactions sont généralement fortes par rapport aux autres interactions non covalentes (Chiad, 2011) et sont comprises entre 4 kJ/mol et 80 kJ/mol .

b) Liaisons hydrogènes

Une liaison hydrogène implique un atome d'hydrogène et un atome électronégatif. Sa force se situe entre celle d'une liaison ionique et celle d'une liaison de Van der Waals. Son énergie est comprise entre 4 et 13 kJ/mol (Berg et al., 2002).

Pour les carbones activés, les interactions spécifiques entre les sites oxygénés de surface et l'eau déterminées par calorimétrie d'immersion sont de l'ordre de 12 kJ/mol (Moreno-Castilla, 2004).

c) Interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals existent entre tous les atomes et molécules et sont de faibles intensités (2 à 4 kJ/mol (Berg et al., 2002)). Trois types d'interactions peuvent être différenciées : les interactions de Keesom, Debye et London (Figure 6).

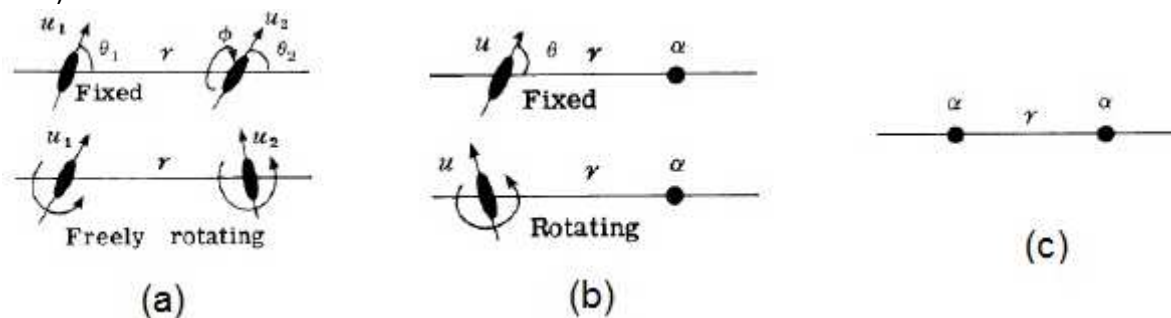


Figure 6. Schéma des interactions de Van der Waals (a) Dipôle-dipôle (Keesom) (b) Dipôle-dipôle induit (Debye) et (c) Dispersion (London), u représente le moment dipolaire, r la distance entre dipôles, θ et ϕ la possibilité de rotation autour d'un axe, α un dipôle fixe (Israelachvili, 2011).

i) Interactions de Keesom (effet d'orientation)

Les forces de Keesom résultent de l'interaction entre deux dipôles permanents. Tout comme deux aimants, cette interaction provoque l'alignement d'un ou des deux dipôles. L'énergie d'interaction E_{Keesom} entre les deux dipôles est donnée par :

$$\text{Equation (11)} : E_{Keesom} = \frac{-2m_1^2 m_2^2}{48\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 k_B T r^6}$$

m_i : moment dipolaire des molécules considérées (C.m)

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($C^2/(J.m)$)

ϵ_r : permittivité diélectrique du milieu considéré ($C^2/(J.m)$)

k_B : constante de Boltzmann (J/K)

r : distance entre les deux molécules (m)

E_{Keesom} : Énergie d'interaction (J)

T : Température (K)

ii) Interactions de Debye (effet d'induction)

Les forces de Debye résultent de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. La déformation d'un nuage électronique provoquée par un champ électrique (de la molécule) rend polaire une deuxième molécule. Si l'une des deux molécules est polaire, on peut donc écrire :

$$\text{Equation (12)} : E_{Debye} = \frac{-m_1^2 \alpha_2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 r^6}$$

m_1 : moment dipolaire de la molécule 1 (C.m)

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($C^2/(J.m)$)

ϵ_r : permittivité diélectrique du milieu considéré ($C^2/(J.m)$)

α_2 : constante de polarisabilité électrique de la molécule 2 ($C^2 m^2/J$)

r : distance entre les deux molécules (m)

E_{Debye} : Energie d'interaction (J)

iii) Interactions de London (effet de dispersion)

Les forces de London résultent de l'interaction entre deux molécules non polaires. Elles viennent du fait que la densité électronique n'est pas totalement homogène autour d'un atome ce qui crée un faible moment dipolaire. Ce moment dipolaire interagit avec les moments dipolaires des autres molécules et une force est créée. L'équation de l'énergie de London est donnée par :

$$\text{Equation (13)} : E_{London} = -\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0^2)r^6}$$

ν : fréquence électronique d'absorption (Hz)

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($C^2/(J.m)$)

α_i : constante de polarisabilité électrique de la molécule i ($C^2 m^2/J$)

r : distance entre les deux molécules (m)

E_{London} : Energie d'interaction (J)

h : constante de planck (J.s)

d) Interactions aromatiques

Les interactions π (aromatiques) résultent d'une interaction entre une région riche en électrons d'une molécule et une autre molécule, un ion ou un cycle aromatique. La Figure 7 schématise différentes interactions π - π , OH- π et cations- π entre une molécule et un site récepteur. Il est nécessaire de séparer ces interactions les unes des autres, car elles peuvent être d'énergie, de nature physique et de spécificités différentes.

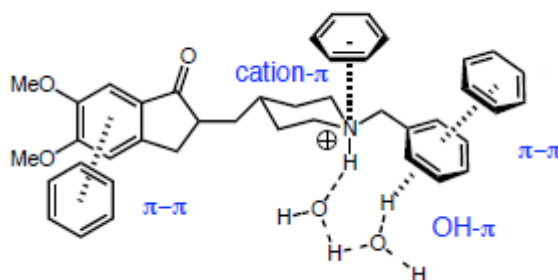


Figure 7. Différentes interactions entre une molécule médicamenteuse et des cycles aromatiques (sites récepteurs) (Kryger et al., 1999).

i) Interactions π - π

Les interactions π - π mettent en jeu des interactions entre cycles aromatiques. Plusieurs géométries sont possibles : sandwich, en forme de T et parallèle décalé. Ces interactions peuvent être attractives ou répulsives selon la disposition d'un dimère de benzène (Figure 8).

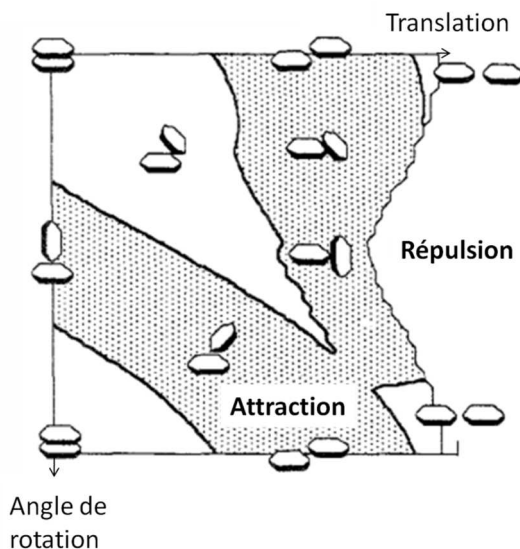


Figure 8. Différentes configurations possibles d'un dimère de benzène selon des rotations (ordonnée) et des translations (abscisses). Les zones hachurées sont celles pour lesquelles il y a attraction (Hunter et al., 1991).

ii) Interactions des CH - π , OH - π et NH - π

Motohiro et Hirota (1998) montrent l'importance des interactions CH- π en chimie et en biologie. Elles sont de courtes distances (2,24 Å), et d'une dizaine de kJ/mol selon Lorena Bautista-Ibañez (2008).

L'addition des liaisons CH- π peut se révéler non négligeable. Elles ont été mises en évidence principalement par les données cristallographiques.

Les interactions OH- π et NH- π sont mises en évidence par des données cristallographiques (distances entre molécules par diffraction aux rayons X). Les alcools et les amides interagissent avec des cycles aromatiques. Par exemple, l'énergie d'interaction d'un complexe benzène-eau est de -10,9 kJ/mol (Wales, 2005). Différentes interactions OH- π et NH- π sont schématisées sur la Figure 9 (Knowles, 2005).

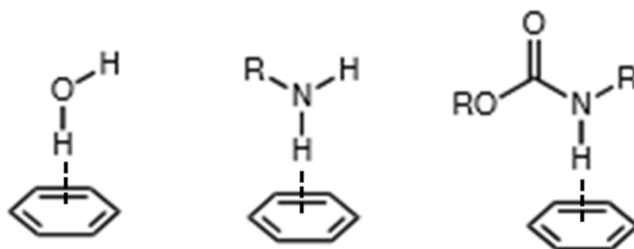


Figure 9. Interactions entre une molécule d'eau et une fraction NH de deux molécules avec un cycle aromatique.

iii) Interactions cations - π

Des phénomènes d'interactions entre cations et électrons π sont fréquemment reportés dans la littérature pour le phénomène d'adsorption. Par exemple, Rivera-Utrilla et Sánchez-Polo (2003) montrent que l'adsorption d'ions chrome III sur des carbones activés dont la surface est chargée positivement peut être expliquée par des interactions cations- π .

Les énergies d'interactions entre cations sont très fortes entre un cation et une molécule de benzène en phase gazeuse et varient en fonction de la taille du cation alcalin dans l'ordre : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ avec (159 > 117 > 80 > 67 kJ/mol) (Dougherty, 2007). En phase aqueuse, le classement devient $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+, \text{Li}^+$. Les résultats sont inversés du fait de la solvatation importante du Na^+ et Li^+ .

iv) Interactions anions- π

Schottel et al. (2007) soulignent le fait que les interactions anions- π jouent un rôle clé dans de nombreux processus physico-chimiques comme la catalyse, le transport d'ions à travers une membrane biologique, la reconnaissance moléculaire, etc. Paloma Arranz-Mascarós (2012) étudie les paramètres thermodynamiques par titration calorimétrique isotherme sur la complexation d'anions et de liquides ioniques. Ces auteurs ont montré l'importance des interactions anions- π dans ce processus. De plus, ces interactions anions- π sont presque athermiques et favorisées par une grande contribution entropique (la variation d'enthalpie libre standard de la réaction dépend donc principalement de la variation d'entropie standard de la réaction).

5) Thermodynamique de l'adsorption

L'hydrophobicité peut être un des mécanismes expliquant l'adsorption. Il faut bien distinguer les interactions de Van der Waals et l'effet hydrophobe. Une approche thermodynamique permet d'y voir plus clair.

a) Généralités sur l'hydrophobicité

De nombreux chercheurs se sont intéressés au phénomène d'hydrophobicité. C'est une interaction ou force attractive entre des surfaces non polaires qui apparaît en milieu aqueux (Meyer et al., 2006). Les énergies hydrophobes sont comprises entre 5 et 10 kJ/mol (Eissa and Khan, 2006).

Historiquement la notion de force a été abandonnée, remplacée par l'idée que des groupes non polaires s'agrègent ensemble pour avoir le moins de contact possible avec l'eau. D'après Meyer et al. (2006), beaucoup de travaux ont été réalisés pour expliquer l'effet hydrophobe, mais aucune théorie n'a pu résister à l'expérience.

La microscopie à force atomique permet de déterminer deux régimes pour cet effet. L'un à longue portée (entre 10 Å et 200 Å) et l'autre à courte portée (<10 Å) (Meyer et al., 2006).

Les bases physiques de l'hydrophobicité à courte portée ont été expliquées par Chandler (2005). Pour une sphère de rayon inférieur à 10 Å, les molécules d'eau peuvent entourer une molécule de nature différente sans perdre de liaisons hydrogènes, alors que pour de plus grosses sphères (rayon supérieur à 10 Å), les molécules d'eau doivent « sacrifier » des liaisons hydrogènes, les molécules d'eau préfèrent donc s'éloigner des molécules qui ont un rayon supérieur à une dizaine d'angströms, créant une interface semblable à une interface liquide/vapeur. La Figure 10 illustre ce phénomène en montrant une cavité (entourant une molécule ou bien un complexe de molécules) dans l'eau. Une distance R sépare le centre d'une molécule d'eau et le centre de la cavité (le rayon de la cavité plus le rayon de Van der Waals d'un atome d'oxygène (bleu)). Dans le cas de la petite cavité (a), R est un rayon de 10 Å, et les molécules d'eau (bleu) peuvent entourer la cavité sans perdre des liaisons hydrogènes (pointillés) avec les autres molécules d'eau. Dans le cas de la cavité de taille importante au sein de l'eau (b), R est plus grand que 10 Å, les molécules d'eau sont trop éloignées pour former des liaisons hydrogènes stables, la cavité est donc hydrophobe.

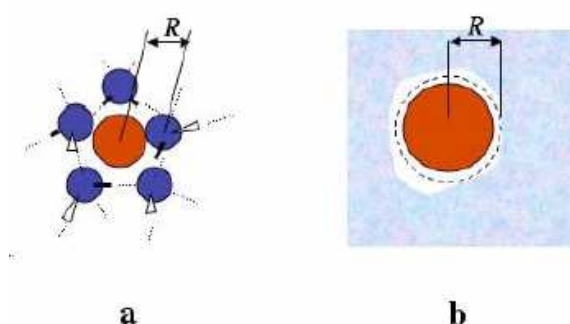


Figure 10. Illustration du phénomène d'hydrophobicité à courte portée. Des molécules d'eau entourent (a) une petite cavité ($R < 10 \text{ Å nm}$) et (b) une grosse cavité ($R > 10 \text{ Å nm}$). La cavité est en rouge, les atomes d'oxygènes des molécules d'eau en bleu et les pointillés passent par le centre des atomes d'oxygènes des molécules d'eau.

Concernant les effets de longues portées, une hypothèse est formulée par Meyer et al. (2006), selon laquelle des ions ou des molécules de solutés changent localement la structure de l'eau, ce qui crée un champ électrique à travers l'eau, ce qui polarise les molécules dans la solution. Cette

polarisation peut alors créer une force d'attraction entre deux surfaces, ce qui a pour effet de repousser l'eau.

b) Adsorption en milieu aqueux

Moreno-Castilla (2004) différencie l'adsorption en milieu gazeux de l'adsorption dans un liquide en trois points :

- pour l'adsorption en milieu liquide, plusieurs espèces peuvent s'adsorber sur le carbone activé. En solution diluée, l'eau et le soluté peuvent donc rentrer en compétition et l'adsorption peut être vue comme un processus d'échange. L'adsorbat est adsorbé par affinité avec le carbone et/ou par « rejet » de l'eau,
- Les isothermes d'adsorption peuvent être non idéales en raison des interactions latérales entre molécules adsorbées,
- L'adsorption multicouche est moins fréquente dans le cas de l'adsorption liquide que pour l'adsorption en phase gazeuse à cause d'un effet d'écrantage important des sites d'adsorption par les molécules d'adsorbat.

Plusieurs méthodes décrites dans la littérature ont permis de déterminer les enthalpies de solvation. Lorsque l'on plonge un carbone (hydrophobe) dans de l'eau, des liaisons hydrogènes de l'eau vont être cassées à cause de la présence du carbone, libérant de l'énergie, c'est une transformation endothermique, car de l'énergie est fournie au système. Alarcón et al. (2011) ont montré que les molécules d'eau s'ordonnent à la surface d'un plan de graphène, le système perd de l'entropie, ΔS^0 est donc négatif. ΔH^0 (énergie d'adsorption de l'eau sur un carbone activé) étant faible comparée à $T \times \Delta S^0$, ΔG^0 dépend uniquement de ΔS^0 (qui est fortement négatif) et on a alors une valeur de ΔG^0 positive. La réaction n'est donc pas spontanée.

Lorsqu'un soluté hydrophobe est mis en solution, les molécules de soluté et le carbone activé entre en interaction, ΔH^0 augmente (car certaines liaisons de l'eau à la surface du carbone se cassent), l'entropie augmente, ΔS^0 devient positif et augmente fortement, ΔG^0 est alors négatif. La réaction est donc spontanée (Figure 11).

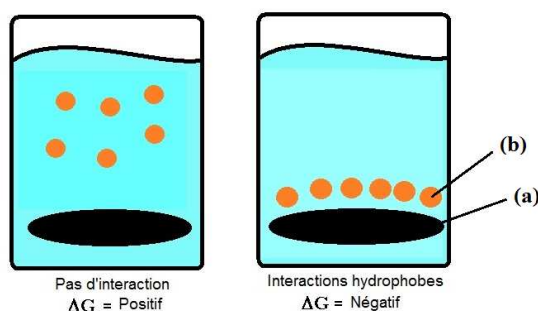


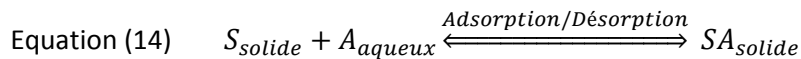
Figure 11. Molécules dans un solvant avec et sans interaction avec le carbone. (a) : le carbone activé. (b) : les molécules. D'après (Chang, 2005).

L'adsorption physique est un processus spontané qui rend le système adsorbat-adsorbant plus stable. Une interaction adsorbat-adsorbant est créée, l'adsorption est donc généralement exothermique, $\Delta H^0_{adsorption} < 0$, elle est favorisée par une baisse de la température.

L'adsorption ne modifie en général pas le support carboné. La variation d'entropie de l'adsorbant est donc négligeable. La variation d'entropie de l'adsorbat est négative dans la mesure où on a une structuration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, $\Delta S_{adsorbat}^0 < 0$.

c) Mesure de l'enthalpie par la méthode de Van't Hoff

La sorption d'un adsorbat sur un adsorbant peut être considérée comme un équilibre entre une réaction d'adsorption et une réaction de désorption qui peut être schématisé par l'équation 14 :



Avec S : site libre, A : adsorbat et SA : complexe site libre-adsorbat.

Une constante d'équilibre K peut alors être définie ainsi que la variation d'enthalpie libre ΔG . Cette dernière est définie par la différence entre d'enthalpie libre G des produits (ici $G_{complexe}$) avec l'enthalpie libre G des réactifs ($G_{site\ libre} + G_{adsorbat}$) et on a l'équation 15 :

$$\text{Equation (15)} : \Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \times T \times \ln\left(\frac{\frac{a_{SA}}{a_S a_A}}{\frac{a_S^0 a_A^0}{a_S^0 a_A^0}}\right) = \Delta G_T^0 + R \times T \times \ln(K)$$

ΔG_T^0 : Variation d'enthalpie libre standard (J/mol)

a : Activité (mol/L)

a^0 : Activité dans les conditions standards (mol/L)

A noter qu'en milieu dilué, l'activité est assimilée à la concentration.

A l'équilibre ΔG_T est nulle et ΔG_T^0 peut s'écrire (Equation 16).

$$\text{Equation (16)} : \Delta G_T^0 = -R \times T \times \ln(K)$$

ΔG_T^0 : Énergie libre standard de Gibbs de la réaction (J/mol)

R : Constante des gaz parfaits (J/(K.mol))

T : Température (K)

K : Constante d'équilibre de la réaction, rapport entre la concentration adsorbée et la concentration en solution à l'équilibre

i) Méthode de Van't Hoff et adsorption sur carbone activé

Les paramètres thermodynamiques, ΔH^0 et ΔS^0 sont déterminés à partir de l'équation 18 issue de l'équation 17 et des isothermes d'adsorption à différentes températures et leur modélisation (Mittal et al., 2005). Cette méthode est couramment appelée « méthode de Van't Hoff » dans la mesure où ΔH^0 et ΔS^0 peuvent être déterminés à partir d'un graphique de Van't Hoff reliant le logarithme népérien de la constante d'équilibre de l'adsorption avec l'inverse de la température, en supposant que ΔH^0 et ΔS^0 ne dépendent pas de la température dans le domaine de température considéré.

$$\text{Equation (17)} : \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \times \Delta S_T^0$$

ΔH^0 : Variation d'enthalpie standard de la réaction (J/mol)

ΔS^0 : Variation d'entropie standard de la réaction (J/(K.mol))

$$\text{Equation (18) : } \ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Fontecha-Cámara et al. (2006) rapporte la difficulté d'appliquer la méthode de Van't Hoff pour des adsorptions « anormales », c'est-à-dire pour des adsorptions apparemment endothermiques. Ce résultat peut provenir de la prédominance de la désolvation endothermique de la molécule organique par rapport au processus exothermique de l'adsorption. D'autres phénomènes pourraient être cachés comme par exemple la dissolution du solide qui participerait au caractère endothermique de l'adsorption.

D'autres auteurs qui étudient l'adsorption d'ions sur carbone activé (Huang et al., 2007) utilisent la méthode de Van't Hoff pour le calcul de ΔG^0 . La définition principale de la constante d'équilibre est donnée par Önal et al. (2007) et Jodeh et al. (2015) :

$$\text{Equation (19) : } K_d = \frac{C_a}{C_e}$$

K_d le coefficient de distribution, C_a la concentration adsorbée à l'équilibre (mg/L) et C_e la concentration résiduelle dans la solution (mg/L).

K_d est calculé à partir des concentrations mesurées par les relations :

$$\text{Equation (20) : } Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{m_{CA}} \times V$$

$$\text{Equation (21) : } K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e}$$

$$\text{Equation (22) : } K_d = \frac{(Q_{ads} \times m_{adsorbant})}{V \times C_e}$$

Avec C_0 la concentration initiale (mg/L), $m_{adsorbant}$ la masse de carbone (mg), Q_{ads} la quantité adsorbée (mg/g) et V le volume de solution (L).

ii) Contribution de la capacité calorifique à la détermination des enthalpies par la méthode de Van't Hoff (exemple des études de protéines)

En biochimie, l'étude du repliement et de la stabilité volumique des protéines est très importante. En effet, une protéine ne peut être fonctionnelle que si elle est repliée sur elle-même. Le repliement des protéines est induit par des effets hydrophobes ainsi que des interactions de Van der Waals entre les groupes fonctionnels de la chaîne de la protéine (Lerbret, 2010). De plus, ce champ de la science étudie également les interactions enzymes-substrat (Horn et al., 2001), la problématique pourrait donc être proche de celle de l'adsorption.

Les travaux de biochimie mentionnent l'importance de la contribution pour la détermination des grandeurs thermodynamiques de la différence de capacité calorifique ΔC_p (Garrett and Grisham, 2012). Elle provient de deux contributions : de la solvation et des interactions des protéines/protéines ou protéines/substrats. La capacité calorifique C_p d'une protéine (Prabhu et Sharp, 2005) se définit comme la capacité d'une protéine à absorber une certaine quantité de chaleur :

$$\text{Equation (23) : } C_p = \frac{dH}{dT}$$

Le signe de ΔC_p^0 de solvation permet de distinguer la solvation apolaire ($\Delta C_p^0 > 0$) de la solvation polaire ($\Delta C_p^0 < 0$) par le gain de degrés de liberté du système dans le cas de la solvation apolaire et par la perte de degrés de liberté du système dans le cas de la solvation polaire (Garrett and Grisham, 2012). Un ΔC_p^0 positif est même considéré comme une caractérisation de la prépondérance de l'effet hydrophobe sur les autres interactions (Prabhu et Sharp, 2005). Notons que la solvation de groupes polaires est caractérisée par des ΔC_p^0 et ΔS^0 négatives. L'entropie d'hydratation décroît lorsque la température augmente, l'eau se structure avec l'augmentation de température (phénomène contre intuitif existant pour des températures proches de la température ambiante). Becktel et Schellman (1987) ont calculé l'enthalpie libre de déploiement d'une protéine par l'Equation 24 :

$$\text{Equation (24) : } \Delta G_{T_{ref}}^0 = \Delta H_{T_{ref}}^0 - \Delta S_{T_{ref}}^0 + \Delta C_p^0 [T - T_{ref} - T \ln \frac{T}{T_{ref}}]$$

Ainsi, le dépliement d'une protéine peut être contrôlé par l'enthalpie ou l'entropie. Le rapport de groupement polaires et apolaires ainsi que la température sont donc des paramètres clés pour évaluer la stabilité d'une protéine.

d) Comparaison des méthodes directes et indirectes de détermination des paramètres isothermes

Les paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés par titration calorimétrique isotherme (CIT). Le principe de la mesure consiste à injecter des molécules à l'aide d'une seringue pour la mettre en contact avec un adsorbant et de mesurer la chaleur dégagée lors de l'adsorption.

Des études ont été réalisées pour vérifier l'adéquation entre les enthalpies de Van't Hoff et de calorimétrie, notamment entre molécules organiques, protéines et ions (des ribosomes, 18-Crown-6 ou Ba^{2+} par exemple). Si Liu et Sturtevant (1995) montrent certaines disparités entre les enthalpies de liaisons déterminées par calorimétrie ou par la méthode de Van't Hoff dans l'eau ($\approx 20\%$ à 7°C). Horn et al. (2001) montrent que ces disparités (du simple au double) peuvent provenir d'incertitudes de mesures ou bien du calibrage d'appareillage.

Tellinghuisen (2006) en faisant une étude statistique sur les erreurs aléatoires entre ces deux méthodes, arrive à la conclusion que les résultats des deux méthodes sont proches à condition de choisir une plage de mesure suffisamment grande pour la mesure de la constante d'équilibre (9 points entre 5 et 45°C par exemple). Les erreurs systématiques peuvent être importantes et biaiser la mesure de K° . Un des moyens pour diminuer cette erreur est de fixer un ou des paramètres thermodynamiques (ΔH^0 et ΔS^0 pour le calcul de ΔC_p^0 par exemple) à partir d'autres travaux.

Il faut également que l'équilibre soit atteint. Werner et al. (2014) ont montré des différences entre les enthalpies obtenues par la méthode de Van't Hoff et celles déterminées par calorimétrie de titrage isotherme lors de l'adsorption d'une protéine sur un polymère. Ces différences sont dues, selon les auteurs, au fait que les protéines ne se sont à l'équilibre en étant adsorbées sur le polymère.

La méthode de Van't Hoff et la calorimétrie peuvent donc être comparables, avec une plus ou moins grande erreur selon la plage de température de mesure, le nombre de paramètres fixés, l'équilibre de l'adsorption, etc.

6) Adsorption de molécules organiques et micropolluants sur des carbones activés

a) Rôle de la porosité

La distribution de taille de pores est très importante pour l'étude de l'adsorption dans la mesure où elle peut jouer un rôle de tamis moléculaires comme l'ont montré Caturla et al. (1988) en étudiant l'adsorption de phénol sur des carbones activés. La distribution de taille de pore permet prédire les quantités adsorbées de composés organiques non polaires sur des carbones activés (Bunmahotama et al., 2015). Elle contrôle majoritairement l'adsorption de phénols sur des carbones activés dans le cas d'une microporosité étroite, et l'adsorption est contrôlée par la chimie de surface des carbones dans le cas d'une microporosité large qui facilite l'accès aux sites d'adsorption pour les solutés (Caturla et al., 1988). La meilleure adsorption pour un composé donné est réalisée pour un grand nombre de pores de la taille légèrement plus grande que l'adsorbat (Bottani et Tascón, 2011).

L'adsorption dans les micropores est réalisée en remplissant complètement la porosité (Pelekani et Snoeyink, 2000). Dans la mesure où la taille des micropores est de l'ordre de grandeur des adsorbats, tous les atomes d'une molécule sont susceptibles d'interagir avec l'adsorbant et l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant est élevée. L'adsorption est donc contrôlée par le volume des molécules. Avec l'augmentation de la taille des pores, on observe un changement vers une adsorption de surface. Pour les molécules plus grandes qui n'ont pas accès aux plus petits pores, l'adsorption est donc limitée et principalement surfacique.

La surface interne (accessible par diffusion à l'intérieur du matériau) est généralement bien supérieure à la surface externe (directement accessible par l'extérieur) du carbone activé. C'est cette surface interne qui détermine la quantité adsorbée de micropolluants (Bautista-Toledo et al., 2005).

De plus, c'est le transfert interne dans la porosité qui contrôle la cinétique d'adsorption (Chapitre A 3)a)2). Plus la taille de pores moyenne et la mésoporosité augmentent, plus la vitesse de diffusion augmente pour l'adsorption de toluène sur des grains de carbones activés (Gangupomu et al., 2015). Ocampo-Pérez et al. (2012) ont souligné l'importance du coefficient de tortuosité du carbone (qui est défini comme le rapport entre la distance réellement parcourue par une molécule et la distance la plus courte dans la microporité) pour la modélisation de cinétiques d'adsorption d'acide phtalique, de bisphénol A, d'acide diphénolique et autres micropolluants sur des grains de carbones activés commerciaux. Plus le coefficient de tortuosité est élevé, plus l'adsorption est lente.

b) Rôle des interactions de Van der Waals, électrostatiques et donneur-accepteur et la chimie de surface pour l'adsorption sur carbone activé

Les interactions entre une molécule ou un ion et le carbone activé peuvent être de plusieurs types. (Bansal et Goyal, 2005) ont classé ces interactions en trois types :

- Les interactions dispersives entre les cycles aromatiques des composés et les électrons π des feuillets de graphène.
- Les interactions donneur-accepteur entre les cycles aromatiques et les surfaces non acides des carbones.
- Les interactions électrostatiques répulsives/attractives entre les charges de surface du carbone et les ions en solution.

Notons que l'adsorbat est entouré de molécules de solvant et interagit également avec lui.

Radovic et al. (1997) a montré que si la surface spécifique et la taille de pores sont des paramètres importants contrôlant la quantité adsorbée, la chimie de surface est aussi influente. Elle affecte les interactions électrostatiques et dispersives. Par exemple, l'ajout de fonctions de surface oxygénées comme des groupes carboxyliques baisse le pH_{pzc} mais diminue également le potentiel d'adsorption par des interactions dispersives en diminuant la densité surfacique d'électrons- π des plans de graphènes. Radovic et al. (1997) a aussi montré en étudiant l'adsorption de l'aniline (sous forme cationique) et du nitrobenzène (neutre) sur un carbone oxydé (de charge globalement nulle au pH de travail) et un carbone nitruré (de charge positive), que les interactions électrostatiques sont importantes dans le mécanisme d'interaction adsorbat/adsorbant, mais que les interactions dispersives π - π sont prédominantes et contrôlent l'adsorption. En effet, l'aniline est le mieux adsorbée sur un carbone oxydé à pH proche du pH_{pzc}, montrant deux types d'interactions : des interactions électrostatiques entre le cation aniline et les fonctions de surfaces du carbone chargé négativement et des interactions dispersives entre le cation et les feuillets de graphène du carbone. Pour la molécule neutre nitrobenzène, l'adsorption se fait également en plus grande quantité à pH proche du pH_{pzc} de l'adsorbat montrant l'importance des interactions dispersives π - π dans l'adsorption.

Bottani et Tascón (2011) et Moreno-Castilla (2004) résument l'importance de trois mécanismes dans l'adsorption de molécules organiques sur des carbones activés : interactions dispersives π - π , formation de liaisons hydrogènes (solvant compris), formation de complexes donneurs-accepteurs. Ces mécanismes sont principalement basés sur l'étude de l'adsorption de phénols et sur des carbones activés présentant des différents niveaux d'oxydation. En faisant l'hypothèse que les phénols s'adsorbent selon des interactions π - π , les groupes oxygénés se trouvant sur les bords des feuillets de graphène attireraient les électrons, ce qui conduirait à la formation de trous (positif) dans la bande conductrice des feuillets de graphènes, diminuant ainsi l'adsorption. Une autre hypothèse consiste à accorder de l'importance aux liaisons hydrogènes. Des molécules d'eau s'adsorbent sur les groupes oxygénés, formant ainsi des complexes pouvant obstruer l'accès à la porosité du carbone et réduisant ainsi la quantité adsorbée. Enfin, la dernière hypothèse considère les groupes de surfaces carbonyles comme des donneurs d'électrons et les cycles aromatiques des adsorbats comme des accepteurs. Une fois que les molécules ont interagi avec tous les groupes carbonyles, elles forment des complexes donneurs accepteurs avec les cycles aromatiques de l'adsorbant. Ainsi la diminution de la quantité adsorbée de phénol avec l'oxydation du carbone résulterait de l'oxydation des sites carbonyles en sites carboxyliques, empêchant la formation de ces complexes.

De Ridder et al. (2013) ont étudié la part des interactions acide/base et de Van der Waals à partir l'énergie libre des interactions molécules/carbone. Les tensions de surface ont été séparées en composante apolaire (γ^{LW}), accepteur d'électron (γ^+) et donneur d'électron (γ^-) et obtenues par calorimétrie d'immersion et par des données expérimentales trouvées dans la littérature. Dans cette

théorie, les interactions entre les différentes composantes du système dépendent uniquement des interactions apolaire et acide base (dont les liaisons hydrogènes). L'Equation 25 montre l'égalité entre l'énergie libre des interactions molécules/carbones dans l'eau avec les différentes tensions de surface du carbone (indice C), de l'eau (indice W) et du soluté (indice S).

$$\text{Equation (25) : } -\Delta G_{SCW} = -2[\sqrt{\gamma_C^{LW}\gamma_W^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_W^{LW}} - \sqrt{\gamma_C^{LW}\gamma_S^{LW}} - \gamma_W^{LW} + \sqrt{\gamma_W^+}(\sqrt{\gamma_C^-} + \sqrt{\gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_W^-}) + \sqrt{\gamma_W^-}(\sqrt{\gamma_C^+} + \sqrt{\gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_W^+}) - \sqrt{\gamma_C^+\gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_C^-\gamma_S^+}]$$

Ces mesures ont permis de montrer que 25 à 53% des interactions lors de l'adsorption sont de type acide/base et 65 à 94% de type de Van der Waals (dispersives) pour le système eau/molécule pharmaceutique/carbone. Les composés pharmaceutiques étudiés ont été au nombre de 16, de charges positives, neutres et négatives, de masse molaire comprise entre 151 g/mol (pour le paracétamol) et 407 g/mol (pour la lincomycin hydrochloride), et de log D compris entre -2,25 (pour l'atenolol) et 2,80 (pour le gemfibrozil).

c) Exemple d'études sur l'adsorption à différentes températures

L'une des explications d'une augmentation de la quantité adsorbée avec la température est donnée par Terzyk (2004) qui montre qu'une diminution de forces entre molécules polaires peut conduire à un déblocage de certains pores des carbones activés potentiellement obstrués par des « groupes » de molécules. En effet, les forces de Keesom (entre dipôles) diminuent avec l'augmentation de la température. Des complexes formés de molécules polaires à l'entrée des ultramicropores (bloquant donc cette porosité) se désagrègent avec l'augmentation de la température. Ces petits pores s'ouvrent ce qui augmente l'adsorption.

Álvarez-Merino et al. (2008) montrent que le pH_{pzc} d'un carbone dépend de la température et que la quantité de fonctions de surface sur des fibres de carbone activées non oxydées augmente avec la température. Dans le cas des fibres de carbones activées non oxydées qu'ils ont utilisées, le pH_{pzc} passe de 6,6 à 5,6 de 15°C à 45°C, ce qui peut expliquer un changement de comportement de l'adsorption avec la température avec le changement des charges en surface de l'adsorbant.

L'augmentation de la quantité d'eau adsorbée par des carbones activés d'origine commerciale avec la diminution de la température, ainsi que l'augmentation du pH et donc la diminution du nombre de fonctions de surface dissociées peut engendrer un blocage de certains pores par l'eau. De plus la température peut avoir un impact sur l'énergie d'interaction entre la molécule de solvant et de soluté, ce qui peut changer les mécanismes d'adsorption des molécules organiques (Terzyk, 2003).

L'influence de la chimie de surface du carbone activé diminue avec l'augmentation de la température selon Terzyk (2004). La différence des mécanismes d'adsorption observés par différents auteurs (la domination d'un mécanisme en particulier) dans le cadre de l'adsorption de molécules organiques sur des carbones activés est causée par l'influence de la température sur les énergies d'interactions intermoléculaires. Les énergies dispersives sont indépendantes de la température alors que les interactions électrostatiques entre dipôles des molécules adsorbées (et de l'eau) et des groupes de surfaces diminuent avec la température.

Enfin une liste de diverses études donnant le comportement endo ou exothermique de l'adsorption de molécules organiques sur des adsorbants est donnée (Tableau 5). Le signe de la variation d'enthalpie du phénomène d'adsorption dépend du type de carbone activé pour des pH

similaires (il peut être positif, nul ou négatif pour l'IBP par exemple). La mesure de la valeur de ΔH peut également varier selon le calcul de la constante d'équilibre d'adsorption comme l'ont montré Huang et al. (2007) dans le cas de l'adsorption de cadmium sur des carbones activés.

Il est donc difficile de pouvoir comparer différentes études entre elles pour des carbones activés d'origine différente. Une étude comparative sur un seul type de carbone est donc nécessaire.

Molécule	Comportement thermique de l'adsorption	Adsorbants	Plages de températures (°C)	Référence
Ofloxacin	Exothermique	Carbones activés d'origine végétale	25 à 55	(Wuana et al., 2015)

Diclofénac	Athermique	Carbones activés d'origine végétale (mésoporeux)	4 à 37	(Baccar et al., 2012)
	Exothermique	Carbones activés d'origine végétale	15 à 45	(Jodeh et al., 2015)
Bisphénol A	Exothermique	Graphène		(Xu et al., 2012)
Ibuprofène	Athermique	Carbones activés d'origine végétale (mésoporeux)	4 à 37	(Baccar et al., 2012)
	Endothermique	Tissus de carbones activés	25 à 45	(Guedidi et al., 2013)
	Exothermique	Carbones activés d'origine végétale	25 à 60	(Reza et al., 2014)
Carbamazépine	Faiblement exothermique	Carbones activés	5 à 25	(Wang et al., 2014)
Caféine	Endothermique	Carbones activés	10 à 50	(Navarrete Casas and García Rodriguez, 2006)
Pentachlorophénol	Endothermique	Nanotubes simple parois	5 à 35	(Abdel Salam et Burk, 2008)
Paracétamol	Athermique	Carbones activés d'origine végétale	5 à 25	(Villaescusa et al., 2011)
	Endothermique	Carbones activés	23 à 43	(Terzyk, 2004)

Tableau 5. Effet de la température sur l'adsorption pour différentes molécules.

d) Simulation des interactions adsorbat/adsorbant par des calculs quantiques

Les simulations moléculaires sont fréquemment utilisées pour comprendre les mécanismes physiques au niveau microscopique (Yazaydin, 2007). Les méthodes pour déterminer les énergies d'interactions mises en jeu lors de l'adsorption peuvent être classées de la manière suivante : les méthodes expérimentales (isothermes d'adsorption à différentes températures, calorimétrie, etc.), les méthodes purement numériques (méthodes ab initio type DFT (Density Functional Theory) ou SAPT (Symmetry-adapted perturbation theory)) et enfin des méthodes semi-empiriques où les calculs s'appuient sur des mesures expérimentales. La modélisation informatique peut se révéler être un outil puissant pour comprendre les mécanismes d'adsorption si elle est confrontée à l'expérience.

Dans notre étude, seules les méthodes thermodynamiques et de calculs quantiques seront utilisées dans le but de comprendre les interactions entre le système molécule/eau/carbone. Ainsi aucun calcul SAPT ne sera réalisé (calcul très long). Les méthodes statistiques dont la méthode de

Monte Carlo ne seront pas non plus utilisées, car ne donnant pas des énergies d'interactions spécifiques.

Le logiciel COSMO-RS (COductor like Screening Model for Real Solvents (Klamt, 1995)) a été utilisé, entre autres, pour réaliser des calculs thermophysiques et étudier les interactions entre molécules et feuillets de graphènes. Par exemple, Palomar et al. (2009) ont étudié les interactions entre deux liquides ioniques et un feuillet de graphène dans l'eau. Bahri et al. (2012) ont étudié les interactions de différents conformères de diuron avec du carbone activé. Ce logiciel est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, la DFT une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique. Ces calculs quantiques sont couplés à un modèle de solvation en continu et de thermodynamique statistique (Schürer et Peukert, 2005).

L'idée derrière le modèle de solvation en continu est de placer la molécule de soluté dans une cavité entourée d'un milieu diélectrique. La charge de la molécule polarise le milieu diélectrique (effet d'écrantage du champ électrique) qui en retour change les propriétés de la molécule. En fin d'itération du calcul, l'énergie, la densité et la géométrie de la molécule « enrobée » dans un milieu diélectrique sont connues. L'écrantage de charge dû au solvant est pris en compte ainsi que les énergies d'interactions diélectriques pour chaque point de contact avec la molécule, permettant une meilleure prise en compte de la polarisabilité qu'un moment dipolaire. Bien que l'utilisation de calcul de chimie quantique diminue le nombre de paramètres « ajustables » nécessaires, le modèle prend en compte certains paramètres de l'expérience.

Dans le modèle COSMO-RS, le milieu diélectrique est constitué par des molécules de solvant parfaitement écrantées et chaque molécule a un « voisin ».

La contribution des énergies des liaisons hydrogènes (E_{hb}) est calculée séparément des énergies électrostatiques (E_{misfit}) dans ce modèle. Cette dernière est appelée énergie « misfit » car elle peut résulter de l'interaction de corps de signes opposés. Si les corps sont de même signe, il y a répulsion ($E_{misfit} > 0$).

En considérant la surface d'une région de la molécule de solvant ou de soluté a_{eff} (surface effective de contact), et σ et σ' la densité d'écrantage de charge de deux surfaces en contact entre deux molécules (de solvant et de soluté par exemple), l'énergie de contact nécessaire à l'écrantage résiduel entre les deux surfaces peut être calculée et on obtient par la théorie électrostatique (interaction de Coulomb) une énergie (E_{misfit} , Equation 26) fonction de a_{eff} , σ et σ' (qui correspondent à une densité de charge) et α' une constante de « misfit » provenant de données expérimentales.

$$\text{Equation (26) : } E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2$$

a_{eff} : Surface effective de contact (m²)

σ et σ' : Densité d'écrantage de charge des deux surfaces en contact (e/Å²)

α' : Constante de « misfit » (kJ/(mol/Å²))

Les liaisons hydrogènes sont ici considérées comme des liaisons de très courte distance (distances plus courtes que des liaisons de Van der Waals) et les énergies de liaison hydrogène sont de l'ordre du kJ/mol (Klamt et Eckert, 2000). Cette énergie E_{hb} dépend de a_{eff} (la surface effective de contact), de σ_{don} et de σ_{acc} (les densités d'écrantage de charge pour le donneur et l'accepteur d'électron), et de deux paramètres ajustables σ_{hb} (la densité d'écrantage de charge pour la liaison hydrogène et c_{hb} un coefficient de la liaison hydrogène). E_{hb} qui est non nulle si soit $\sigma_{don} < -\sigma_{hb}$ soit $\sigma_{acc} < -\sigma_{hb}$ se calcule selon l'Equation 27 :

$$\text{Equation (27) : } E_{hb}(\sigma, \sigma') = a_{eff} c_{hb} \min\{0, \min(0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}) \max(0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb})\}$$

a_{eff} : Surface effective de contact (m^2)

σ_{hb} : Densité d'écrantage de charge pour la liaison hydrogène ($e/\text{\AA}^2$)

σ_{don} : Densité d'écrantage de charge pour le donneur ($e/\text{\AA}^2$)

σ_{acc} : Densité d'écrantage de charge pour l'accepteur ($e/\text{\AA}^2$)

c_{hb} : Coefficient de la liaison hydrogène (m^2)

La Figure 12 (Klamt et Eckert, 2000) représente une molécule de CO_2 entourée de plusieurs molécules d'eau. L'oxygène de l'eau (densité d'écrantage de charge positive) forme une liaison hydrogène avec l'hydrogène d'une molécule d'eau voisine (densité de charge négative). L'interface entre la molécule de CO_2 et une molécule d'eau est représentée par deux surfaces représentant la densité de charge à l'interface entre ces deux molécules. La densité est plutôt négative (zone accepteur d'électrons) proche du carbone et plutôt positive (zone donneur d'électrons) proche de l'oxygène de l'eau.

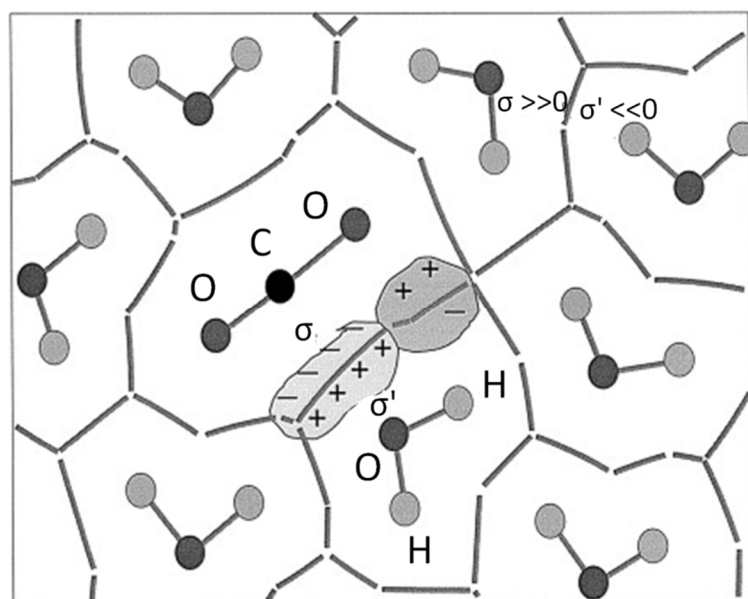


Figure 12. Illustration du modèle COSMO-RS pour une molécule de CO_2 entourée de molécules de H_2O . σ et σ' représentent la densité d'écrantage de charge de deux surfaces en contact entre deux molécules (Klamt and Eckert, 2000).

La dernière contribution de l'énergie d'interaction totale donnée par le logiciel est celle de l'interaction de type Van der Waals E_{vdw} (Equation 28). Cette équation dépend fortement du type d'élément atomique et prend en compte la surface effective de contact (a_{eff}), les paramètres de Van der Waals (τ_{vdw} et τ_{vdw}') de l'élément atomique (par exemple $\tau_{vdw}(H) = 0,0361$ kJ/mol/ $\text{\AA}$ et

$\tau_{vdw}(C)=0,0401 \text{ kJ/mol/\AA}$ (Mortazavi Manesh, 2014)) qui tient implicitement compte de la répulsion de Pauli (r^{-12}) et de l'attraction de forces de London (r^{-6}).

$$\text{Equation (28) : } E_{vdw} = a_{eff}(\tau_{vdw} + \tau'_{vdw})$$

a_{eff} : surface effective de contact (m^2)

τ_{vdw} et τ'_{vdw} : paramètres spécifiques des éléments atomiques

Cependant il semble qu'un calcul de DFT ne peut à lui seul décrire un système gouverné par les interactions dispersives (Rappé et Bernstein, 2000). La théorie de perturbations à symétrie adaptée SAPT peut être une alternative à l'étude d'un système gouverné par les interactions de Van der Waals.

Cette méthode peut être couplée à un calcul de DFT permettant d'accélérer les calculs (SAPT-DFT). Il est alors possible de déterminer les types d'énergies d'adsorption et leurs natures. Lazar et al. (2013) ont montré à l'aide d'un modèle DFT-SAPT que 60% de l'énergie d'attraction entre un petit composé organique et le graphène résulte des interactions dispersives. Wang et al. (2014) ont montré l'importance de ces interactions dispersives dans les interactions π - π entre du benzène et une feuille de graphène.

Ces méthodes de calculs quantiques ne prennent pas en compte l'effet du solvant qui ne peut être négligé pour étudier les phénomènes d'adsorption. COSMO-RS est une solution pour étudier les équilibres d'adsorption (Mehler et al., 2002).

De nombreuses études ont été réalisées avec COSMO-RS sur les mélanges de liquides ioniques. Diedenhofen et Klamt (2010) ont écrit une revue sur le sujet. Ils insistent sur le fait que les interactions moléculaires proviennent de calculs quantiques ce qui rend les modélisations de COSMO-RS pertinentes pour prédire les propriétés des liquides ioniques et les propriétés thermodynamiques de soluté dans des solvants. Certaines équipes de chercheurs ont utilisé ce modèle pour prédire les énergies d'interactions liquides ioniques-carbone activé et liquides ioniques-eau (Palomar et al., 2009) en montrant l'importance des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogènes par simulation des interactions d'un feuillet de graphène avec un liquide ionique.

Neves et al. (2014) ont prédit à l'aide de COSMO-RS l'influence de la structure de liquides ioniques sur l'adsorption sur des carbones activés (un mélange 90/10 de feuilles de graphènes non oxydées et oxydées) dans l'eau. Ces auteurs ont également prédit à l'aide de cette méthode que l'augmentation de la concentration en sel Na_2SO_4 améliore l'adsorption des liquides ioniques.

Bahri et al. (2012) ont quant à eux prédit le coefficient de partage carbone/eau, la solubilité ainsi que l'enthalpie d'excès (la différence entre l'enthalpie d'un mélange idéal et l'enthalpie d'un mélange de composés purs qui indique l'affinité du composé avec l'eau) de différents conformères du diuron dans le but d'étudier l'affinité des conformères avec le carbone ou le solvant. Cette étude a permis une meilleure compréhension des isothermes d'adsorption du diuron à différentes températures.

Enfin Neves et al. (2014) souligne la limite de cette méthode qui ne prend pas en compte les aspects de porosité du carbone qui sont non négligeables dans le processus d'adsorption.

e) Relation quantitative structure activité (RQSA)

Les modèles de Relation quantitative structure activité (RQSA), également appelés relation quantitative structure propriété (RQSP) ou réseaux de neurones sont fréquemment utilisés pour prédire l'activité biologique de molécules à partir de leurs propriétés physico-chimiques (Zhi et al., 2015).

Dans le domaine de l'adsorption de polluants sur des carbones activés, Brasquet et Le Cloirec (1999) ont validé l'utilisation de modèle RQSA pour prédire l'adsorption de polluants sur des grains de carbones activés à partir de différentes variables physico-chimiques des molécules.

Dans le but de prédire les quantités adsorbées de polluants organiques sur des grains de carbones activés, Magnuson et Speth (2005) ont utilisé le coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}) des molécules, la somme du nombre de leurs groupes amines primaire et secondaire, un paramètre lié à leurs formes, leur polarisabilité, la composante la plus grande de leur dipôle qui est perpendiculaire à la longueur de la molécule, leur masse molaire, les énergies de leurs orbitales moléculaires, leurs enthalpies de formation, leur surface accessible par le solvant, etc. Les cinq premiers paramètres cités ci-dessus ont permis de prédire la quantité de polluants adsorbés. Il a été cependant difficile de prédire l'adsorption de certains groupes comme les polysulfonate aromatique.

Le modèle RQSA développé par De Ridder (2012) prédit une quantité adsorbée de 134 micropolluants sur des carbones activés commerciaux avec une précision de $\log(0,5)$. Quatre différentes classes ont été réalisées en fonction des propriétés des solutés : aliphatique contenant des groupes pouvant faire de liaisons hydrogènes, aliphatique ne contenant pas de groupes pouvant faire des liaisons hydrogènes, aromatique contenant des groupes pouvant faire des liaisons hydrogènes, aromatiques contenant des groupes pouvant faire de liaisons hydrogènes. Le coefficient de partage hydrophobe $\log D$ est la variable qui contrôle la quantité adsorbée pour les quatre classes. Cependant, à plus faible $\log D$, la quantité adsorbée dépend de la capacité à faire des liaisons hydrogènes (pour tous les solutés) et de la capacité à faire des liaisons π - π (pour les solutés aromatiques). Les forces de London (exprimées par le paramètre de polarisabilité α) sont dominantes uniquement pour la classe aliphatique ne pouvant pas faire des liaisons hydrogènes avec le carbone activé.

f) Cinétiques et isothermes d'adsorption en mélange – compétition d'adsorption

La compétition sur la cinétique et l'équilibre d'adsorption de micropolluants sur carbones activés est peu comprise et représente un intérêt important (Yang et al., 2010).

Le phénomène de blocage des pores peut être influencé par le carbone et par la nature des molécules. Par exemple, Pelekani et Snoeyink (2000) montrent que l'augmentation du volume poreux de l'adsorbant et du nombre de supermicropores (de 8 à 20 Å) diminue les effets de la compétition. Yang et al. (2010) montrent quant à eux des effets compétitifs liés aux propriétés chimiques des adsorbats en observant que la quantité adsorbée sur des nanotubes de carbone d'une molécule non polaire (naphtalène) dépend de la forme dissociée ou non de la molécule en compétition (2,4-dichlorophénol et 4-chloroaniline). Bansal et Goyal (2005) proposent dans *Activated carbon*

adsorption, que la quantité adsorbée de molécules en mélanges binaires dépend de la densité de la couche adsorbée et donc de l'orientation des molécules dans la porosité.

Zhang et al. (2005) suggèrent que la diminution de l'adsorption sur des carbones activés commerciaux à faible concentration (concentration à l'équilibre inférieure à 2,3 mmol/L) d'un mélange de phénol (chargé négativement) et d'aniline (chargé positivement) par rapport à l'adsorption des composés seuls provient de la diminution du nombre de sites d'adsorption disponibles après la formation de complexes phénol-aniline de taille plus grosse que les molécules seules. A plus forte concentration (concentration à l'équilibre supérieure à 2,3 mmol/L) la quantité adsorbée en mélange peut être améliorée par rapport aux quantités adsorbées pour les composés seuls par la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules adsorbées et les molécules présentes en solution.

La compétition entre composés peut être étudiée sous l'angle des modèles applicables aux cinétiques et aux isothermes d'adsorption. Une étude a été réalisée pour un mélange caféine/diclofénac sur un lit de grains de carbone activé (Sotelo et al., 2014). Cette étude met en évidence un phénomène de compétition pour les sites d'adsorption en montrant que la quantité adsorbée de polluants est plus importante de 29,1 % pour la caféine et de 32,1 % pour le diclofénac en adsorption monocomposé qu'en mélange binaire. De plus, l'étude du mélange binaire à différentes concentrations et le calcul des différents coefficients de diffusion (modèle diffusionnel) a permis de mettre en avant la diffusion de surface comme mécanisme limitant la cinétique d'adsorption. Une autre étude réalisée sur la compétition de composés phénol et furfural sur lit de grains de carbone activé (Sulaymon et Ahmed, 2007), montre qu'aucune compétition n'est observée en début d'adsorption, puis, avec l'augmentation du chargement en composés du lit de grains de carbone activé, le composé faiblement adsorbé (le furfural) est déplacé vers l'avant du lit par le composé s'adsorbant fortement (le pentachlorophénol).

Les modèles d'adsorption diffusionnels et isothermes non linéaires parviennent à reproduire la compétition d'adsorption sur lit de GCA (Sulaymon et Ahmed, 2007) (Sotelo et al., 2014). Ces isothermes multicomposés peuvent être modélisées par des isothermes de Freundlich par exemple (Sheindorf et al., 1981).

L'étude de l'adsorption de systèmes comportant plus de deux molécules en solution est également importante, pour comprendre l'adsorption en milieu naturel par exemple.

Des études ont été faites sur des systèmes ternaires, comme l'adsorption de trois colorants sur des grains de carbones activés Al-Degs et al. (2007) qui montrent la possibilité d'extrapoler des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir et de Redlich-Peterson de système simple et binaire à un système ternaire.

Une autre méthode pour étudier la compétition consiste à précharger un carbone activé avec une molécule et d'étudier les coefficients de diffusion et les quantités adsorbées en fonction du chargement des carbones. On retrouve dans l'ouvrage de Tang (2007), l'exemple de la diminution drastique de la vitesse d'adsorption et de la quantité adsorbée de l'atrazine avec l'augmentation du taux de chargement de colorant rouge congo (2 mg/L à 8 mg/L) pour cinq carbones activés.

Enfin pour des mélanges complexes de concentration inconnue, l'étude des cinétiques d'adsorption peut être réalisée en caractérisant toutes les molécules non adsorbées par mesure de la demande biochimique en oxygène (DBO) ou par le carbone organique total (COT). Ce type d'étude ne

rend pas compte l'affinité des divers micropolluants avec le carbone. Ainsi deux méthodes sont présentées par Brenner dans Adsorption Calculations and Modelling (2013). La première consiste à classer les molécules selon trois groupes (non adsorbable, faiblement adsorbable et fortement adsorbable), puis d'étudier la quantité adsorbée en fonction de la concentration finale de chacun des groupes par méthode une méthode globale (comme la DBO et le COT) dans le but de déterminer trois isothermes d'adsorption. Une deuxième méthode consiste à ajouter un micropolluant de concentration connu dans un mélange complexe et d'étudier son adsorption (Brenner, 2013).

g) Adsorption et compétition en présence de matière organique

En effluent réel, l'efficacité des carbones activés pour adsorber les micropolluants dans l'eau peut être impactée par la présence de matières organiques dissoutes (MOD). Ces MOD proviennent de la décomposition de végétaux, des animaux et des micro-organismes ou bien du rejet des stations d'épuration. Elles sont de natures différentes et comprennent des carbohydrates, des acides fulviques, des acides aminés, certains hydrocarbonés, des sucres, des pigments, etc. (Vacher, 2004). La concentration en matière organique dans les rivières du monde varie entre 0,6 et 14,2 mg/L et le carbone organique dissout entre 2 et 8 mg_C/L (Leenheer et Rostad, 2004). Les méthodes analytiques globales, comme la mesure du carbone organique total ou dissout, l'oxydabilité au KMnO₄ (Ajeegah et al., 2010) ou bien des méthodes de chromatographie (Vacher, 2004) sont utilisées pour les caractériser.

De nombreuses études de la littérature traitent de la compétition de l'adsorption de micropolluants en présence de matières organiques naturelles. L'adsorption de micropolluants (diclofénac, benzotriazole, gabapentin etc.) sur poudre de carbone activé a par exemple été étudiée dans de l'eau prélevée en sortie de station d'épuration et traitée par différentes membranes (ultrafiltration et nanofiltration) pour obtenir des eaux qui ont différentes fractions de matières organiques (Zietzschmann et al., 2014). Des effets de compétitions moins importants ont été observés dans l'eau qui possède des fractions de matières organiques de petite taille (autant de matière de 500 g/mol que de matière de 1000 g/mol) que dans l'eau qui possède des grandes fractions (principalement des matières de 1000 g/mol), mettant en évidence des effets de blocage de pores lors de l'adsorption de micropolluants (Zietzschmann et al., 2014). Il apparaît également que certaines fractions de matière organique de petite taille peuvent rentrer en compétition avec certains micropolluants qui sont faiblement adsorbés (iopromide et sulfaméthoxazole) (Zietzschmann et al., 2014).

Des molécules proches des matières organiques naturelles comme des acides humiques ou des acides fulviques, de masses moléculaires connues, ont été mises en solution et leur effet a été étudié sur l'adsorption de micropolluants. Par exemple, Li et al. (2003) montre que lors de l'adsorption d'atrazine sur poudre de carbone activé en présence de deux composés (du poly(styrene sulfonate)) de 1800 g/mol (de masse molaire permettant de simuler de la matière organique) et du p-dichlorobenzène de 147 g/mol, deux effets d'inhibition de l'adsorption sont en jeu :

- La compétition directe due aux fractions de la matière organique facilement adsorbable,
- Le blocage d'accès aux pores dû aux fractions de fortes masses moléculaires

7) Caractérisation d'échantillons après adsorption et problématique liée à l'eau adsorbée dans les carbones activés

a) Caractérisation de la porosité des carbones activés après adsorption

Peu de publications décrivent l'adsorption de gaz après adsorption de micropolluants sur carbones activés. Guedidi et al. (2013) ont étudié la porosité de fibres de carbones activés par adsorption de CO₂ et N₂ avant et après adsorption d'ibuprofène. Les mesures montrent que l'adsorption de l'ibuprofène pourrait se faire dans les ultramicropores ainsi que les supermicropores. Les mesures d'adsorption de gaz comparées aux volumes calculés à partir des quantités adsorbées montrent le remplissage non complet des pores à cause du blocage de certains ultramicropores par les molécules d'ibuprofène.

Delpeux-Ouldriane (2010) a montré par adsorption d'azote sur des tissus de carbone mésoporeux que les mésopores sont les pores utiles à l'adsorption pour une forme neutre de bentazone. Pour la forme anionique du bentazone, l'adsorption d'azote et de CO₂ montre que l'anion bentazone préfère s'adsorber dans les ultramicropores. A pH plus élevé (pH 12) le volume occupé des micropores est moins grand du fait de la dissociation des groupes de surfaces acides qui repoussent le bentazone anionique. Ces résultats montrent que l'adsorption de bentazone est principalement due à des interactions dispersives.

Dans le domaine des supercondensateurs, Azais (2003) a étudié le vieillissement d'électrodes de carbone poreuses par adsorption d'azote. La surface spécifique de l'électrode peut diminuer de 2350 m²/g à 1280 m²/g ce qui montre que des produits de décomposition se forment et bloquent une partie de la porosité lors du fonctionnement d'un supercondensateur.

b) Adsorption d'eau dans les carbones activés

L'étude de l'adsorption d'eau en phase gaz sur des carbones activés est fréquente dans la littérature. Une compétition d'adsorption entre COV (composés organiques volatils) et les molécules d'eau a été remarquée sur des carbones activés d'origine végétale et synthétique (Bagreev et al., 2002). Les sites hydrophiles des carbones activés (principalement sur les bords) servent de sites de nucléation pour des clusters d'eau qui réduisent ainsi l'accès à la porosité de l'adsorbant (Yao et al., 2014). Pendleton et al. (1997) montrent qu'il existe une relation linéaire entre la quantité de sites hydrophiles et le pourcentage en oxygène des carbones activés. Il est alors plus difficile d'adsorber une molécule organique (du 2-Methylisoborneol dans leurs travaux) sur des carbones qui possèdent une forte quantité de sites hydrophiles occupée par des molécules d'eau.

Le développement de modèles numériques de Monte Carlo a permis de montrer que l'eau peut s'adsorber également sur un carbone dépourvu de sites hydrophiles grâce à la formation de clusters d'eau (Ohba et al., 2004).

Des travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés en milieu confiné par Vaitheeswaran et al. (2004). Sur des nanotubes (diamètre 0,81nm), les molécules d'eau semblent s'aligner « en zigzag »

dans ces structures, et la variation d'entropie entre les molécules d'eau en phase liquide et les molécules d'eau adsorbées sur le carbone est nulle (Vaitheeswaran et al., 2004).

L'eau peut rester adsorbée à des températures bien supérieures à 100°C dans un matériau microporeux d'après la loi de Laplace stipulant que tout fluide doit être en équilibre sous l'effet de forces de tension interfaciale qui s'exercent sur son périmètre et des forces de pression sur sa surface (Daïan, 2010). Pour des pores cylindriques l'équation de Laplace peut s'écrire (Equation 29).

$$\text{Equation (29) : } D = \frac{4\gamma}{P}$$

Avec :

P = pression du point d'ébullition (Pa)

γ = tension superficielle du liquide ($72,8 \cdot 10^{-3}$ N/m pour l'eau)

D = diamètre du pore (nm)

Pour l'eau et pour un diamètre de pore D de 0,4 à 2 nm correspondant au diamètre de pores de carbone microporeux, la pression varie entre 10^8 et 7×10^8 Pa (1000 et 7000 bar). Le diagramme de pression-température (Figure 13) permet d'établir que l'eau est dans un état supercritique pour ces pressions et températures. Une attention particulière sera portée sur la possible présence résiduelle d'eau dans les carbones activés, et ce, même à forte température.

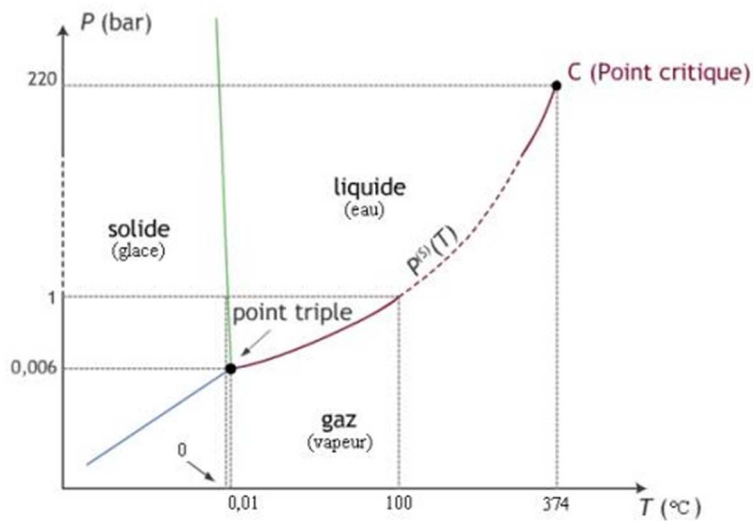


Figure 13. Diagramme de pression-température pour l'eau.

CHAPITRE B : MATERIELS ET METHODES

1) Caractéristiques des micropolluants

Neuf micropolluants ont été choisis pour réaliser cette étude dans la mesure où ces molécules sont présentes en nombre croissant dans l'environnement et ne sont pas éliminées complètement par le traitement des stations d'épuration classique par procédé des boues activées (Chapitre A). On y trouve le pentachlorophénol (PCP), le benzotriazole (BZT), le mécoprop (MCP), la caféine (CAF), la carbamazépine (CBZ), l'ibuprofène (IBP), le bisphénol-A (BPA), le diclofénac (DFN) et l'ofloxacin (OFX) (Figure 14). Elles constituent un panel intéressant pour étudier les mécanismes d'adsorption dans la mesure où elles ont certaines propriétés physico-chimiques communes (charge, polarisabilité pour certaines) et d'autres très différentes (taille, hydrophobicité...) (Figure 15, Figure 16, Tableau 6). L'ensemble des travaux ayant été réalisé à pH 7,4, les caractéristiques des micropolluants seront données à cette valeur de pH.

Les volumes des molécules ont été calculés avec le logiciel *ACD/ChemSketch* (2010). La molécule est dessinée dans le logiciel, sa structure développée est optimisée dans l'espace tridimensionnel. La molécule est alors placée dans le plus petit parallélépipède possible. La hauteur, largeur et épaisseur du parallélépipède auxquelles sont ajoutés les rayons de Van der Waals des atomes situés aux extrémités constituent pour notre étude les dimensions de la molécule. Les molécules ont différentes tailles et peuvent être classées en trois groupes : les « petites » (BZT, PCP, MCP et CAF (volume $\leq 0,36\text{nm}^3$)), les « moyennes » (CBZ, IBP et BPA ($0,36\text{nm}^3 \leq \text{volume} \leq 0,46\text{nm}^3$)) et les « grosses » (DFN et OFX (volume $\geq 0,56\text{nm}^3$)). Leurs charges globales diffèrent également avec quatre molécules chargées négativement au pH 7,4 (PCP, MCP, IBP et DFN), des molécules neutres (BZT, CAF, CBZ et BPA) et un zwitterion (OFX) (Figure 16, Tableau 7). Enfin trois molécules (MCP, CAF, OFX) se révèlent être hydrophiles d'après leur valeur de log D négatif au pH de travail 7,4. Le log de D est défini par l'Equation 30 (chemicalize.org, 2014). Cette donnée est plus précise que log K_{ow} dans la mesure où elle prend en compte la concentration en ions et en molécules dans l'eau.

$$\text{Equation (30) : } \log D = \frac{[\text{soluté}]_{\text{octanol}}}{[\text{soluté}]_{\text{eau}}^{\text{forme ionique}} + [\text{soluté}]_{\text{eau}}^{\text{forme neutre}}}$$

La polarisabilité (chemicalize.org, 2014) a été obtenue à partir d'une méthode calculatoire empirique (Miller et Savchik, 1979). Cette grandeur physique permet d'estimer la propension du nuage électronique de la molécule à se polariser.

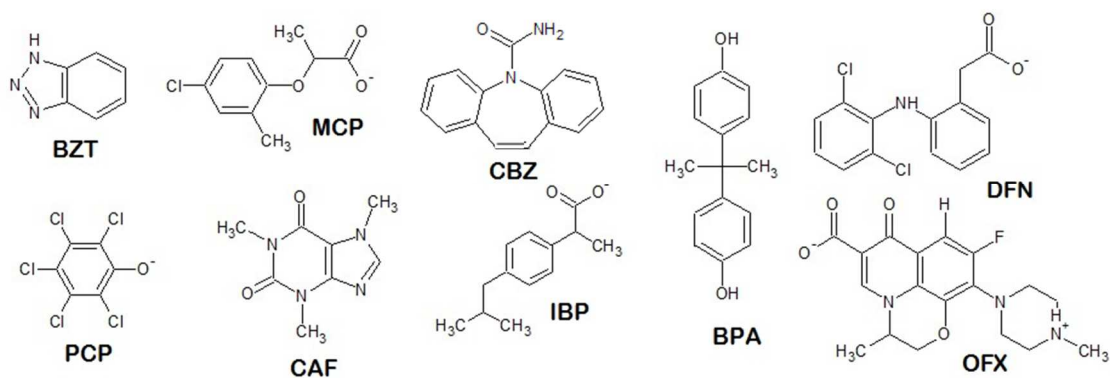


Figure 14. Formules chimiques développées des micropolluants à pH 7,4.

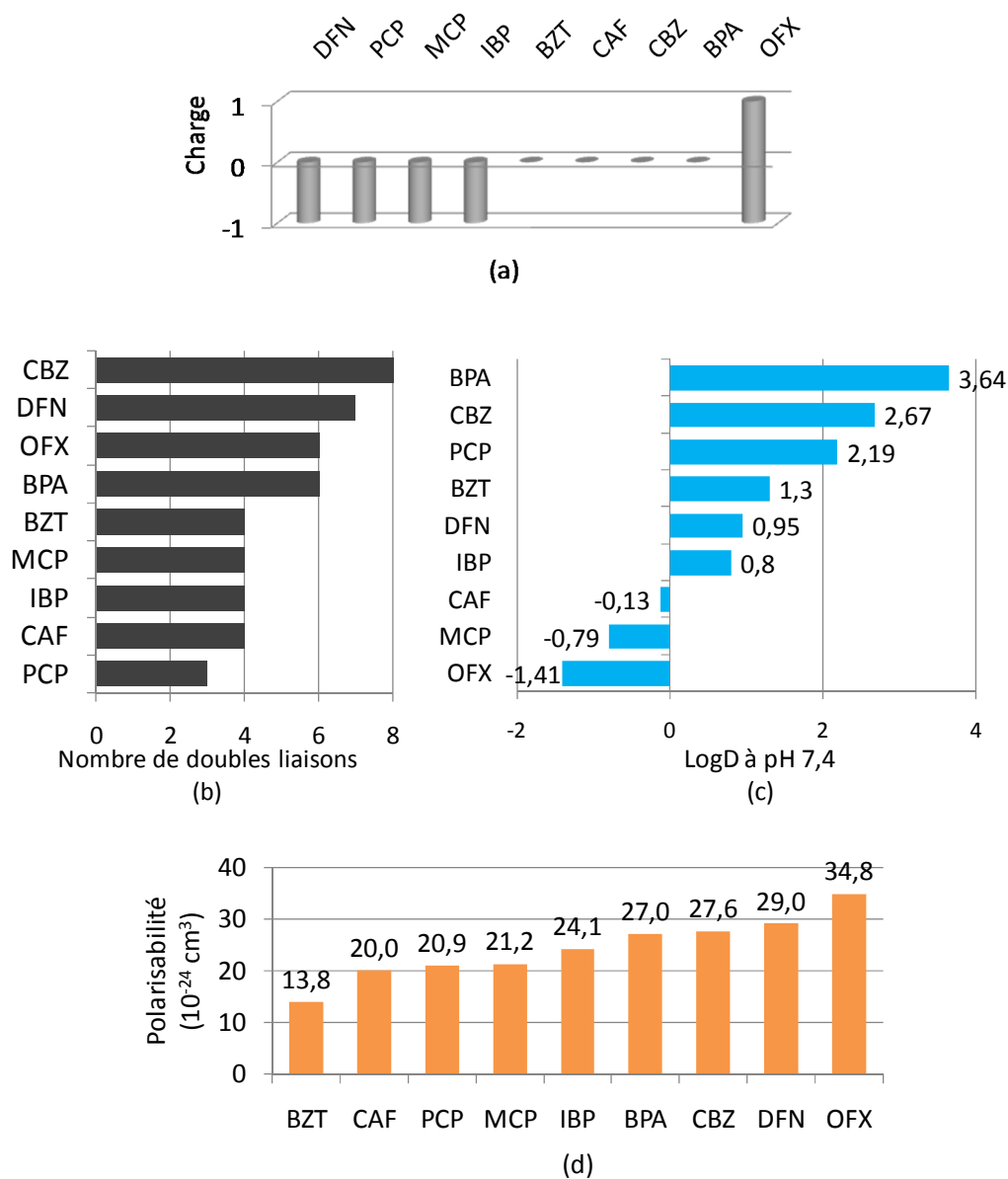


Figure 15. Propriétés physico-chimiques des micropolluants (a) : charge à pH 7,4, (b) : nombre de doubles liaisons (c) : log D à pH 7,4 (chemicalize.org, 2014), (d) polarisabilité (chemicalize.org, 2014).

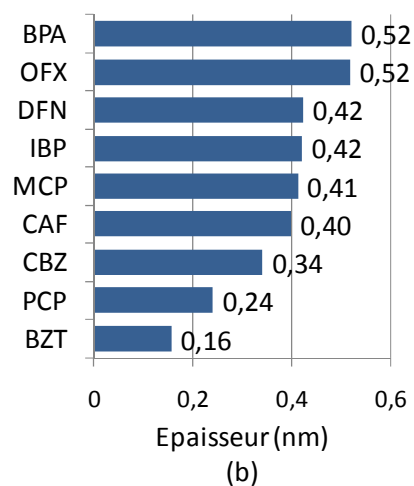
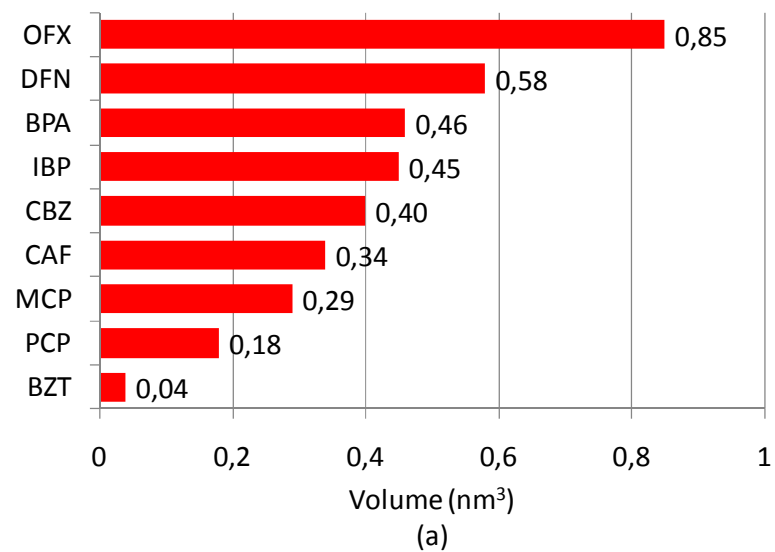


Figure 16. Dimensions des micropolluants (a) : volume en nm³, (b) : épaisseur en nm.

Molécule	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Épaisseur (nm)
BZT	0,6	0,4	0,16
PCP	0,9	0,8	0,24
MCP	1,0	0,7	0,41
CAF	1,0	0,9	0,40
CBZ	1,2	1,0	0,34
IBP	1,4	0,8	0,42
BPA	1,1	0,8	0,52
DFN	1,2	1,1	0,42
OFX	1,7	1,0	0,52

Tableau 6. Dimensions des micropolluants : longueur, largeur et épaisseur (nm).

Tous les micropolluants ont été fournis par Sigma-Aldrich. Leurs puretés sont supérieures à 98% (Tableau 7).

Produits utilisés	Référence	Pureté	pKa	M (g/mol)
Benzotriazole	B11400-100 g	99%	0,6 ; 8,6 (chemicalize.org, 2015)	119
Pentachlorophénol	P2604-5 g	98 %	5,00,6 ; 8,6 (chemicalize.org, 2015)	194
Mecoprop	36147-10 mg	99,6 %	3,50,6 ; 8,6 (chemicalize.org, 2015)	206
Caféine	C0750-100 g	≥ 98,5 %	14 (Swarbrick, 1987)	215
Carbamazepine	C4024-5 g	≥ 98 %	2,3 ; 13,9 (Punyapalakul et Sitthisorn, 2010)	228
Ibuprofène	14883-5 g	≥ 98 %	4,9 0,6 ; 8,6 (chemicalize.org, 2015)	236
Bisphenol A	239658-50 g	≥ 99 %	9,6 (Zeng et al., 2006)	266
Diclofénac	D6899-10 g	≥ 98 %	3,8 (O'Connor and Corrigan, 2001)	296
Ofloxacin	O8757-10 g	≥ 99 %	6,0 ; 8,3 (Babić et al., 2007)	361

Tableau 7. Référence, pureté, pKa et masse molaire des micropolluants utilisés.

Les sels, les solvants utilisés pour préparer les phases mobiles de HPLC ainsi que les réactifs pour les caractérisations de la chimie de surface des carbones activés sont mentionnés dans le Tableau 8. Les solutions de micropolluants sont réalisées dans un tampon phosphate qui maintient les solutions à pH constant de 7,4. Le tampon est préparé à partir des sels Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 dissous dans l'eau ultrapure (résistivité de 18,2 M Ω à 25°C) avec une concentration de 4,3042 g/L pour Na_2HPO_4 et de 1,1796 g/L pour KH_2PO_4 (Handbook of Chemistry and Physics, 1990).

Produits utilisés	Fabricant	Pureté ou concentration
Dihydrogénophosphate de potassium	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Hydrogénophosphate de sodium	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Méthanol (MeOH) pour HPLC	Sigma-Aldrich	≥ 99,9 %
Acétonitrile pour HPLC	Carlo Erba Reagents	99,9 %
Acide phosphorique	Acros Organics	85 % dans l'eau
Ethanol absolu	Sigma-Aldrich	99,8 %
Hydroxyde de sodium	Riedel-de Haën	0,01 mol/L
Acide chlorhydrique	Carl Roth	0,01 mol/L
Hydrogénocarbonate de sodium	Chimie-plus laboratoires	99,5 %
Carbonate de sodium	Fluka	99,5 %
Ethoxyde de sodium	Alfa Aesar	96 %

Tableau 8. Liste des sels, solvants et réactifs utilisés.

2) Analyses chimiques et texturales des adsorbants

Les 3 carbones activés utilisés ont été fournis par DACARB, Asnières sur Seine, France. Le premier est le tissu KIP 1200 (Activated Carbon Fiber Kuractive 700-15 de Kuraray, Japon). Il a pour précurseur une résine phénolique. Le deuxième est le feutre CSV 4 et le troisième est le tissu BBV 800. Ces deux derniers ont pour précurseur de la viscose.

Les surfaces spécifiques BET, les volumes microporeux et mésoporeux des carbones (Tableau 9) ont été déterminés par adsorption-désorption de N_2 à 77K et adsorption de CO_2 à 273K à l'aide d'un sorptomètre (ASAP 2020, Micromeritics).

Les échantillons ont été préalablement séchés dans un dessiccateur contenant du gel de silice pendant plus d'une semaine puis dégazés à 250°C pendant un temps supérieur à 9 heures sous vide à 2×10^{-3} mm Hg.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77K sont donnés (Figure 71 en annexe 2a)) et montrent une capacité d'adsorption importante d'azote pour le tissu KIP 1200 (396 cm³/g) suivi du feutre CSV 4 (333 cm³/g) et du tissu BBV 800 (235 cm³/g). Le tissu BBV 800 présente une hystérésis importante caractéristique de la présence de mésopores. Les deux autres adsorbants sont exclusivement microporeux dans la mesure où ils ne présentent pas une telle hystérésis.

La surface BET a été déterminée sur une plage de P/P° allant de 0,01 à 0,05. L'ordre des surfaces spécifiques BET suit l'ordre des volumes poreux avec le tissu KIP 1200 qui possède une surface spécifique la plus élevée de 1560 m²/g, suivi du feutre CSV 4 avec 1230 m²/g et le tissu BBV 800 avec 922 m²/g.

La distribution de tailles de pores (0,50 à 249 nm) est obtenue grâce à un modèle de pores en fente finie (modèle N2@77-Carb Finite Pores, As=6, 2D-NLDFT, Regularization = 0,0316, de Jagiello et Olivier (2013) simulé par NLDFT (Non Linear Density Functional Theory) et appliqué à l'isotherme d'adsorption de N₂ à 77K (Figure 18). Dans le domaine des ultramicropores, la distribution (0,33 à 0,80 nm) est obtenue par une simulation DFT avec un modèle de pore en fente infinie (modèle CO2@273-Carbon Slit Pores, 0-10 atm, NLDFT, (Jagiello and Thommes, 2004a)) de l'isotherme d'adsorption de CO₂ à 273K (Figure 18).

Le tissu KIP 1200, le feutre CSV 4 et le tissu BBV 800 ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 17). Les fibres semblent cylindriques et lisses pour le tissu KIP 1200 et rainurées et possédant plus d'aspérités pour le feutre CSV 4 et le tissu BBV 800. Concernant la taille des fibres (Tableau 9 et Figure 17), la taille moyenne d'une fibre du tissu KIP 1200, du feutre CSV 4 et du tissu BBV 800 a été calculée avec le logiciel Image J (rsb.info.nih.gov/ij/) à partir d'une vingtaine de fibres (Tableau 8). Elles sont du même ordre de grandeur, légèrement plus petites pour le tissu KIP 1200 que pour les autres.

Carbone activé	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume des ultra-micropores (0,2 à 0,8nm) [§] (cm ³ /g)	Volume des super- micropores (0,8 à 2nm)* (cm ³ /g)	Volume des mésopores (2 à 50nm)* (cm ³ /g)	Diamètre des fibres (µm)
Tissu KIP 1200	1560	0,33	0,21	0	12,6
Feutre CSV 4	1230	0,24	0,16	0,01	17,6
Tissu BBV 800	922	0,24	0,06	0,19	17,1

Tableau 9. Caractéristiques texturales des carbones activés.

* obtenus par adsorption de N₂ à 77K (Echantillons 206, 230 et 272 pour les volumes)

§ obtenus par adsorption de CO₂ à 273K (Echantillons 437, 397 et 438 pour les volumes)

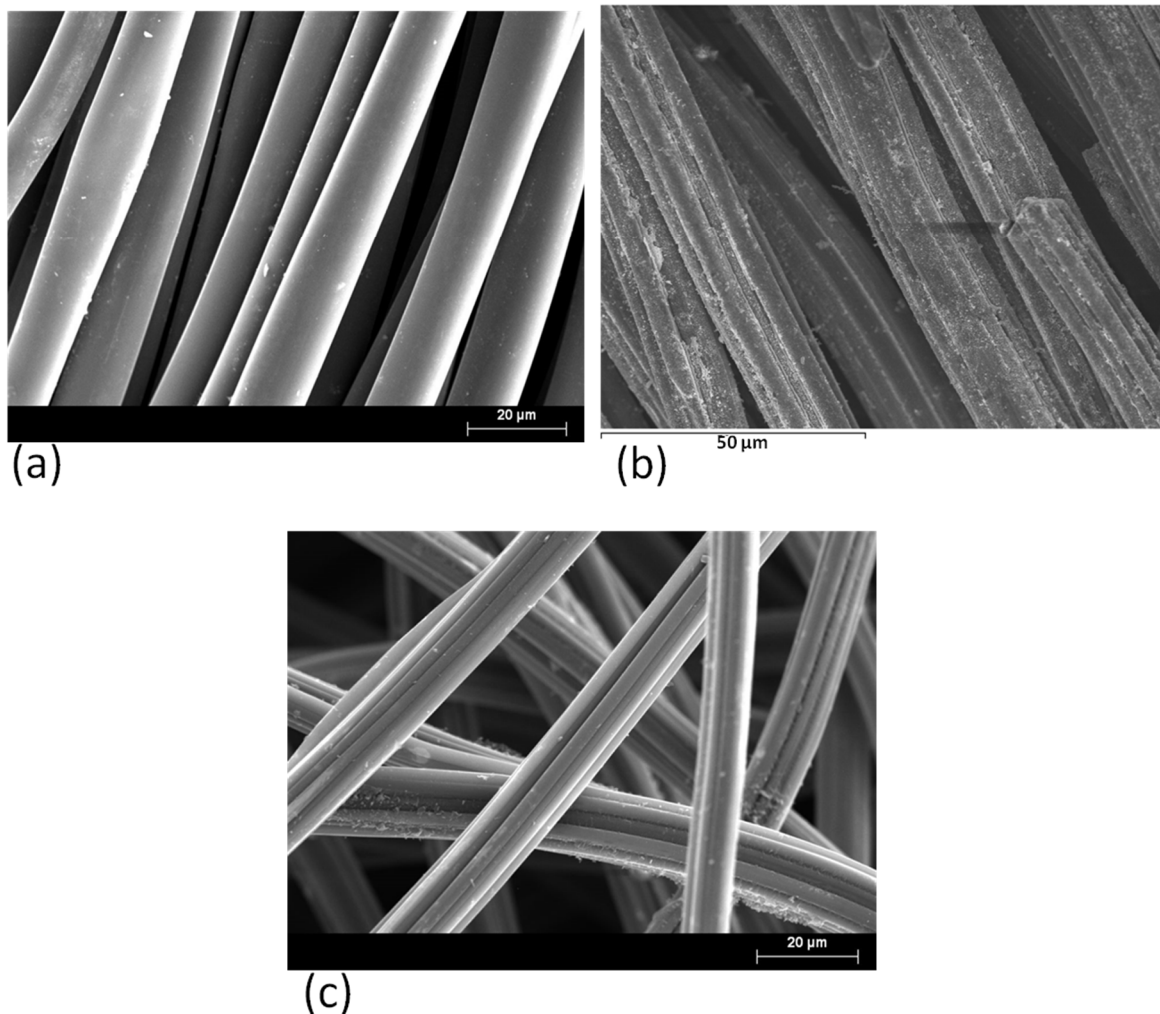


Figure 17. Clichés MEB du tissu KIP 1200 (a), du tissu BBV 800 (b) (image BRGM - Université d'Orléans - CNRS), et du feutre CSV 4 (c) à grossissement 1000X.

Le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4 possèdent uniquement des micropores alors que le tissu BBV 800 possède en plus des mésopores (Tableau 9) et (Figure 18). Le tissu KIP 1200 est l'adsorbant qui a le plus grand volume ultramicroporeux ($0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$) et supermicroporeux ($0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$). Le feutre CSV 4 possède un peu moins de volume ultramicroporeux ($0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$) et un peu moins de volume supermicroporeux ($0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$) que le tissu KIP 1200. Le tissu BBV 800 possède le même volume ultramicroporeux que le feutre CSV 4, un volume supermicroporeux plus faible ($0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$) et un volume mésoporeux important ($0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$). Notons que les modèles utilisés annulent le volume incrémental pour certaines tailles de pores provoqué par un lissage du signal. Les distributions de tailles de pores données Figure 18 appoquent de la réalité mais ne la représentent pas parfaitement.

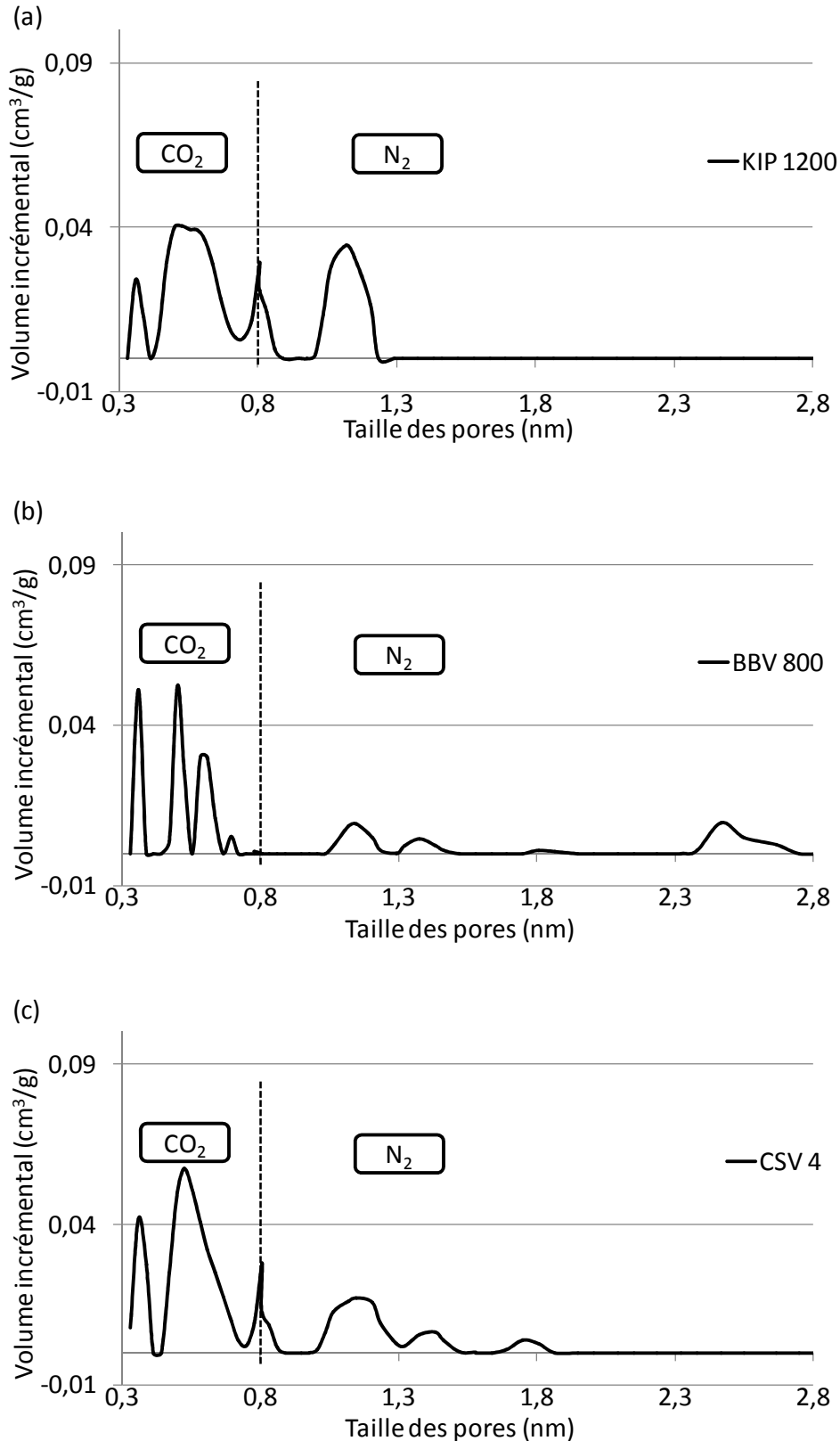


Figure 18. Distribution de taille de pores (modèle CO₂@273-Carbon Slit Pores, 0-10 atm, NLDFT) par adsorption de CO₂ à 273K (Echantillons 437,397 et 438) à gauche des pointillés et distribution de taille de pores (modèle N₂@77-Carb Finite Pores, As=12, 2D-NLDFT, Régularisation = 0,0316) par adsorption de N₂ à 77K (Echantillons 206, 230 et 272) à droite des pointillés pour le tissu KIP 1200 (a), le tissu BBV 800 (b) et le feutre CSV 4 (c).

Les fonctions de surfaces ont été dosées par titrage de Boehm (Tableau 10) (Boehm, 1994). L'acide chlorhydrique a été utilisé pour doser les fonctions basiques, l'hydrogénocarbonate de sodium pour doser les fonctions acides carboxyliques, le carbonate de sodium pour les fonctions acides carboxyliques et lactones, l'hydroxyde de sodium pour les fonctions acides carboxyliques, les lactones et les phénols alors que l'éthoxyde de sodium a été utilisé pour doser les fonctions acides carboxyliques, lactones, phénols et carbonyles. Expérimentalement, des échantillons 0,075 g de carbone broyé ont été placés dans 5 flacons de 25 mL de solution de chacun des réactifs précédents à 0,01 mol/L sous agitation pendant 48 h. Puis, les solutions ont été ensuite filtrées sur un filtre de 0,45 μm (Merck Millipore). Les solutions ont été dosées en retour soit par HCl (0,01 mol/L) pour les solutions préparées à partir de réactifs basiques (NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH), soit par NaOH (0,01 mol/L) pour les solutions à base de réactif acide HCl. La solution de NaOC_2H_5 a été préparée dans de l'éthanol absolu pour éviter toute réaction avec l'eau. Le dosage a été réalisé sur un mélange 1 pour 1 en volume entre l'éthoxyde à analyser et une solution de HCl à 0,01 mol/L.

Le pH_{pzc} a été mesuré pour les différents substrats par la mesure dite de dérive du pH (Lopez-Ramon et al., 1999). Le pH_{pzc} correspond au pH pour lequel la charge globale du carbone est neutre. Le CO_2 dissous a été évacué par bullage de N_2 dans 5 flacons de 25 mL de solution de NaCl (0,01 mol/L) pendant 1 h. Le pH a ensuite été ajusté à pH = 3, 4,5, 8, 9,5 et 11,5 avec NaOH ou HCl (0,1 mol/L) puis 0,075 g de carbone a été ajouté. Les solutions ont été agitées mécaniquement pendant 48h. Les solutions ont subi un barbotage d'azote pendant 1 h puis leur pH a été mesuré. La valeur du pH_{pzc} est celle pour laquelle $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ (Tableau 10).

	Acides carboxyliques (mmol/g)	Lactones (mmol/g)	Phénols (mmol/g)	Carbonyles (mmol/g)	Total oxygénées (mmol/g)	Total basiques (mmol/g)	Somme des fonctions (mmol/g)	pH_{pzc}
KIP 1200	0,02	0,03	0,05	0,37	0,47	0,21	0,68	8,75
CSV 4	0,01	0,06	0,17	0,53	0,77	0,20	0,97	7,85
BBV 800	0,97	0,23	1,19	1,50	3,89	0,62	4,51	7,30

Tableau 10. Caractéristiques chimiques des carbones activés.

Les fonctions carbonyles sont majoritaires pour le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4. Les deux carbones possèdent peu de fonctions de surfaces. Ces deux adsorbants sont globalement chargés positivement au pH de travail tandis que le tissu BBV 800 est globalement neutre. Ce dernier possède environ 5 fois plus de fonctions de surface que le feutre CSV 4 et 7 fois plus que le tissu KIP 1200. Il possède principalement des carbonyles (1,50 mmol/g), des phénols (1,19 mmol/g) et des acides carboxyliques (0,97 mmol/g).

3) Détection et analyse des micropolluants

Les molécules en solution ont été quantifiées par Chromatographie Liquide Haute Pression (pompes Waters 515 HPLC, injecteur automatique Waters 2707, colonne Sunfire C18, détecteur à barrette d'iode Waters 996, logiciel Empower, mode isocratique ou gradient). Les phases mobiles utilisées en mode isocratique pour l'analyse des composés seuls sont décrites dans le Tableau 12. Les domaines de calibration utilisés couvrent la gamme de 2 à 120 ppm. Le débit a été fixé à 1 mL/min.

	Longueur d'onde HPLC (nm)	Phase mobile (monocomposé)	Temps de rétention (monocomposé) (min)	Limite de quantification (monocomposé) (ppm)	Temps de rétention (mélange) (min)
BZT	254	MeOH/H ₂ O acidifiée (0,4% H ₃ PO ₄) 60v/40v	≈ 6	≈ 0,05	3,4
CAF	273	MeOH/H ₂ O 30v/70v	≈ 9	≈ 0,01	3,7
OFX	287	Acétonitrile/H ₂ O/KH ₂ PO ₄ à 0,01 mol/L 80v/20v	≈ 7	≈ 0,01	5,9
CBZ	285	MeOH/H ₂ O 60v/40v	≈ 8	≈ 0,05	12,4
BPA	276	MeOH/H ₂ O acidifiée (0,1% H ₃ PO ₄) 80v/20v	≈ 6	≈ 0,01	15,4
MCP	229	MeOH/H ₂ O/KH ₂ PO ₄ à 0,01 mol/L 70v/30v	≈ 6	≈ 0,05	16,8
IBP	222	MeOH/H ₂ O acidifiée (0,1% H ₃ PO ₄) 80v/20v	≈ 8	≈ 0,05	20,9
DFN	254	MeOH/H ₂ O acidifiée (0,1% H ₃ PO ₄) 80v/20v	≈ 10	≈ 0,01	20,9
PCP	311	MeOH/H ₂ O acidifiée (0,1% H ₃ PO ₄) 80v/20v	≈ 7	≈ 0,01	24

Tableau 11. Conditions d'analyses des micropolluants par HPLC en analyse monocomposé et en mélange.

Pour les analyses d'échantillons provenant de mélanges binaires et multicomposés, deux phases mobiles A et B ont été préparées (A à partir d'eau UHQ acidifiée par H₃PO₄ à 0,01 % en volume pour atteindre un pH de 2,6 et B à partir de 60 % d'acétonitrile et 40 % de A). Un gradient a alors été appliqué pour séparer les composés (Tableau 12). Le débit a été fixé à 0,5 mL/min.

Le chromatogramme obtenu pour l'analyse des mélanges avec un gradient de phases mobiles est montré sur la Figure 19. Le problème de co-élution de l'IBP et du DFN a été résolu par fait que le DFN

a une absorbance nulle à 222 nm. L'IBP a été quantifié par analyse à 254 nm après soustraction du signal provenant du DFN, grâce à la quantification préalable de ce dernier.

Les molécules ont été quantifiées à la même longueur d'onde en analyse monocomposé (Tableau 11) et en mélange.

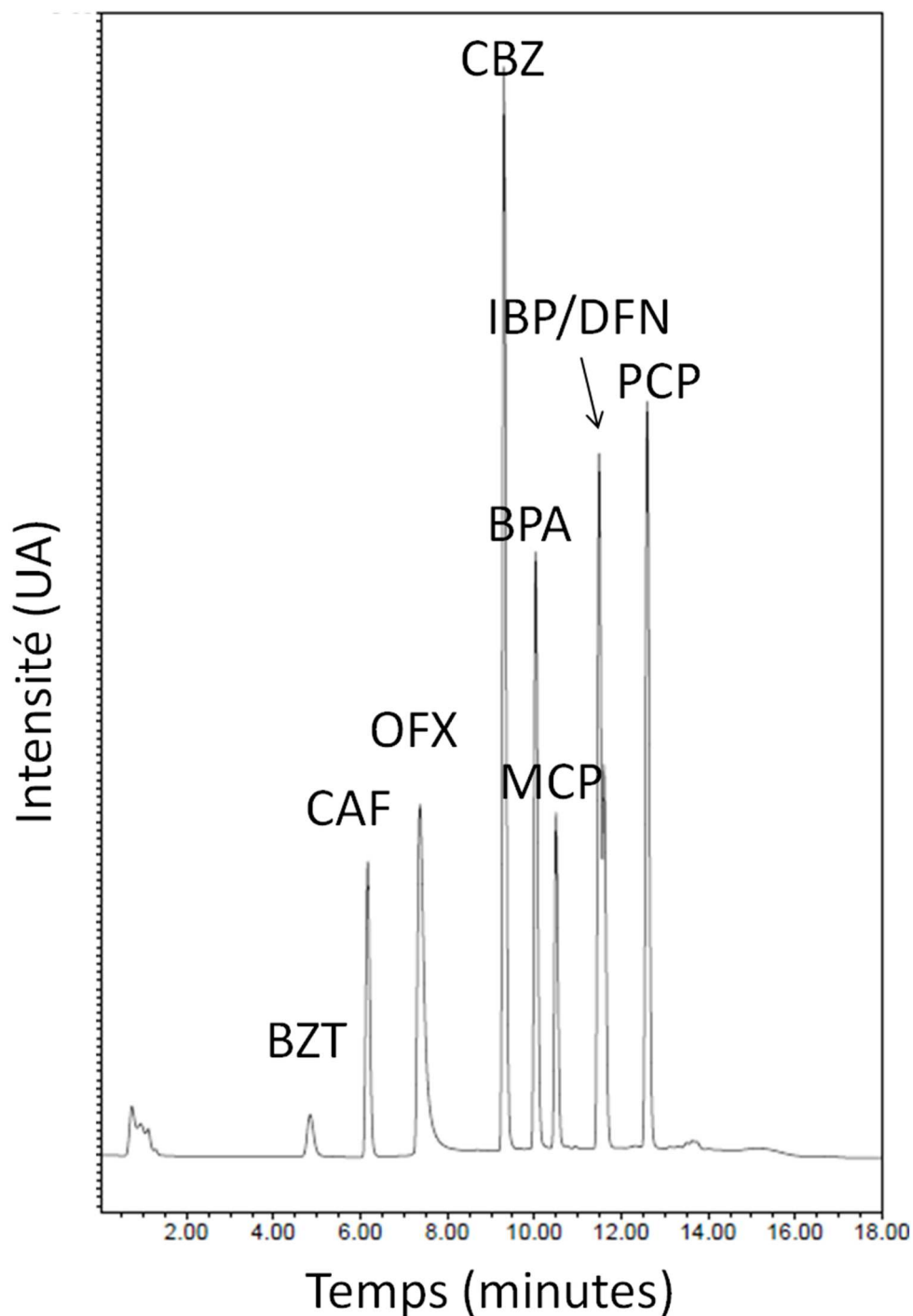


Figure 19. Chromatogramme de l'analyse des échantillons multicomposés à 222 nm (mode gradient) pour une concentration totale $C_t=10^{-4}$ mol/L.

Temps (minutes)	% (A)	% (B)
0	92	8
10	0	100
12	0	100
13	92	8
18	92	8

Tableau 12. Gradient de concentration des phases mobiles utilisées pour l'analyse des échantillons multicomposés par HPLC.

4) Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques aux fortes concentrations (concentration initiale $C_0 = 100$ ppm, i.e. environ 10^{-3} mol/L), ont été analysées *in situ* par un spectromètre UV (JASCO-970, longueur du trajet optique de 1 cm) piloté par ordinateur et alimenté en circulation fermée par une pompe HPLC en une solution de micropolluant (100 mL) qui est au contact d'un disque de carbone activé (Figure 20). La vitesse de l'agitation magnétique est réglée de sorte que le disque de carbone activé ne soit pas effilé au cours de l'expérience.

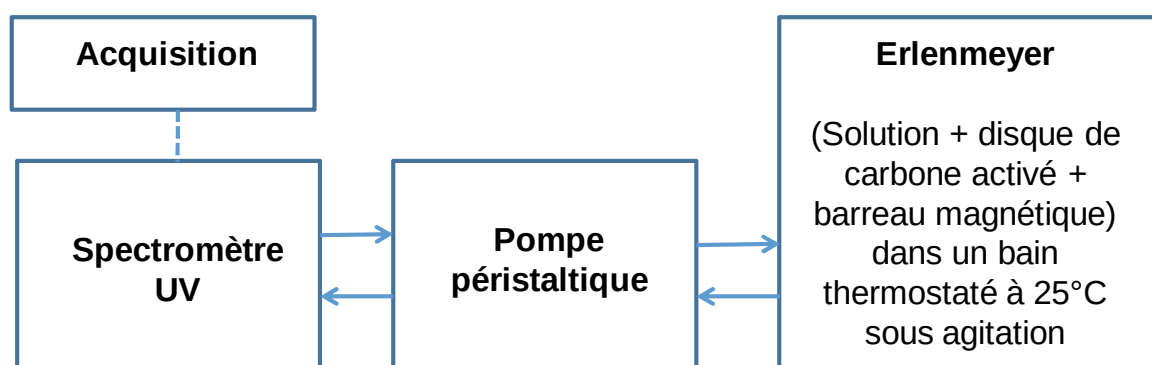


Figure 20. Schéma du montage d'analyse *in situ* des cinétiques.

Les autres cinétiques d'adsorption (préparées soit à $C_0 \approx 10^{-5}$ et 10^{-4} mol/L ($C_0 = 2$ et 50 ppm), soit à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L) ont été réalisées à l'aide d'un agitateur orbitalaire thermostaté à 25°C et agitées à 250 tr/min (Innova 40, New Brunswick). Les disques de tissu et de feutre ont été découpés à l'emporte pièce et pesés (≈ 20 mg). Les disques de d'adsorbants ont été introduits dans 25 mL de tampon phosphate pendant plus de 2 h dans le but d'éliminer toutes les bulles de gaz.

Pour les cinétiques d'adsorption de concentration initiales $C_0 \approx 10^{-5}$ et 10^{-4} mol/L ($C_0 = 2$ et 50 ppm), les disques ont été introduits dans des flacons bouchés contenant une solution tamponnée de micropolluants de volume total de 100 mL. Les flacons fermés ont été agités pendant 10 à 17 jours. Des prélèvements réguliers de 300 μ L ont été réalisés à l'aide d'une micropipette et introduit dans des inserts en verre pour être analysés par HPLC.

Pour les solutions à 10^{-4} mol/L, les disques ont été introduits dans des flacons bouchés contenant une solution tamponnée en micropolluants de volume total de 500 mL. Ces flacons ont ensuite été agités pendant 10 à 20 jours. Des prélèvements réguliers de 300 μ L ont été introduits dans des inserts en verre puis ont été analysés par HPLC.

5) Isothermes d'adsorption

a) Isothermes à forte concentration (concentration initiale $C_0 \approx 3 \times 10^{-3}$ à 1 mmol/L)

Pour l'étude des isothermes d'adsorption à 13°C, 25°C et 40°C, des flacons contenant un disque de (9 à 12 mg de tissu KIP 1200 ou de feutre CSV 4) et 50 mL de solution de concentration fixée en micropolluant (de 3×10^{-3} à 1 mmol/L) ont été agités agitateur orbitaire thermostaté à 250 tr/min dans des flacons fermés jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Les solutions sont ensuite filtrées sur des membranes de 0,45 μm à l'aide d'une seringue filtrante puis introduite dans des flacons de 2 mL pour être dosées par HPLC.

Les tracés des isothermes d'adsorption ont été réalisés à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire lorsque les solutions résiduelles ont été filtrées et analysées après une durée supérieure au temps d'équilibre déterminé grâce aux cinétiques. Pour toutes les molécules, et à forte concentration (1 mmol/L), 7 jours ont été suffisants, sauf pour l'OFX (21 jours), le DFN (14 jours) et le PCP (10 jours). Pour de plus faibles concentrations (10^{-3} à 10^{-2} mmol/L), l'équilibre est atteint plus rapidement qu'à forte concentration (2 à 7 jours).

b) Isothermes à faible concentration (concentration initiale $C_0 \approx 2 \times 10^{-4}$ à 8×10^{-3} mmol/L) du pentachlorophénol

Dans le but de se rapprocher des conditions d'adsorption en effluent réel, ainsi que d'agrandir la gamme des concentrations étudiées, et pour déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, des isothermes d'adsorption du PCP ont été réalisées avec 4 concentrations initiales $C_0 = 2 \times 10^{-4}$ mmol/L, 4×10^{-4} mmol/L, 2×10^{-3} mmol/L et 8×10^{-3} mmol/L ($C_0 = 2$ ppm, 0,5 ppm, 0,10 ppm et 0,05 ppm) à 13°C, 25°C et 40°C. Un rapport masse de carbone/volume de la solution ($\approx 0,2$) identique aux isothermes à plus fortes concentrations a été gardé (volume de solution de 500 mL et masse de l'adsorbant de 100 mg). Des cartouches SPE (Solid Phase Extraction) ont été utilisées (Oasis HLB 3 cc Vac Cartridge, 60 mg Sorbent per Cartridge, 30 μm Particle Size, WAT094226) dans le but de concentrer les solutions après adsorption. Dans un premier temps, lorsque les 500 mL de solution sont éluées sur la cartouche, celle-ci retient les molécules de micropolluant. Les molécules sont ensuite réextraites par lavage de la cartouche avec 5 mL d'acétonitrile. Après évaporation à sec puis resolubilisation dans un plus petit volume d'acétonitrile, la quantification se fait par HPLC (Figure 21).

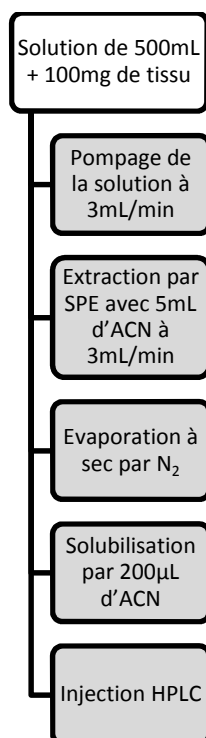


Figure 21. Protocole pour analyser une solution à basse concentration.

Des tests de rendements ont permis de valider cette méthode pour le PCP.

6) Caractérisation des substrats après adsorption des polluants

Dans le but de comprendre où s'adsorbent les molécules dans la porosité, des études d'adsorption-désorption d'azote à 77K et de dioxyde de carbone à 273K ont été réalisées sur le tissu KIP 1200 chargé à faible, moyenne et forte concentration (jusqu'à $Q_{\max}$) pour la CAF (46, 180 et 370 mg/g), l'OFX (51, 172 et 270 mg/g), le BZT (59, 210 et 330 mg/g) et le PCP (45, 210 et 510 mg/g). Tous les échantillons ont été traités dans les mêmes conditions (atteinte de l'équilibre pour l'adsorption, étuvage à 80°C, dégazage de l'échantillon à 70°C pendant un temps supérieur à 4 jours sous vide à 2×10^{-3} mm Hg). Les répartitions de taille de pores sont similaires pour un tissu de carbone non chargé en molécules et plongé dans le tampon pendant 7 jours (étuvé à 80°C puis dégazé à 70°C pour une durée supérieure à 4 jours) et pour un carbone brut séché dans un dessiccateur contenant du gel de silice pendant une semaine qui a été dégazé à 250°C pendant 12 h avant analyse (Figure 22). Les surfaces spécifiques des deux échantillons sont également très proches (1560 m²/g pour le KIP 1200 brut dégazé à 250 °C contre 1520 m²/g pour le tissu KIP 1200 plongé dans le tampon phosphate et dégazé plus de 4 jours à 70°C). Ainsi, les mesures d'adsorption-désorption d'azote à 77K et de dioxyde de carbone à 273K sur des tissus chargés ne sont pas faussées par de l'eau qui resterait dans la porosité après dégazage pendant plus de 4 jours à 70°C.

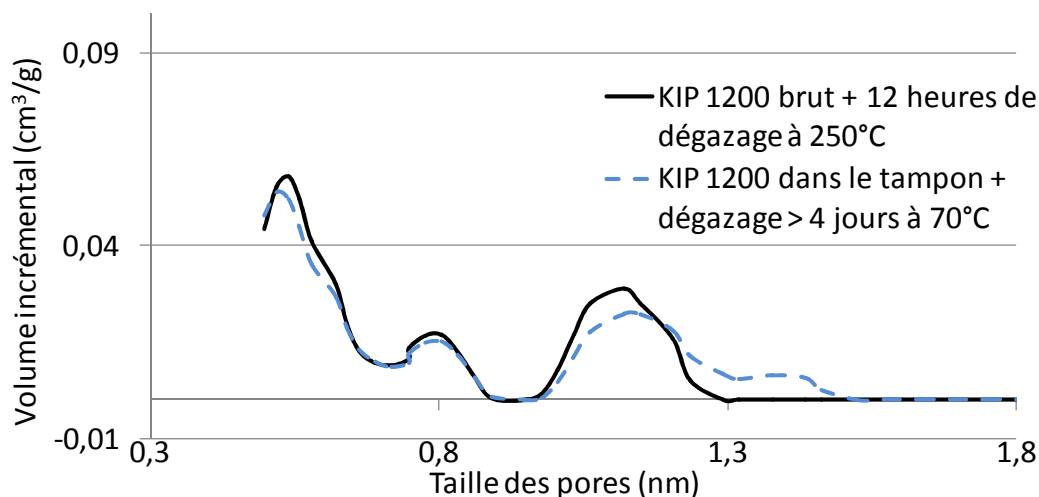


Figure 22. Distribution de taille de pores (N₂@77-Carb Finite Pores, As=12, 2D-NLDFT, Régularisation = 0,0316) par adsorption de N₂ à 77K (Echantillons 206 et 494) sur le tissu KIP 1200 dégazé 12h à 250°C (trait plein) et sur le tissu KIP 1200 plongé dans le tampon phosphate et dégazé pendant plus de 4 jours à 70°C (pointillés).

Des analyses thermiques ont été réalisées sur les molécules pures, le tissu KIP 1200 brut et des tissus KIP 1200 chargés dans le but d'étudier la perte de masse, les effluents gazeux ainsi que l'énergie dégagée lors d'une montée en température.

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec une thermobalance TGA2050CE (TA Instrument) de 25°C à 800°C pour le tissu KIP 1200 brut, des tissus KIP 1200 chargés en micropolluants et des poudres de micropolluants pour 4 molécules différentes (CAF, BZT, OFX et PCP). Deux types d'échantillons de tissu KIP 1200 brut et chargés en micropolluants ont été préparés : certains deshydratés et d'autres hydratés. Les tissus ont été chargés en micropolluants dans les mêmes conditions que pour les analyses BET, séchés pendant 12 h à 80°C, puis conservés 7 jours avant l'analyse thermogravimétrique dans un dessiccateur contenant du gel de silice pour les échantillons deshydratés et 3 semaines dans un autre dessiccateur contenant une solution saturée de nitrate de magnésium à 140 mg/L sous atmosphère à 60 % en eau pour les échantillons hydratés. Les échantillons sont remis à l'air ambiant quelques secondes à quelques minutes avant d'être analysés. Au cours de l'analyse, tous les échantillons ont subi un chauffage avec une rampe de 10°C/min, sous un flux d'azote à 88 mL/min pour éviter toute oxydation par O₂ de l'air.

D'autres analyses par thermogravimétrie programmée couplée à un spectromètre de masse (TPDMS) ont été réalisées à l'ICMN, CNRS, Orléans. Ces expériences ont été réalisées avec une microbalance (NETZSCH STA449C) couplée à un spectromètre de masse MTA 445C. La calibration de l'appareil a été réalisée par l'étude de la dégradation d'oxalate de calcium hydraté de masse connue qui se décompose en CO₂, CO et H₂O (Figure 23). Les analyses ont été réalisées pour le tissu KIP 1200 brut, des tissus KIP 1200 chargés et des poudres de micropolluants pour 4 molécules (CAF, OFX, PCP et DFN) dans des capsules en alumine. Les échantillons ont été chauffés de 35 à 1200°C avec une rampe de 10°C/min, sous flux d'hélium à 70 mL/min. Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les analyses ATG.

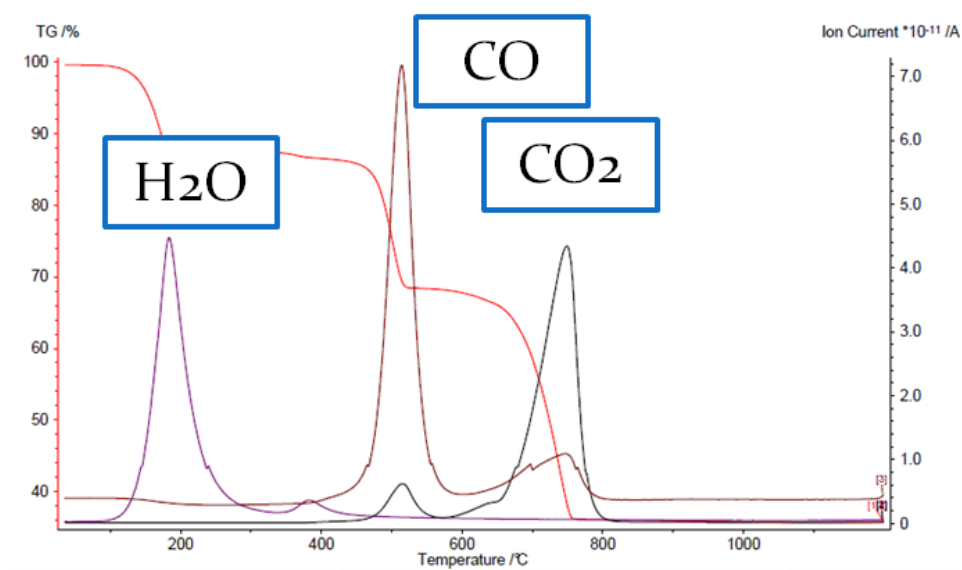


Figure 23. Analyse thermogravimétrique couplée à une analyse des masses de l'oxalate.

Dans le but de vérifier la calibration de l'appareil ainsi que la faisabilité du calcul permettant de connaître la quantité d'oxygène dégagé par traitement thermique, l'OFX pure a été dégradée. Les résultats valident la méthode en obtenant un pourcentage massique en oxygène calculé à partir de la formule chimique de 17,7 % contre une mesure réalisée en TPDMS de 18 %.

Enfin, un calorimètre différentiel DSC Q20 (TA instruments) a été utilisé dans le but de suivre le dégagement thermique (enthalpie) au cours d'une montée en température. Les échantillons de 4 à 12 mg sont placés dans des capsules en aluminium puis chauffés à 5°C/min jusqu'à 600°C sous flux d'azote (60 mL/min).

Les températures de décomposition et de sublimation des composés purs de cette étude sont données dans le Tableau 13 à partir de la littérature.

Molécule	Pic de température de dégradation (°C)	Type de dégradation	Condition opératoire	Référence
Benzotriazole	366	Décomposition	N ₂ , 10°C/min,	(Katritzky et al., 2006)
	127-194	Sublimation	N ₂ , 1°C/min,	(Katritzky et al., 2006)
Pentachlorophénol	250-335	Décomposition	N ₂ , 10°C/min	(Shiau et McGinnis, 1991)
	220-240 et 250-335	Sublimation	N ₂ , 10°C/min	(Shiau et McGinnis, 1991)
Mécoprop	230	Non spécifié	3°C/min	(Khan et al., 2007)
Caféine	509	Sublimation	N ₂ , 20°C/min	(Dong et al., 2007)
Carbamazépine	194	Décomposition	N ₂ , 10°C/min	(Varma, 2014)
Ibuprofène	245	Décomposition et sublimation	N ₂ , 10°C/min	(Ramukutty et Ramachandran, 2014)
Bisphénol A	250	Décomposition	N ₂ , 10°C/min	(Wang et Liu, 2012)
Diclofénac	283	Décomposition et sublimation	N ₂ , 10°C/min	(Tudja et al., 2001)
Ofloxacine	320 ; 530 (Deux pics)	Décomposition	N ₂ , 10°C/min	(Zordok et al., 2013)

Tableau 13. Température de décomposition et dégradation de divers micropolluants purs par ATG.

7) Micro calorimétrie à flux

La micro calorimétrie à flux (en anglais Flow Micro Calorimeter (FMC), Figure 24) permet une mesure directe de l'enthalpie d'adsorption en milieu aqueux. Des expériences ont été réalisées à l'Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS) à l'aide d'un calorimètre Microscal

couplé à une station de travail Perkin-Elmer Totalchrom. Une solution de tampon phosphate a été injectée sur 10 mg de tissu KIP 1200 brut détricoté (mailles du tissu défaites) avec un débit constant à 3 mL/h par une pompe Gilson 307. L'équilibre a été réalisé en 12 heures. L'adsorption de sept molécules (CAF, BPA, OFX, PCP, CBZ, DFN et BZT) a été étudiée à température ambiante. Pour les mesures de variation d'enthalpie isostérique d'adsorption à faible quantité injectée (10^{-5} mmol par gramme de carbone), une première injection de 20 μ L d'une solution de polluant à 100 ppm a été réalisée. Pour les études de l'adsorption de PCP, de BZT, de la CAF et de l'OFX un nouveau morceau de tissu KIP 1200 a été utilisé pour chaque expérience. Ensuite, des injections successives ont été faites avec PCP, BZT, CAF et OFX avec des volumes croissants suivant les valeurs mentionnées dans le Tableau 14. Pour le BPA, le DFN et la CBZ, un seul et même tissu KIP 1200 a été utilisé. Il a été vérifié que l'énergie dégagée ne varie pas à chaque nouveau cycle d'injection de 3 polluants. Ainsi, sur un même tissu, il a été injecté 20 μ L de BPA, 20 μ L de DFN, 20 μ L de CBZ puis de nouveau, et avec les mêmes énergies dégagées et les mêmes quantités adsorbées : 20 μ L de BPA, 20 μ L de DFN, 20 μ L de CBZ.

Volume injecté (μ L)	20	50	100	200	500	1000
Polluant et nombre d'injections	BZT $\times 3$; CAF $\times 2$; OFX $\times 2$; PCP $\times 2$; BPA $\times 1$; DFN $\times 1$; CBZ $\times 1$	BZT $\times 2$; CAF $\times 2$; OFX $\times 3$; PCP $\times 2$	OFX $\times 3$; PCP $\times 2$	BZT $\times 2$; CAF $\times 2$; OFX $\times 2$	BZT $\times 8$; OFX $\times 6$; PCP $\times 2$	BZT $\times 1$; CAF $\times 1$

Tableau 14. Nombre et volume d'injection pour chaque polluant pour les mesures de variation d'enthalpie d'adsorption avec injection successive.

La calibration de l'appareil a été faite par comparaison de l'aire du signal du FMC avec l'aire du signal lors d'un dégagement de chaleur par une résistance après application d'un courant électrique à l'intérieur de la cellule de mesure. La fraction de micropolluants non adsorbée a été détectée en sortie de FMC par un réfractomètre (refractoMonitor IV, LDC analytical). L'exemple d'un signal du calorimètre et du spectromètre UV-visible après adsorption de deux injections séparées d'environ 1 heure de 500 μ L d'OFX de $C_0=100$ ppm sur le tissu KIP 1200 est donné en annexe 5)b) (Figure 72 et Figure 73).

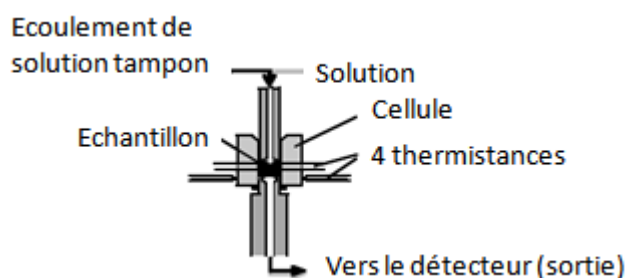


Figure 24. Schéma d'une cellule de mesure d'un calorimètre à flux, de ses entrées et sortie ainsi que de ses composantes.

8) Simulation par TURBOMOLE et COSMO-RS

Des calculs quantiques ont été réalisés à l'aide des logiciels *Turbomole* V6.5 (2013) et *Cosmothem* V3.4 (Ecker and Klamt, 2014) dans le but de mieux comprendre les interactions entre les molécules et le tampon et entre les molécules et le carbone activé. Une autre étude s'est focalisée sur la variation de population de conformères avec la température pour trois molécules : l'OFX, le BPA et le DFN.

a) Interactions molécules/tampon/carbone

La simulation des interactions par Cosmothem s'est faite en plusieurs étapes. D'une part les molécules, les sels du tampon ainsi qu'une feuille de graphène (Figure 25) ont été dessinées à l'aide du logiciel *ACD/ChemSketch* (2010) puis les structures ont été exportées dans le logiciel *Turbomole*. Pour chaque atome de chaque molécule, un ensemble de fonctions a été appliqué permettant de modéliser les orbitales moléculaires regroupé dans la base de fonction def-TZVP. Les orbitales moléculaires ont ensuite été générées par des calculs de Hückel étendus et le calcul DFT a été finalisé en obtenant un fichier d'extension .cosmo.

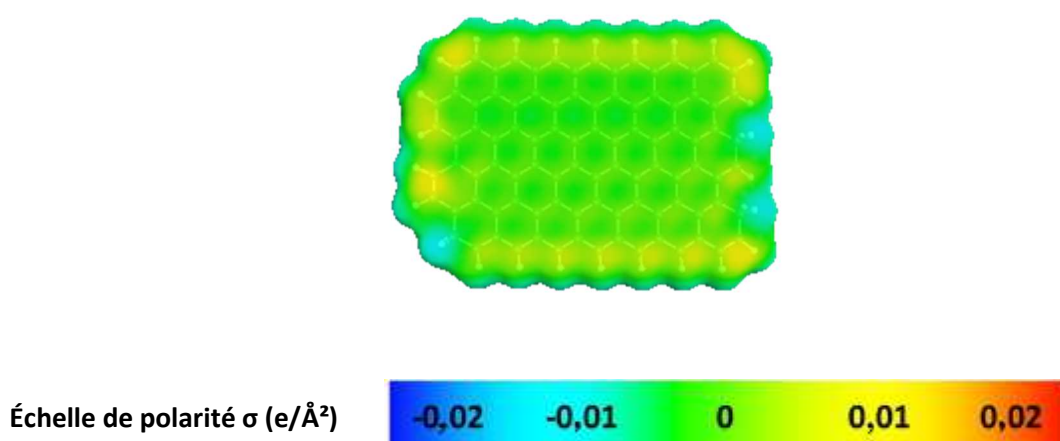


Figure 25. Feuille de graphène non fonctionnalisée entourée par sa densité électronique (région neutre en vert et région pouvant faire une liaison hydrogène en rouge et en bleu).

Ensuite, les fichiers des molécules .cosmo ont été importés dans Cosmothem. Un mélange de tampon, de carbone et de micropolluant à 25°C dont les proportions sont proches des proportions expérimentales a été constitué (20 mg de carbone par litre de solution, 0,04 mol/L de tampon phosphate, 10⁻⁴ mol/L de micropolluant et 500 mL d'eau). La simulation a été réalisée avec des valeurs de fractions molaires issues des proportions expérimentales (Tableau 15) à 25°C. Les résultats d'énergies d'interactions entre les différents constituants du mélange ont été obtenus d'un fichier .txt donné par le programme.

Composé	Eau	Micropolluant	HPO ₄ ²⁻	K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Na ⁺	Feuille de graphène
Fraction molaire	9,98×10 ⁻¹	1,80×10 ⁻⁶	5,50×10 ⁻⁴	1,56×10 ⁻⁴	1,56×10 ⁻⁴	1,09×10 ⁻³	3,10×10 ⁻⁴

Tableau 15. Fraction molaire pour les composés du mélange simulé par COSMOtherm.

b) Influence de la température sur la population de conformères et sur l'affinité molécule/carbone

Trois molécules possèdent des conformères dont les sites aromatiques sont mobiles les uns par rapport aux autres : l'OFX, le BPA et le DFN. Notre étude a eu pour but de déterminer la variation du nombre de conformères en fonction de la température. En effet, la nature des conformères présents peut avoir une influence sur la quantité de micropolluant adsorbée par le carbone activé.

Le programme Free On line druG generation (Miteva et al., 2010 ; mti.univ-paris-diderot.fr) mis à disposition sur le site de l'université de Paris Diderot a été utilisé pour générer les conformères des molécules OFX, BPA et DFN les plus stables dans l'air. Dix conformères les plus stables pour chaque molécule ont été sélectionnés et les calculs de densité surfacique de charge ont été réalisés à l'aide de Turbomole.

Le logiciel cosmothrm a ensuite été utilisé pour choisir les conformères les plus stables en milieux aqueux à 25°C parmi les dix conformères les plus stables dans l'air en supposant que les dix conformères les plus stables dans l'eau sont les dix plus stables dans l'air. Les conformères les plus stables dans l'eau (3 à 5) ont été sélectionnés et la variation de leur nombre a été déterminée à 13°C, 25°C et 40°C.

Enfin, le logiciel cosmothrm a été utilisé pour déterminer les propriétés d'affinité des conformères avec l'eau et le carbone pour un système ternaire conformère/carbone/eau. Trois grandeurs ont été calculées. La première est la solubilité qui traduit la capacité du conformère à se dissoudre dans l'eau et qui est fonction de la polarisabilité et des liaisons hydrogènes faites avec l'eau. La deuxième grandeur est le coefficient de partage carbone/eau ($\text{Log } P_{\text{carbone/H}_2\text{O}}$), qui traduit l'affinité du conformère avec le carbone ou l'eau. Enfin, la dernière grandeur calculée est l'enthalpie d'excès H_E qui correspond à la différence entre l'enthalpie du mélange et l'enthalpie de la solution supposée idéale (égale à la somme des enthalpies des corps purs) et qui permet de montrer la tendance du conformère à faire des liaisons avec l'eau.

9) Analyse en Composante Principale (ACP)

L'analyse en composante principale (ACP) permet de représenter simultanément des relations entre plus que 2 variables. Cet outil mathématique consiste à passer de la représentation dans la base canonique des différentes variables à une représentation dans la base de facteurs F1-F2 (combinaisons des variables initiales) définis par les valeurs propres de la matrice des corrélations.

La méthode de l'ACP est exposée d'un point de vue pratique dans un cours en ligne est disponible sur foad-mooc.auf.org/IMG/pdf/M04-4.pdf. La méthode est fréquemment utilisée dans le domaine de l'étude de l'environnement. Par exemple, l'ACP est utilisée pour estimer les sources de métaux lourds dans des sédiments en Pologne (Loska and Wiechuła, 2003) ou bien pour étudier les paramètres physico-chimiques influençant l'adsorption de colorant sur des carbones activés (Al-Degs et al., 2012).

Pour dégager les variables les plus influentes de l'adsorption et des corrélations possibles entre elles, une ACP a été appliquée avec le logiciel XLSTAT Software®. Le type de l'ACP est de Pearson (n) (les calculs sont donc basés sur une matrice de coefficients de corrélation de Pearson) avec un seuil de signification α de 0,05 (le résultat observé à moins de 5 % de chance d'être obtenu par « hasard »).

9 individus (les micropolluants BZT, CAF, OFX, MCP, CBZ, BPA, IBP, DFN et PCP) ont été injectés dans l'ACP avec 10 variables (la quantité adsorbée maximale des cinétiques d'adsorption réalisées pour une concentration de 10^{-4} mol/L, la constante de vitesse k_2 de ces mêmes cinétiques, le coefficient de partage octanol/eau (Log D), le nombre de doubles liaisons du micropolluant, le volume de la molécule, la surface polaire (la somme des surfaces de tous les atomes polaires), les interactions de Van der Waals calculées par Cosmotherm, la variation d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre isostérique d'adsorption déterminées dans l'étude thermodynamique) pour le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4. Deux graphiques ont été obtenus pour chaque absorbant. Ils représentent la projection des variables initiales défini par deux facteurs F1 et F2 et permettent de connaître la relation entre les variables et les individus avec ces deux facteurs F1 et F2.

CHAPITRE C : ADSORPTION MONOCOMPOSE

1) Cinétiques d'adsorption monosoluté à 25°C et modélisation

Les cinétiques d'adsorption à 25°C ont été réalisées selon le mode opératoire décrit au paragraphe 4)a) du Chapitre B pour chacun des neuf micropolluants (BZT, PCP, MCP, CAF, CBZ, IBP, BPA, DFN et OFX) pour différentes concentrations initiales :

- $C_0 = 2$ et 50 ppm ($C_0 \approx 10^{-5}$ et 10^{-4} mol/L) sur les deux supports KIP 1200 et CSV 4 pour déterminer les temps d'équilibre nécessaires à la réalisation des isothermes d'adsorption.
- $C_0 = 10^{-4}$ mol/L sur les trois supports KIP 1200, CSV 4 et BBV 800 pour une étude cinétique comparative entre adsorbats et entre adsorbants.
- $C_0 = 100$ ppm ($C_0 \approx 10^{-3}$ mol/L) sur le tissu KIP 1200 par analyse « in situ » pour une étude de l'adsorption à de faibles durées (quelques minutes) et à forte concentration.

a) Cinétiques d'adsorption à $C_0 = 2$ et 50 ppm ($C_0 \approx 10^{-5}$ à 10^{-4} mol/L)

Les cinétiques d'adsorption ont été représentées en traçant l'évolution en fonction du temps du ratio C/C_0 où C représente la concentration à un temps t et C_0 la concentration initiale. Les cinétiques à concentration initiale de 2 ppm (pour le BZT, le MCP, le DFN, le PCP et l'OFX sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4) et 50 ppm (pour le PCP et l'OFX sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4) sont présentées respectivement Figure 26 et Figure 27. Pour les cinétiques à plus basses concentrations ($C_0 = 2$ ppm), toutes les molécules s'adsorbent à 90 % de la quantité adsorbée à l'équilibre pour des durées inférieures à 1 jour, excepté pour l'OFX sur KIP 1200 et l'OFX et le MCP sur CSV 4 (2 jours). La rapidité des cinétiques d'adsorption est expliquée par une quantité de sites d'adsorption au sein du carbone qui est bien supérieure à la quantité de molécules en solution.

Concernant les cinétiques d'adsorption à plus fortes concentrations ($C_0 = 50$ ppm), elles sont rapides pour le PCP (durée inférieure à 2 jours pour atteindre 90 % de la quantité adsorbée à l'équilibre) dans la mesure où la quantité de carbone est supérieure à la quantité de molécules en solution. Pour l'OFX la cinétique d'adsorption est très lente (13 jours sur le tissu KIP 1200 et ≈ 15 jours sur le feutre CSV 4 pour atteindre l'équilibre) dans la mesure où le nombre de sites d'adsorption disponibles est proche du nombre de molécules en solution.

Pour ces cinétiques d'adsorption ($C_0 = 2$ ppm et $C_0 = 50$ ppm), seuls les temps pour atteindre 90% de l'équilibre ont pu être déterminés. Aucune interprétation sur le temps d'équilibre ne peut être

faite dans la mesure où la concentration résiduelle à l'équilibre est négligeable et inférieure à la limite de quantification.

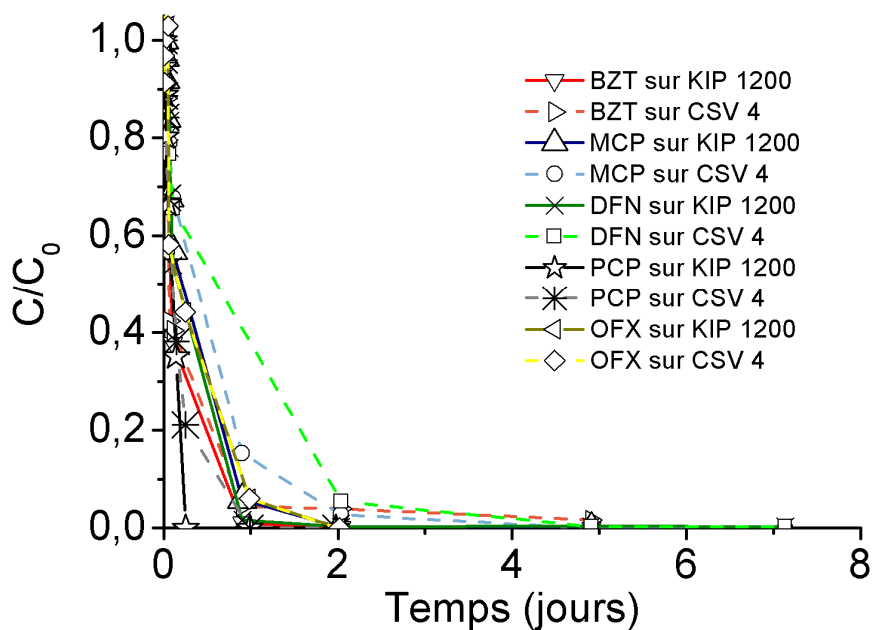


Figure 26. Cinétiques d'adsorption pour le BZT, le MCP, le DFN, le PCP et l'OFX sur KIP 1200 (traits pleins qui relient les points un à un) et sur CSV 4 (pointillés qui relient les points un à un) ($C_0 = 2\text{ppm}$; $V = 100\text{ mL}$; $m_{\text{adsorbant}} \approx 20\text{ mg}$; $\text{pH } 7,4$; 250 tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$).

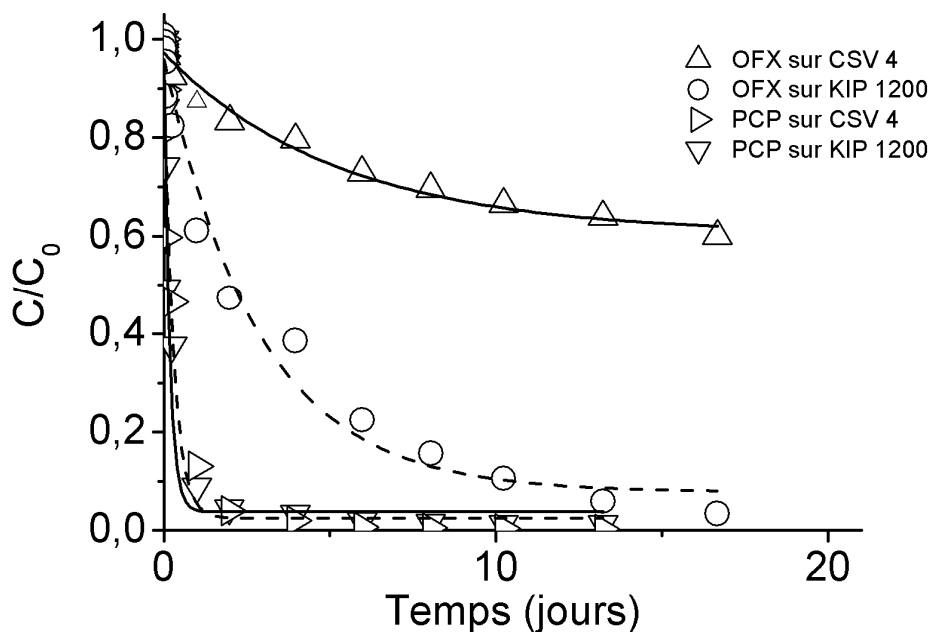


Figure 27. Cinétiques d'adsorption pour OFX et PCP sur KIP 1200 (simulation en exponentielle décroissante en traits pleins) et sur CSV 4 (simulation en exponentielle décroissante en pointillés) ($C_0 = 50\text{ppm}$; $V = 100\text{ mL}$; $m_{\text{adsorbant}} \approx 20\text{ mg}$; $\text{pH } 7,4$; 250 tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$).

b) Cinétiques d'adsorption à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L et application du modèle de pseudo-second ordre

Les cinétiques d'adsorption à la concentration initiale de $C_0 = 10^{-4}$ mol/L sont représentées sur la Figure 28. Dans le but de déterminer les incertitudes sur la mesure de ces cinétiques d'adsorption, des calculs ont été réalisés par la méthode des logarithmes (Tableau 34, Tableau 35 et Tableau 36 en annexe 3)1)). L'incertitude sur la mesure de la concentration à un instant t est en moyenne de 3,7 % (Tableau 36, en annexe 3)1)).

Le Tableau 16 donne les durées pour lesquelles l'adsorption est à 90 % de la quantité adsorbée $t_{90\% \text{ de } Q_e}$ à l'équilibre et permet de comparer les durées d'équilibre d'adsorption pour les neuf molécules. L'équilibre est rapidement atteint pour les molécules les plus petites (BZT, MCP et CAF (volume $\leq 0,34$ nm³)) et lentement pour les plus grosses (volume $\geq 0,56$ nm³). Pour l'adsorption sur KIP 1200, la durée pour atteindre 90 % de la quantité maximale adsorbée suit l'ordre : BZT < MCP < CAF < IBP < BPA < CBZ < PCP < DFN < OFX. Pour BBV 800 l'ordre est le suivant : BZT < CAF < MCP $\approx$ IBP $\approx$ BPA < OFX < DFN < CBZ < PCP. Pour le feutre CSV 4 on observe : MCP < IBP < BZT < BPA < DFN < CAF < PCP < CBZ < OFX.

	$t_{90\% \text{ de } Q_e}$ (jours)		
	KIP 1200 / BBV 800 / CSV 4		
BZT	3,8	0,2	1,4
PCP	8,4	6,8	3,6
MCP	4,3	1,6	1,1
CAF	4,9	1,4	3,4
CBZ	8,0	2,3	6,3
IBP	5,3	1,6	1,2
BPA	6,8	1,6	2,0
DFN	9,4	2,1	3,2
OFX	12,8	1,7	12,5
Moyenne sur les 9 molécules $\pm$ écart type	$7,1 \pm 2,9$	$2,1 \pm 1,8$	$3,8 \pm 3,6$

Tableau 16. Durées pour lesquelles l'adsorption est à 90% de la quantité adsorbée à l'équilibre et moyenne sur les 9 molécules ($C_0 = 10^{-4}$ mol/L ; $V = 500$ mL ; $m_{\text{adsorbant}} \approx 20$ mg ; pH 7,4 ; 250 tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$).

Il apparaît que la vitesse de diffusion dans le réseau des pores dépend du volume des molécules : plus la molécule est petite, plus la cinétique d'adsorption est rapide. Cependant, l'affinité (interactions fortes) de la molécule avec le carbone activé paraît être aussi un paramètre important. En effet, la cinétique d'adsorption du PCP sur KIP 1200 s'est avérée lente (8,4 jours pour atteindre 90 % de Q_e) alors que son volume est de 0,18 nm³ (contre 0,29 nm³ pour le MCP dont le $t_{90\% \text{ de } Q_e}$ est de 4,3 jours et 0,85 nm³ pour l'OFX dont le $t_{90\% \text{ de } Q_e}$ est de 12,8 jours). Ce comportement particulier du PCP pourrait également s'expliquer par ses dimensions (épaisseur de 0,24 nm) qui sont proches, mais inférieures aux plus petits ultramicropores (environ 0,3 nm), la possibilité de faire des liaisons π -anions avec les substrats (contrairement aux molécules neutres BZT, CAF, CBZ et BPA), ainsi que de faire des liaisons hydrogènes avec le solvant (Pillai et Rennekar, 2009).

Les durées pour atteindre 90 % de Q_e sont différentes pour les trois supports. Ce temps moyen est atteint le plus rapidement pour le tissu BBV 800 (2,1 jours pour la moyenne des 9 molécules avec un écart type de 1,8) qui possède des mésopores permettant d'une part un équilibre rapide d'adsorption et d'autre part un accès plus facile aux plus petits pores, car le bouchage de pores est plus difficile que pour les deux autres substrats microporeux. Pour le tissu KIP 1200, son volume ultramicroporeux important (0,33 cm³/g contre 0,24 cm³/g pour les deux autres substrats) ainsi que son volume mésoporeux nul ont pour effet d'augmenter le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (7,1 jours en moyenne et un écart type de 2,9). Pour le feutre CSV 4 qui n'a pas de mésopores et moins de supermicropores que le tissu KIP 1200 (0,16 cm³/g de supermicropores pour le feutre CSV 4 contre 0,21 cm³/g de supermicropores pour le tissu KIP 1200), l'équilibre est atteint en moyenne en 3,8 jours avec un écart type de 3,6.

Le classement pour atteindre 90 % de Q_e est également différent pour les trois substrats. Le DFN est en milieu de classement pour l'adsorption sur CSV 4 alors qu'il est plutôt vers la fin de classement pour les 2 autres adsorbats. Cela pourrait s'expliquer par la présence non négligeable pour CSV 4 de supermicropores à 1,8 et 1,4 nm que ne possède pas le tissu KIP 1200 (Chapitre B, Figure 18). La longueur du DFN étant de 1,2 nm, le DFN pourrait s'adsorber plus facilement dans ces supermicropores. Ce n'est pas le cas de l'OFX (1,7 nm de longueur) pour lequel le temps pour atteindre 90 % de Q_e est le plus long pour les substrats microporeux. L'OFX pourrait avoir des difficultés pour atteindre certains ultramicropores du fait de ses grandes dimensions. Le PCP a également un comportement différent selon les substrats. Le temps du PCP pour atteindre 90 % de Q_e est le plus long de tous ceux mesurés pour l'adsorption sur le tissu BBV 800 (6,8 jours) alors qu'il est situé dans la moyenne des temps d'équilibre pour les deux autres adsorbats (8,4 et 3,6 jours pour le tissu KIP 1200 et BBV 800 respectivement). Ce comportement particulier pourrait venir du fait que les fonctions oxygénées de surfaces sont plus abondantes dans BBV 800 (3,89 mmol/g) que dans KIP 1200 (0,77 mmol/g) et CSV 4 (0,47 mmol/g). Il est possible que ces fonctions de surfaces soient hydratées (Pendleton et al., 1997) et que du temps de diffusion soit nécessaire pour que le PCP interagisse avec le carbone activé et non avec les molécules d'eau entourant les sites hydrophiles de BBV 800.

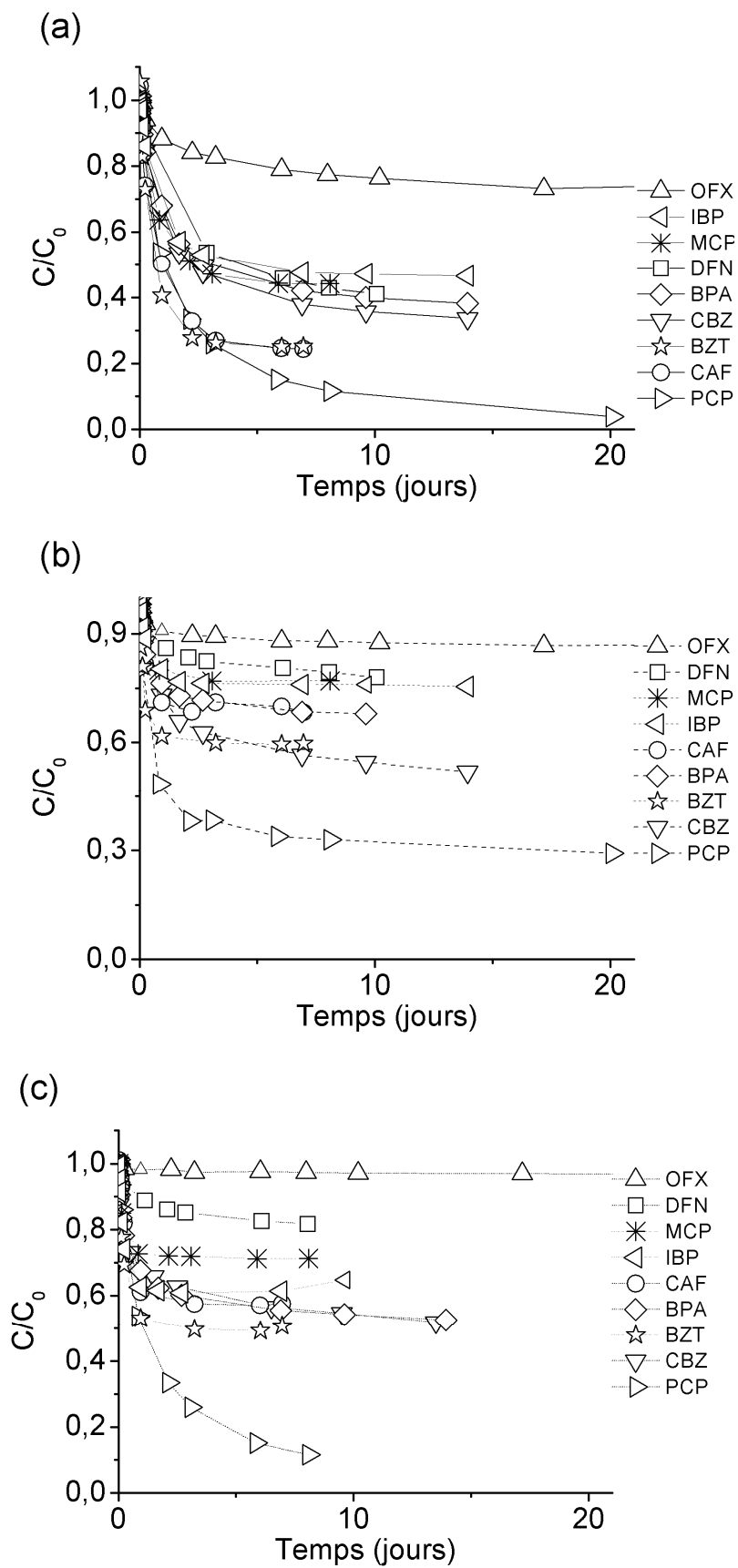


Figure 28. Cinétiques d'adsorption pour les 9 micropolluants sur KIP 1200 (a), sur BBV 800 (b) et sur CSV 4 (c) ($C_0 = 10^{-4}$ mol/L ; $V = 500$ mL ; $m_{\text{adsorbant}} \approx 20$ mg ; pH 7,4 ; 250 tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$). Les traits correspondent aux points expérimentaux reliés un à un.

Les tracés de la quantité adsorbée Q_t (mg/g) en fonction du temps de contact ont été simulés suivant une équation de cinétique de second ordre (Equation 2, Chapitre A 3)a)i)) qui ajuste les cinétiques d'adsorption d'une meilleure manière que le modèle diffusionnel (Equations 4 à 7, Chapitre A 3)a)ii)) et celui de premier ordre (Equation 1, Chapitre A 3)a)i)). Le Tableau 17 présente la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante cinétique de pseudo-second ordre calculées par la simulation. Les coefficients de détermination R^2 et d'erreur-type (RMSE pour Root Mean Square Error) qui correspond à la racine carrée de la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre la simulation et l'observation sont respectivement supérieurs à 0,94 et proches de zéro pour toutes les molécules et rendent compte d'une bonne simulation des points expérimentaux par le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

On observe que les molécules diffusent plus rapidement (k_2 plus élevé) dans le feutre CSV 4 que dans le tissu BBV 800 (sauf pour PCP et CBZ) et le tissu KIP 1200 (sauf pour PCP, CBZ et CAF). Les supermicropores du CSV 4 ($0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$) semblent permettre un accès plus rapide aux ultramicropores que pour BBV 800 ($0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$). La diffusion plus rapide au sein du CSV 4 que dans KIP 1200 peut s'expliquer par le fait que les ultramicropores sont moins nombreux dans CSV 4 que dans KIP 1200 ($0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ contre $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivement). Le comportement cinétique particulier du PCP et de la CBZ (diffusion lente sur CSV 4) pourrait s'expliquer par le fait que leur épaisseur ($0,24$ et $0,34 \text{ nm}$ respectivement) leur permet d'atteindre la plus petite porosité du feutre CSV 4 ($< 0,33 \text{ nm}$, Chapitre B, Figure 18) qui est inexistante dans les autres adsorbants.

Les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e sont les plus élevées pour KIP 1200. Elles se classent dans l'ordre croissant en fonction des supports : KIP 1200 < CSV 4 < BBV 800 sauf pour le DFN et l'OFX. Cela pourrait indiquer que les micropolluants de petite taille (BZT, PCP, MCP et CAF (volume $\leq 0,34 \text{ nm}^3$)) et de tailles moyennes (CBZ, IBP et BPA ($0,4 \text{ nm}^3 \leq \text{volume} \leq 0,46 \text{ nm}^3$)) ne s'adsorbent pas dans les mésopores du BBV 800 mais principalement dans la microporosité. Le volume microporeux semble donc le paramètre le plus important pour comparer les quantités adsorbées par les trois adsorbants. Pour les grosses molécules (DFN et OFX (volume $\geq 0,56 \text{ nm}^3$)), la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e est plus grande pour le tissu BBV 800 que pour le feutre CSV 4. La présence de mésopores (2 à 25 nm) augmente l'adsorption des grosses molécules.

La quantité importante de fonctions de surface oxygénées au sein du tissu BBV 800 ($3,89 \text{ mmol/g}$ contre $0,47 \text{ mmol/g}$ pour KIP 1200 et $0,77 \text{ mmol/g}$ pour CSV 4) pourrait être responsable de la diminution de la quantité adsorbée pour les molécules de petites et moyennes tailles. En effet, l'adsorption peut être contrôlée par des interactions dispersives et hydrophobes entre les électrons π des cycles aromatiques des molécules organiques et les électrons π des cycles aromatiques des feuillettes de graphène du carbone activé. Ces forces dispersives peuvent être diminuées par l'inhomogénéité de la répartition des électrons π sur les carbones provoquée par l'augmentation de la quantité de fonctions oxygénées qui attirent et localisent ces électrons π (Álvarez et al., 2014). Ce phénomène a pour effet de diminuer l'adsorption malgré l'augmentation de liaisons hydrogènes entre adsorbat et adsorbant.

Enfin, soulignons que la quantité adsorbée d'OFX sur les trois adsorbants est très faible. Les dimensions de l'OFX qui est la plus grosse molécule et dont le volume est $0,85 \text{ nm}^3$ (Tableau 17) ne lui permettraient pas d'atteindre l'ultramicroporosité, porosité où l'adsorption est importante.

Molécule	Volume (nm ³)	Q _e (mmol/g)			k ₂ (g/mmol.j)			R ² /RMSE		
		KIP 1200	BBV 800	CSV 4	KIP 1200	BBV 800	CSV 4	KIP 1200	BBV 800	CSV 4
BZT	0,04	1,88	0,95	1,19	4,43	1,88	5,34	0,99/0,07	1,00/0,02	0,98/0,05
PCP	0,18	2,17	1,31	1,63	2,28	2,17	1,57	1,00/0,03	0,99/0,08	0,95/0,12
MCP	0,29	1,27	0,51	0,64	2,77	1,27	12,27	1,00/0,02	1,00/0,01	1,00/0,01
CAF	0,34	1,84	0,71	1,05	3,39	1,84	2,51	1,00/0,05	0,98/0,06	0,99/0,03
CBZ	0,40	1,85	0,85	1,29	2,13	1,85	1,10	1,00/0,03	1,00/0,02	0,99/0,03
IBP	0,45	1,40	0,62	0,99	2,37	1,40	7,85	1,00/0,02	0,99/0,05	1,00/0,01
BPA	0,46	1,57	0,77	1,10	2,02	1,57	4,11	0,99/0,05	0,99/0,05	0,98/0,04
DFN	0,58	1,39	0,43	0,38	1,37	1,39	6,69	1,00/0,01	0,98/0,02	0,98/0,03
OFX	0,85	0,60	0,27	0,07	0,44	0,60	84,75	0,99/0,03	0,94/0,01	0,98/0,02

Tableau 17. Paramètres cinétiques pour l'adsorption des 9 molécules sur les 3 substrats (C₀ = 10⁻⁴ mol/L ; V = 500 mL ; m_{adsorbant} ≈ 20 mg ; pH, 7,4 ; 250 tr/min ; T = 25°C).

c) Cinétiques d'adsorption à C₀ ≈ 10⁻³ mol/L

La Figure 29 montre le ratio C/C₀ en fonction du temps pour l'adsorption sur KIP 1200 à la concentration initiale de 100 ppm (C₀ ≈ 10⁻³ mol/L). Le protocole expérimental a été présenté précédemment (Chapitre B4)). L'équilibre à 90 % de Q_e est atteint plus rapidement que pour les cinétiques d'adsorption aux concentrations initiales C₀ = 10⁻⁴ mol/L sur le même support (en moyenne 3,4 jours à C₀ ≈ 10⁻³ mol/L (Tableau 18) contre 7,1 jours à C₀ = 10⁻⁴ mol/L (Tableau 16)). La durée pour atteindre l'équilibre suit globalement le même ordre pour l'ensemble des adsorbats avec le BZT, la CAF et l'IBP qui s'adsorbent le plus rapidement, suivis du BPA, de la CBZ, du PCP, du DFN et de l'OFX. Parmi les molécules étudiées, le MCP se classe en deuxième quant à sa vitesse d'adsorption à C₀ = 10⁻⁴ mol/L et se classe sixième à C₀ ≈ 10⁻³ mol/L. Le caractère hydrophile de cette molécule à pH 7,4 (Log D = -0,79) pourrait tendre à ralentir l'adsorption lorsque les sites d'adsorption hydrophiles se raréfient à cause d'une occupation presque totale de ces sites. Cette hypothèse est soutenue par le fait que l'OFX (Log D = -1,41), qui occupe plus de sites d'adsorption que les autres molécules du fait de sa grande taille, met 14 jours à atteindre l'équilibre contre 3,4 jours en moyenne pour les autres molécules.

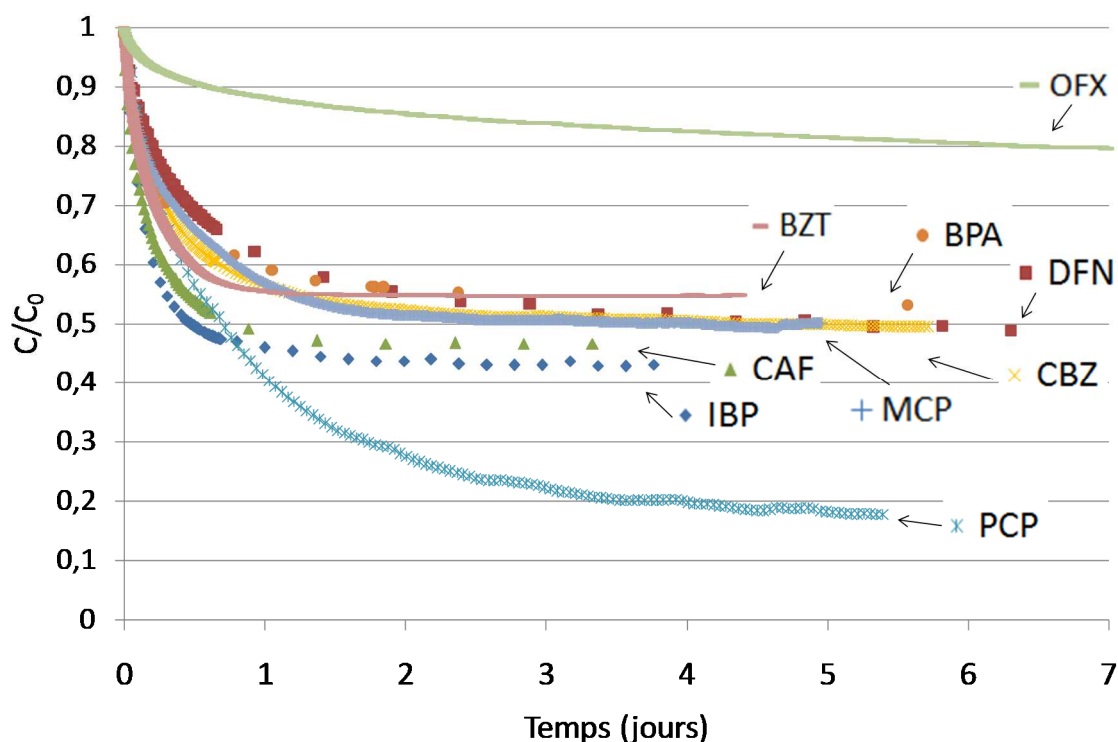


Figure 29. Cinétiques d'adsorption pour les 9 micropolluants sur KIP 1200 analysées continûment in situ ($C_0 \approx 10^{-3}$ mol/L ; $m_{\text{adsorbant}} = 17$ mg ; $V = 100$ mL ; pH = 7,4 ; $T = 25^\circ\text{C}$).

	$t_{90\% \text{ de } Q_e}$ (jours)
BZT	1,1
PCP	4,9
MCP	2,3
CAF	0,9
CBZ	1,7
IBP	1,0
BPA	1,5
DFN	3,0
OFX	14,0
Moyenne sur les 9 molécules	3,4

Tableau 18. Durées pour lesquelles l'adsorption est à 90 % de la quantité à l'équilibre adsorbée sur KIP 1200 et moyenne sur les 9 molécules ($C_0 \approx 10^{-3}$ mol/L ; $m_{\text{adsorbant}} = 17$ mg ; $V = 100$ mL ; pH = 7,4 ; $T = 25^\circ\text{C}$).

Le modèle de diffusion intra particulaire a été appliqué aux temps courts (< 400 minutes, i.e. < 7 heures) afin de déterminer la présence ou non de plusieurs étapes lors de l'adsorption (Figure 30, Tableau 19).

On observe une linéarité pour tous les composés en traçant la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps (< 400 minutes) ce qui met en évidence la prépondérance du phénomène de diffusion dans les fibres et les fils pour le tissu KIP 1200.

Une légère cassure de pente est observée aux temps inférieurs à 25 minutes pour tous les composés. Elle montre une vitesse d'adsorption plus importante qu'aux temps supérieurs à 25 minutes et pourrait être interprétée comme résultant de la diffusion externe, à travers un film de diffusion ne permettant pas aux molécules de polluant d'avoir accès instantanément à la porosité. L'importance de la diffusion externe a été montrée sur les cinétiques d'adsorption de molécules sur différents adsorbants par des modèles diffusionnels dont des cinétiques d'adsorption de toluène sur des carbones activés (Yao et al., 2014) et des cinétiques d'adsorption de pyridine et de phénol sur des fibres de carbones activés (Leyva-Ramos et al., 2012).

Le classement des valeurs de coefficients de diffusion intra particulaire pour les molécules est semblable à celui déterminé précédemment pour les temps d'équilibres avec l'IBP, la CAF et le BZT qui diffusent le plus rapidement, suivis de la CBZ, du MCP, du BPA et du PCP et enfin le DFN et l'OFX qui sont les plus lents à diffuser.

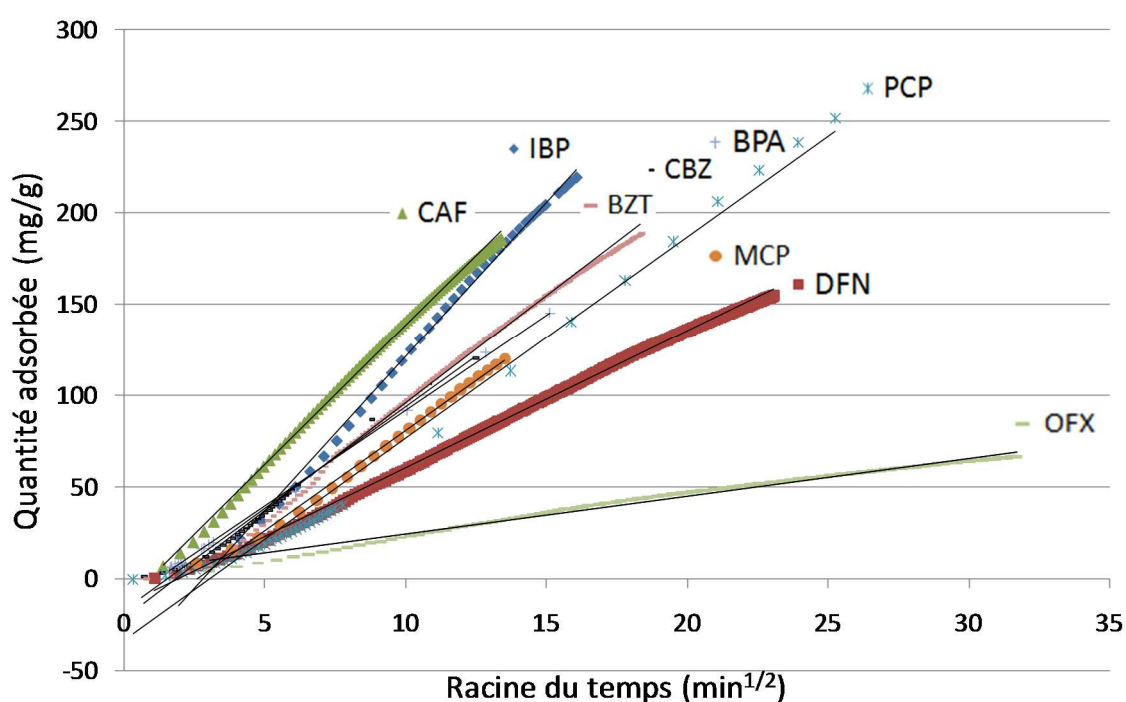


Figure 30. Représentation graphique du modèle de diffusion intra particulaire pour les cinétiques d'adsorption sur le tissu KIP 1200 et leurs droites simulées.

Molécule	BZT	PCP	MCP	CAF	CBZ	IBP	BPA	DFN	OFX
k (mg/(g.min ^{1/2}))	11,76	10,8	10,9	15,2	11,1	16,8	10,4	7,5	2,1
l (mg/g)	-21,64	-31,8	-28,2	-13,6	-17	-46,7	-12,3	-14,3	3,9

Tableau 19. Coefficients de diffusion intra particulaire (k : coefficient de diffusion intra particulaire et l : constante liée au film de diffusion).

En conclusion, pour KIP 1200, BBV 800 et CSV 4, la vitesse d'adsorption dépend du volume des molécules. Les petites molécules sont adsorbées plus rapidement (BZT, CAF et MCP) et les plus grosses molécules plus lentement (CBZ, DFN, PCP et OFX). Les durées pour atteindre l'équilibre sont longues (quelques jours à quinze jours pour atteindre 90 % de la quantité maximale adsorbée) pour les cinétiques de concentration initiale $C_0 \approx 10^{-3}$ et $C_0 \approx 10^{-4}$ mol/L car la cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion jusqu'aux pores les plus fins (ultramicropores). L'affinité entre molécules et carbone semble également jouer un rôle dans les cinétiques d'adsorption. Pour les cinétiques à la concentration initiales $C_0 \approx 10^{-5}$ mol/L l'adsorption est rapide. Moins de 2 jours sont nécessaires pour atteindre 90 % de la quantité maximale adsorbée dans la mesure où la quantité de molécules en solution est nettement inférieure au nombre de sites d'adsorption.

Pour toutes les molécules dans le cas des cinétiques aux faibles et fortes concentrations ($C_0 \approx 10^{-5}$ à $C_0 \approx 10^{-3}$ mol/L), 7 jours sont suffisants pour atteindre l'équilibre et déterminer les isothermes d'adsorption des molécules à 25°C, sauf pour l'OFX (21 jours), le DFN (14 jours) et le PCP (10 jours).

2) Isothermes d'adsorption à 25°C

Les isothermes d'adsorption expérimentales sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4 (Figure 31) à 25°C ont été réalisées selon le mode opératoire décrit au paragraphe 5)a) du Chapitre B pour chacun des neuf micropolluants (BZT, PCP, MCP, CAF, CBZ, IBP, BPA, DFN et OFX). Des solutions de concentration initiale $C_0 \approx 3 \times 10^{-3}$ à $C_0 \approx 1$ mmol/L ont été agitées dans un agitateur orbitalaire thermostaté à 25°C dans des flacons fermés contenant une dizaine de mg d'adsorbant jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Les solutions ont ensuite été filtrées puis analysées.

Les isothermes d'adsorption sont reproduites en utilisant un modèle de Langmuir-Freundlich (Tableau 20) suivant un algorithme itératif utilisant la méthode des moindres carrés non linéaire. Les coefficients de détermination (R^2) et d'erreur-type (RMSE, pour Root Mean Square Error), ont été calculés (Tableau 20). Les incertitudes sur les quantités maximales adsorbées, les coefficients et exposants de Langmuir-Freundlich sont donnés avec un intervalle de confiance à 95 % en annexe 3) 2)a) (Tableau 37).

Un intervalle de confiance à 95 % a été déterminé à partir d'une série de 9 mesures de concentrations initiales similaires sur le DFN ($C_0 \approx 3 \times 10^{-4}$ mol/L). Les conditions et résultats de ce test sont donnés en annexe 3)2)b) (Tableau 38). L'incertitude sur la mesure de la quantité adsorbée $Q_{\max} = 204$ mg est évaluée à ± 5 mg. L'incertitude est donc faible sur la quantité maximale adsorbée sur le plateau de l'isotherme d'adsorption.

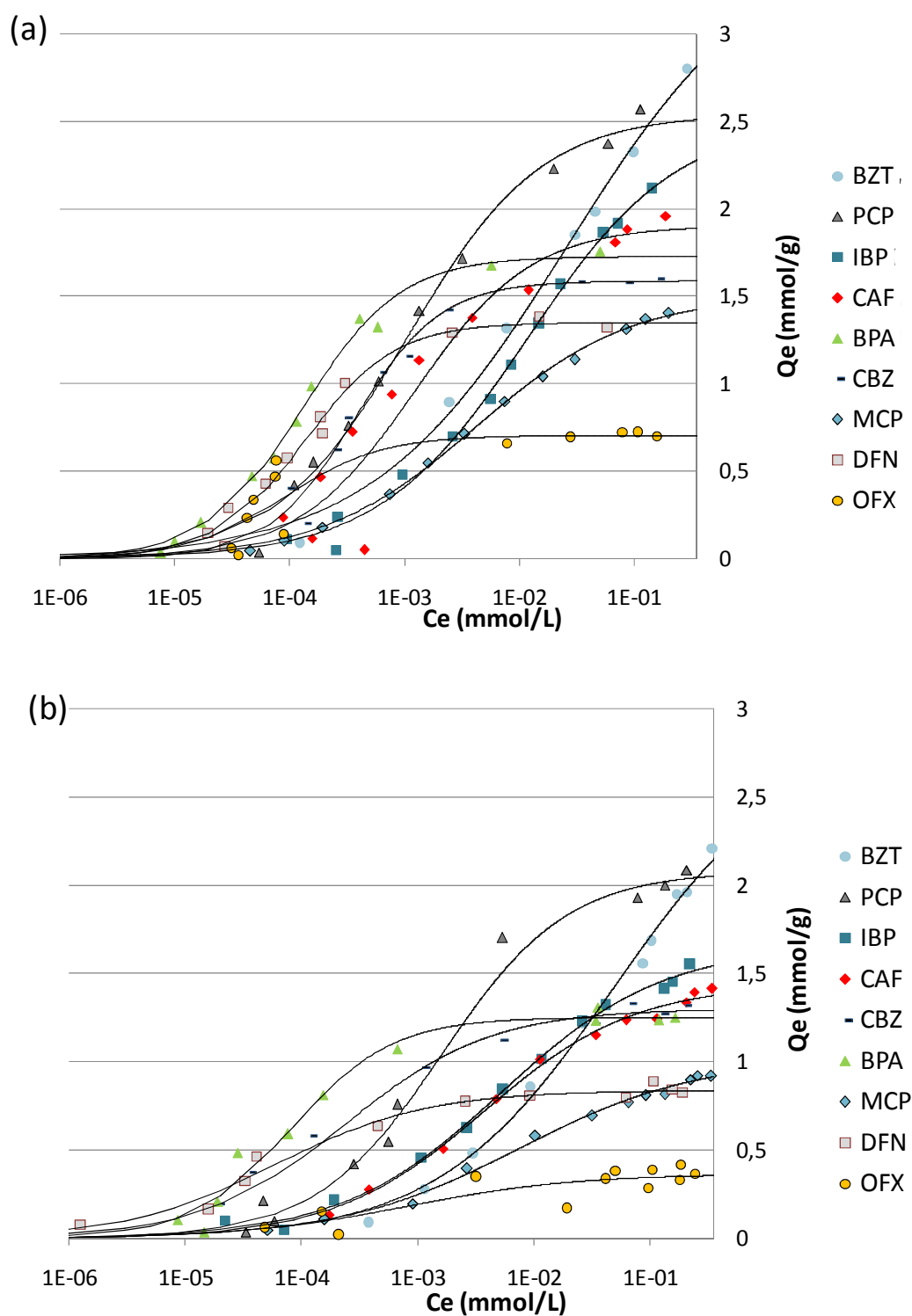


Figure 31. Isothermes et leurs simulations par modèles de Langmuir-Freundlich pour l'adsorption sur le tissu KIP 1200 (a) et sur le feutre CSV 4 (b) ($C_0 \approx 3 \times 10^{-3}$ à 1 mmol/L ; $m_{\text{adsorbant}} = 12$ mg ; $V = 50$ mL ; pH = 7,4 ; $T = 25^\circ\text{C}$).

Molécule	Q _{max} (mmol/g)		K _{lf} (L/mg)		n		R ² /RMSE	
	KIP 1200	CSV 4	KIP 1200	CSV 4	KIP 1200	CSV 4	KIP 1200	CSV 4
BZT	3,6	2,8	38	21	0,51	0,6	0,99/0,09	0,99/0,06
PCP	2,5	2,1	927	626	0,75	0,8	0,99/0,09	0,99/0,08
MCP	1,5	1	237	190	0,64	0,6	1,00/0,02	0,99/0,03
CAF	1,9	1,4	819	269	0,85	0,7	0,92/0,22	0,99/0,04
CBZ	1,6	1,3	2733	4137	1,2	0,7	0,97/0,09	0,97/0,10
IBP	2,6	1,7	85	190	0,67	0,6	0,99/0,06	1,00/0,04
BPA	1,7	1,3	7553	12076	1,0	1	0,99/0,05	0,98/0,08
DFN	1,3	0,8	23	16592	1,1	0,7	0,99/0,06	0,98/0,05
OFX	0,7	0,4	11082	1211	1,0	0,6	0,78/0,14	0,73/0,08

Tableau 20. Quantité maximale adsorbée, constante et exposant de Langmuir-Freundlich pour les différents micropolluants et coefficients de détermination R² et erreur type RMSE.

On remarque que le modèle d'adsorption pour le tissu KIP 1200 semble être plutôt de Langmuir pour le BPA et l'OFX (et pour le DFN et la CBZ dans une moindre mesure) car les valeurs de n sont égales à 1 ou très proches de 1. Les incertitudes importantes sur le paramètre n (Tableau 37) ne permettent cependant pas de l'affirmer avec certitude.

La quantité maximale adsorbée en micropolluants est plus élevée sur KIP 1200 que sur CSV 4. En effet, il y a plus de sites d'adsorption sur le tissu que sur le feutre dans la mesure où la surface spécifique du KIP 1200 est plus grande que celle du CSV 4. Les capacités d'adsorption des plus petites molécules sont les plus grandes (pour PCP : 2,5 mmol/g sur KIP 1200 et 2,1 mmol/g sur CSV 4 ; et pour BZT : 3,6 mmol/g sur KIP 1200 et 2,8 mmol/g sur CSV 4) et celles des plus grosses sont les plus faibles (pour OFX : 0,7 mmol/g sur KIP 1200 et 0,4 mmol/g sur CSV 4 ; et pour DFN : 1,3 mmol/g sur KIP 1200 et 0,8 mmol/g sur CSV 4). Ces valeurs montrent que les petites molécules ont un accès plus important à la porosité et qu'elles auraient la possibilité de s'adsorber dans des pores plus petits que les grosses. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Caturla et al. (1988) qui ont montré que certains carbones activés d'origine végétale qui possèdent une distribution de taille de pores étroite peuvent avoir un effet de tamis moléculaire et adsorber les grosses molécules en plus faible quantité en étudiant l'adsorption de phénol, de 4-chlorophénol, 2,4-dinitrophénol et de 2,4-dichlorophénol.

La constante de Langmuir-Freundlich K_{lf} permet de déterminer l'affinité entre les molécules et le carbone activé. Plus K_{lf} est grand, plus l'isotherme d'adsorption est « coudée » et plus l'affinité de la molécule avec le carbone activé est élevée. Ici le DFN semble montrer une bonne affinité sur le CSV 4 de même que du BPA, de l'OFX et de la CBZ sur le KIP 1200 et le CSV 4. Cependant ces molécules sont peu adsorbées (excepté pour la CBZ). Ces molécules pourraient prendre plus de sites d'adsorption du fait de leur taille importante ou avoir accès à une plus faible porosité que les autres. Le PCP, le MCP,

l'IBP ainsi que le BZT ne semblent pas posséder une bonne affinité avec les adsorbants. Cela pourrait provenir du fait qu'ils ne possèdent qu'un seul cycle aromatique. Pour le PCP et le BZT, du fait de leur petite taille, ces adsorbats sont malgré tout adsorbés en grande quantité.

Enfin, les isothermes d'adsorption sur le tissu KIP 1200 sont globalement plus « coudées » que les isothermes d'adsorption sur le feutre CSV 4 (sauf pour IBP et BPA), ce qui montre que le tissu KIP 1200 possède des sites d'adsorption dont les énergies d'interaction sont plus fortes que ceux du feutre CSV 4.

3) Caractérisation des sites d'adsorption

Dans l'objectif de déterminer dans quel type de porosité et comment les molécules s'adsorbent, les échantillons ayant adsorbé des micropolluants ont été analysés par adsorption de gaz. Les expériences ont été focalisées sur KIP 1200 dont les propriétés d'adsorption sont les meilleures. Le volume microporeux et ultramicroporeux du tissu KIP 1200 a été comparé avec le volume adsorbé des molécules à saturation déterminée à partir de la quantité adsorbée à saturation (Tableau 20) multipliée par le volume de chaque molécule (Chaptire B, Figure 16). Cette approche suppose que le volume total adsorbé soit égal à la somme du volume de chaque molécule adsorbée, que les molécules peuvent s'adsorber dans l'ultramicroporosité sans restriction de taille et que le dégazage n'entraîne ni une ré-organisation de la phase adsorbée ni la désorption des molécules adsorbées.

La Figure 32 indique qu'en faisant l'hypothèse que les molécules remplissent en premier l'ultramicroporosité puis la supermicroporosité, toutes les molécules sauf BZT et MCP satureraient les ultramicropores et s'adsorbent en partie dans la supermicroporosité à l'exception de l'IBP. Seul l'IBP saturerait la supermicroporosité. Nous allons tenter de le vérifier par des mesures de porosité après adsorption.

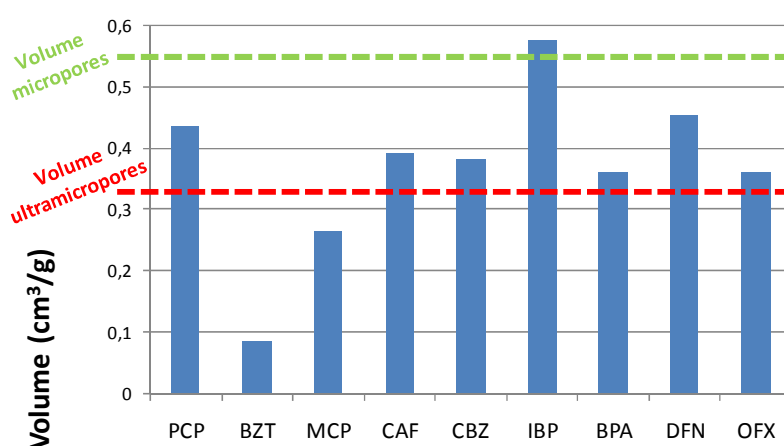


Figure 32. Volumes de la porosité du KIP 1200 (traits pointillés) comparés au volume des molécules adsorbées à saturation (0,7 à 3,6 mmol/g).

a) Adsorption-désorption de gaz

Pour mieux comprendre dans quel type de porosité les molécules s'adsorbent, des analyses d'adsorption-désorption d'azote à 77K ont été réalisées sur KIP 1200 non chargé et chargé à faible, moyenne et forte concentration (≈ 40 à 500 mg/g) par du BZT, du PCP, de la CAF et de l'OFX (Figure 33) (protocole présenté dans le Chapitre B 6)). Les concentrations initiales ont été fixées à $C_0 = 10, 40$ et 100 ppm, dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour l'étude des isothermes d'adsorption présentées précédemment. Les surfaces spécifiques des divers échantillons sont données Figure 34.

Pour les échantillons saturés en micropolluants, dont la quantité adsorbée est supérieure à 300 mg/g, les quantités d'azote adsorbées ainsi que les surfaces spécifiques sont quasi nulles. Ainsi, la seule conclusion possible est que tous les micropores et mésopores sont bloqués. A noter que pour l'OFX lorsque $Q_e = 270$ mg/g, tous les pores ne sont pas bloqués, la porosité la plus fine ne semble pas totalement accessible à cette molécule encombrante et reste donc accessible à l'azote.

Des analyses aux plus faibles quantités adsorbées en micropolluant montrent des quantités adsorbées d'azote intermédiaires permettant une étude de la distribution de taille des pores. Concernant les échantillons peu chargés (autour de 50 mg/g), un grand volume poreux est encore disponible. Les surfaces spécifiques sont un peu plus faibles que pour l'échantillon brut mais plus élevées que pour les échantillons moyennement chargés. Un modèle de pores en fentes de dimensions finies (rapport d'asymétrie de 6) simulé par la méthode de DFT a été appliqué (Figure 35) pour sonder en détail le domaine de porosité où se placent les molécules lors de l'adsorption pour les deux types d'échantillons chargés à $C_0 = 10$ et 40 ppm.

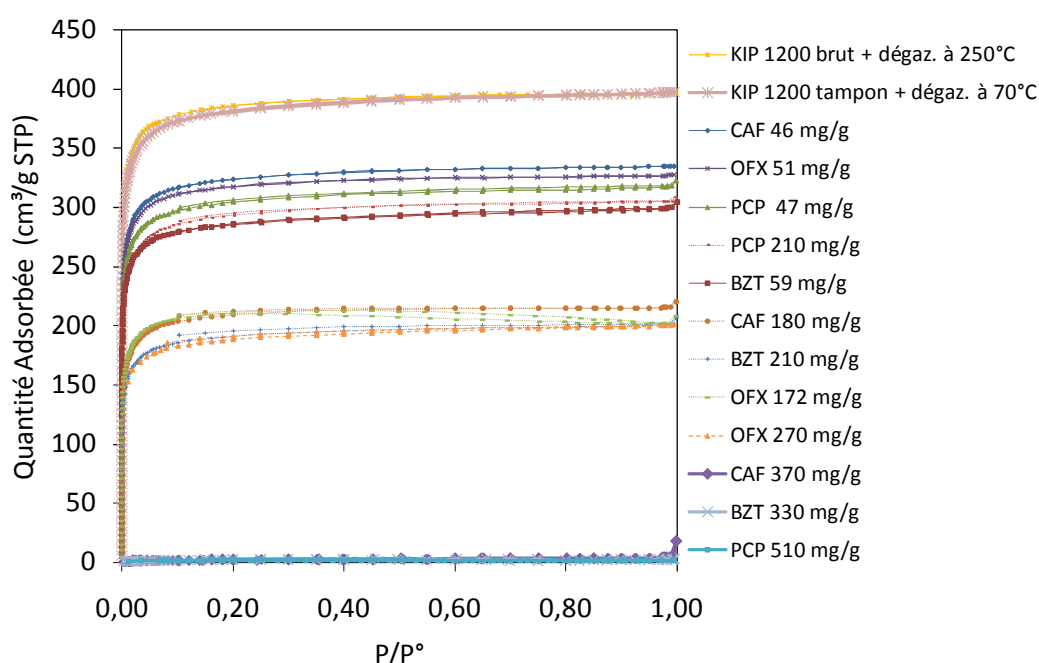


Figure 33. Isothermes d'adsorption d'azote à 77K du tissu KIP 1200 brut dégazé à 250°C, du tissu KIP 1200 brut plongé dans le tampon et dégazé à 70°C, du KIP 1200 après adsorption en BZT, PCP, CAF ou OFX pour différentes quantités de polluant. Les quantités de polluant adsorbé sont indiquées dans la légende.

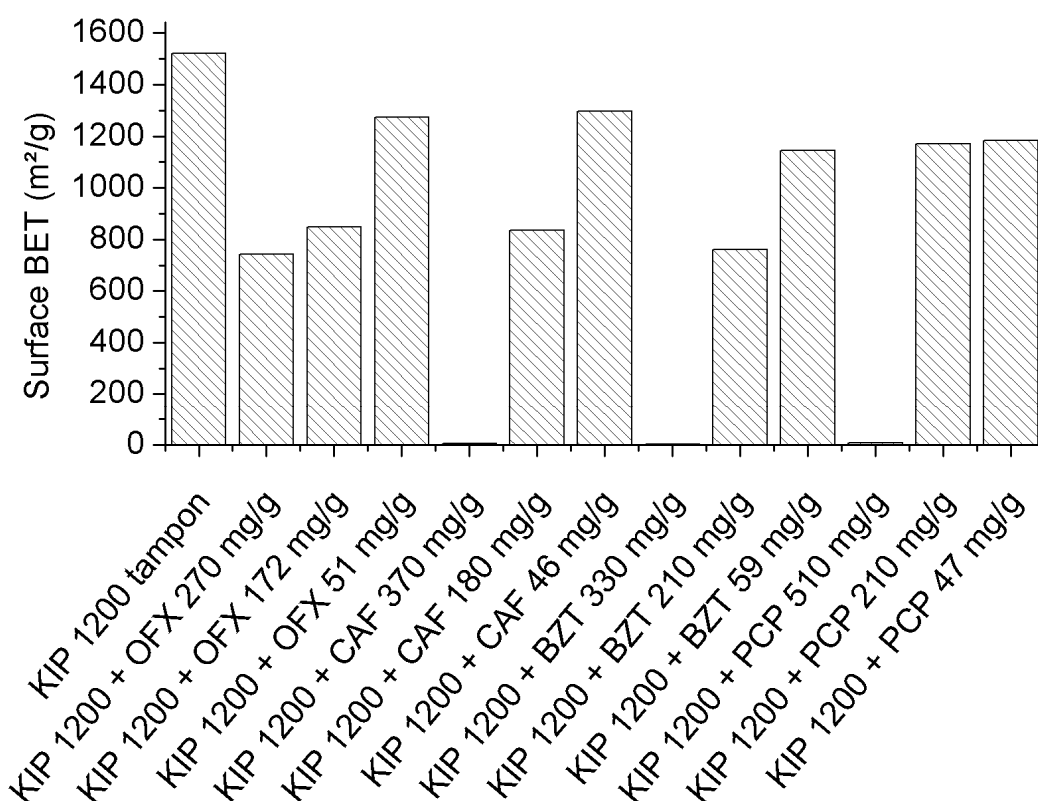


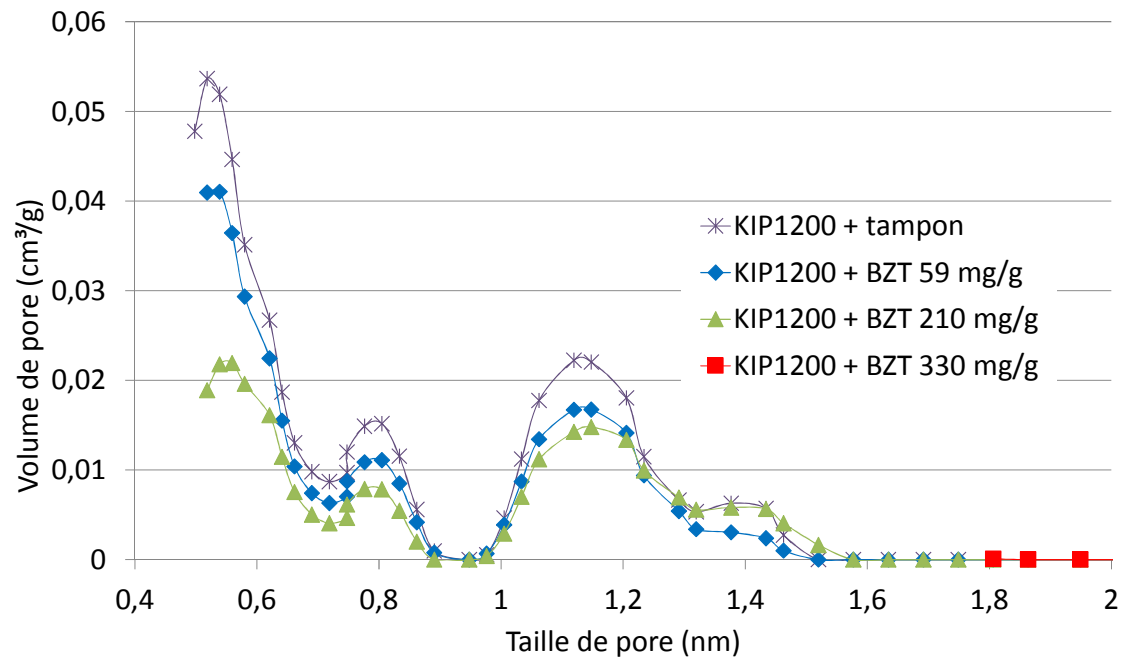
Figure 34. Surface spécifique BET du tissu KIP 1200 plongé dans le tampon et du KIP 1200 pour différentes quantités de polluant adsorbé.

On observe le même profil de distribution de taille de pores pour les échantillons chargés et non chargés avec trois maxima à 0,55 ; 0,8 ; 1,15 et un quatrième moins grand à 1,42 nm (Figure 35).

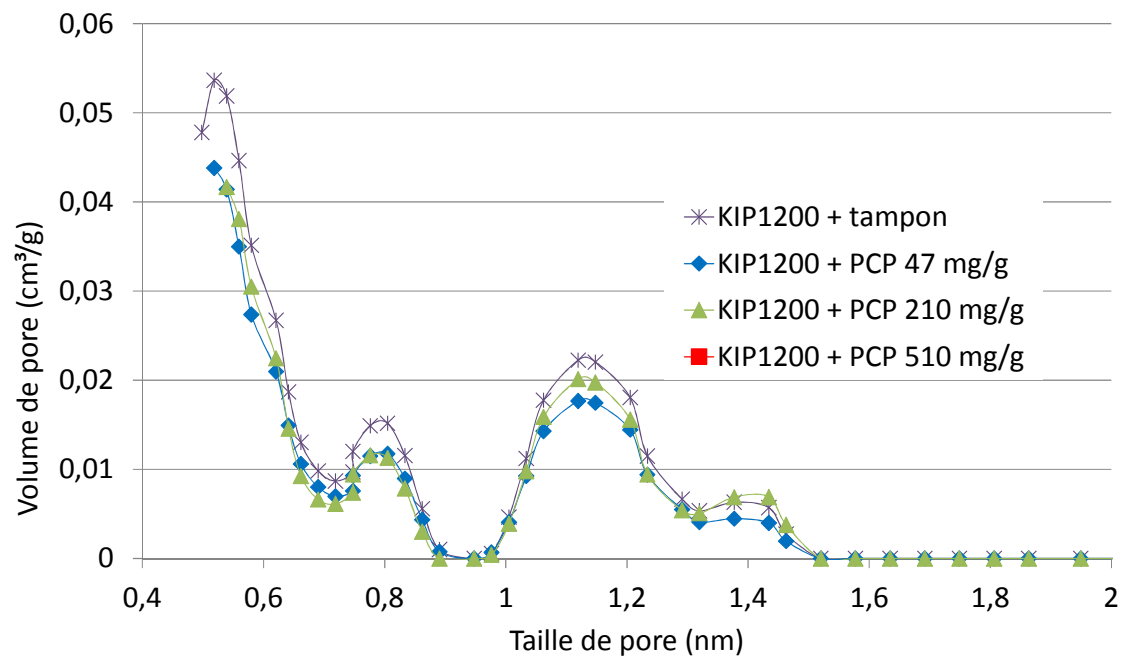
La diminution du volume poreux observée Figure 35 résulterait du bouchage de pores par les polluants. Nous pouvons observer sur la Figure 35 que la porosité la plus fine (< 0,7 nm) est plus affectée par l'adsorption en micropolluants que les porosités plus larges (> 0,7 nm). Celle-ci diminue plus rapidement lorsque la quantité adsorbée augmente.

Cette méthode d'adsorption-désorption d'azote est limitée par une durée importante pour atteindre l'équilibre d'adsorption du gaz sur les très petits pores de l'adsorbant (< 0,8 nm). Une étude d'adsorption-désorption de CO₂ est plus adaptée pour étudier la très petite porosité (Ravikovitch et al., 2000).

(a)



(b)



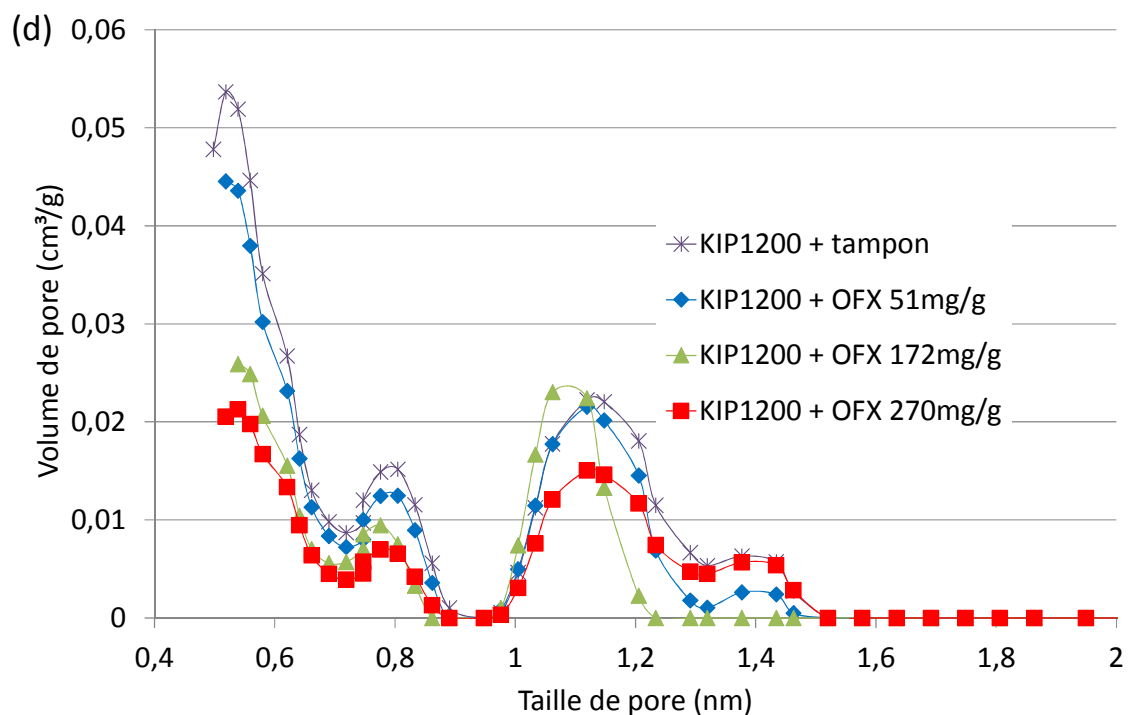
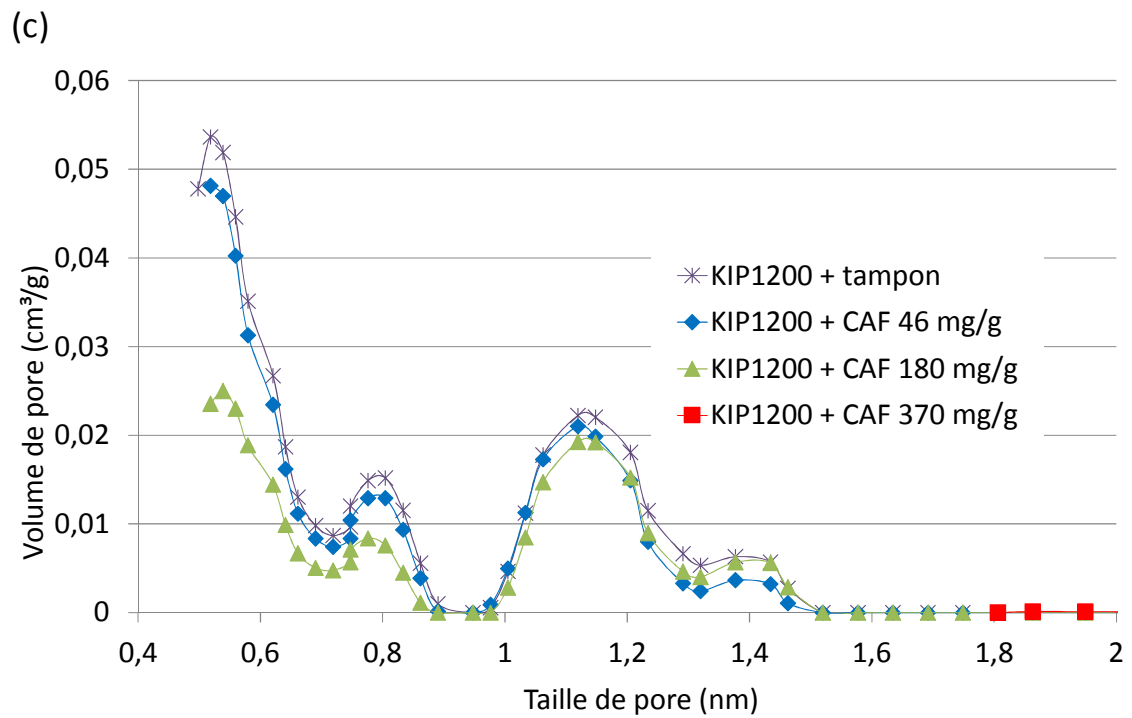
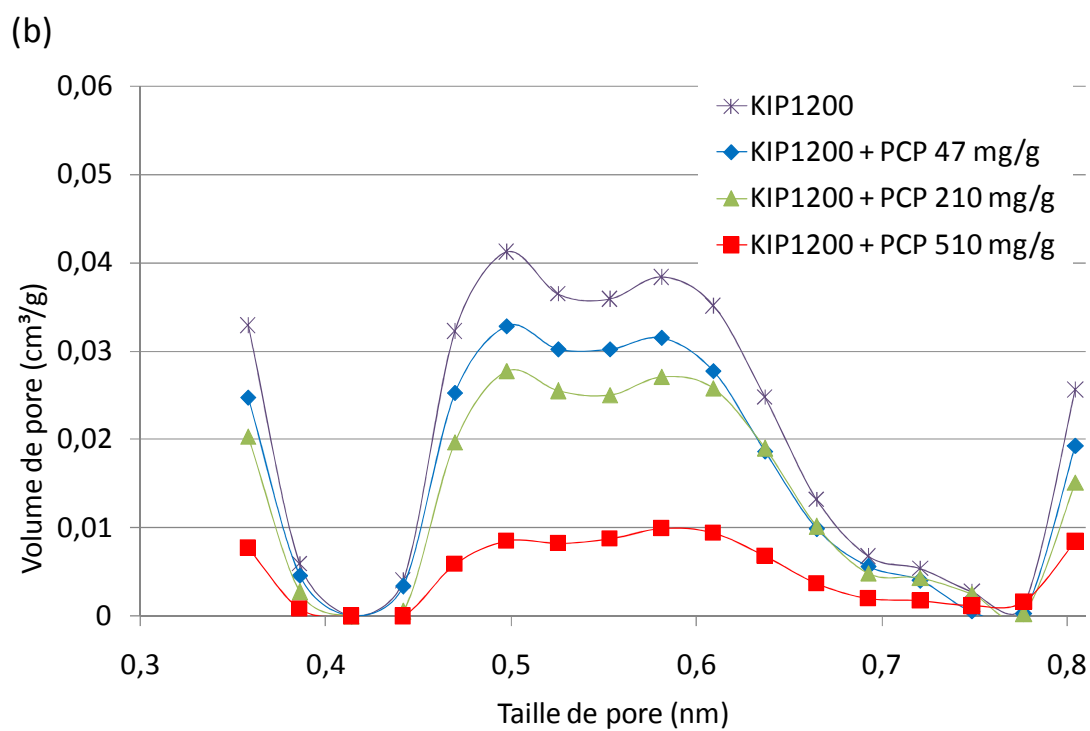
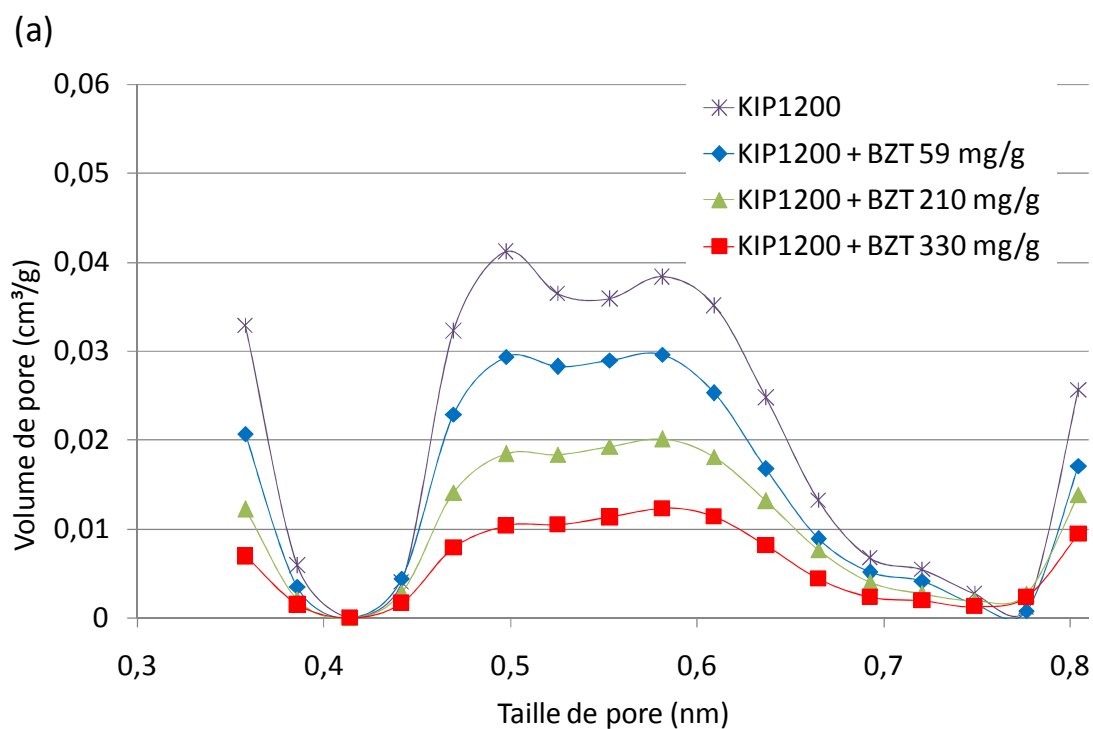


Figure 35. Distribution de taille de pores ($\text{N}_2@77^\circ\text{C}$ -Carb Finite Pores, $A_s = 12$, 2D-NLDFT, Régularisation = 0,0316) du KIP 1200 plongé dans le tampon et pour différentes quantités de polluants (≈ 50 , 200 et 400 mg/g) adsorbés sur KIP 1200 : BZT (a), PCP (b), CAF (c) et OFX (d).

Les distributions de taille de pores déterminées par adsorption-désorption de dioxyde de carbone sur KIP 1200 pour différentes quantités de polluant (BZT, PCP, CAF et OFX) adsorbé sont comparées aux distributions de KIP 1200 brut dégazé à 250°C dans le but d'étudier plus précisément les plus petits pores (0,3 à 0,8 nm). Les graphiques sont présentés pour différentes quantités de polluant adsorbé sur KIP 1200 (Figure 36). D'après Jagiello et Thommes (Jagiello et Thommes, 2004), cette technique d'adsorption-désorption de dioxyde de carbone permet une analyse rapide et surtout l'assurance que la mesure d'adsorption est bien réalisée à l'équilibre pour des carbones micro et ultramicroporeux.

On observe 4 maxima de taille de pore ($< 0,37$ nm ; 0,5 nm ; 0,6 nm et $> 0,8$ nm) pour les échantillons KIP 1200 non chargé. Lors de l'adsorption, ces maxima ne sont pas décalés et ne mettent pas en évidence un rétrécissement de la porosité lors de l'adsorption. Seule l'amplitude des fonctions de distribution diminue ce qui montre le bouchage des accès aux pores ou d'une partie de la porosité et non de toute la porosité.



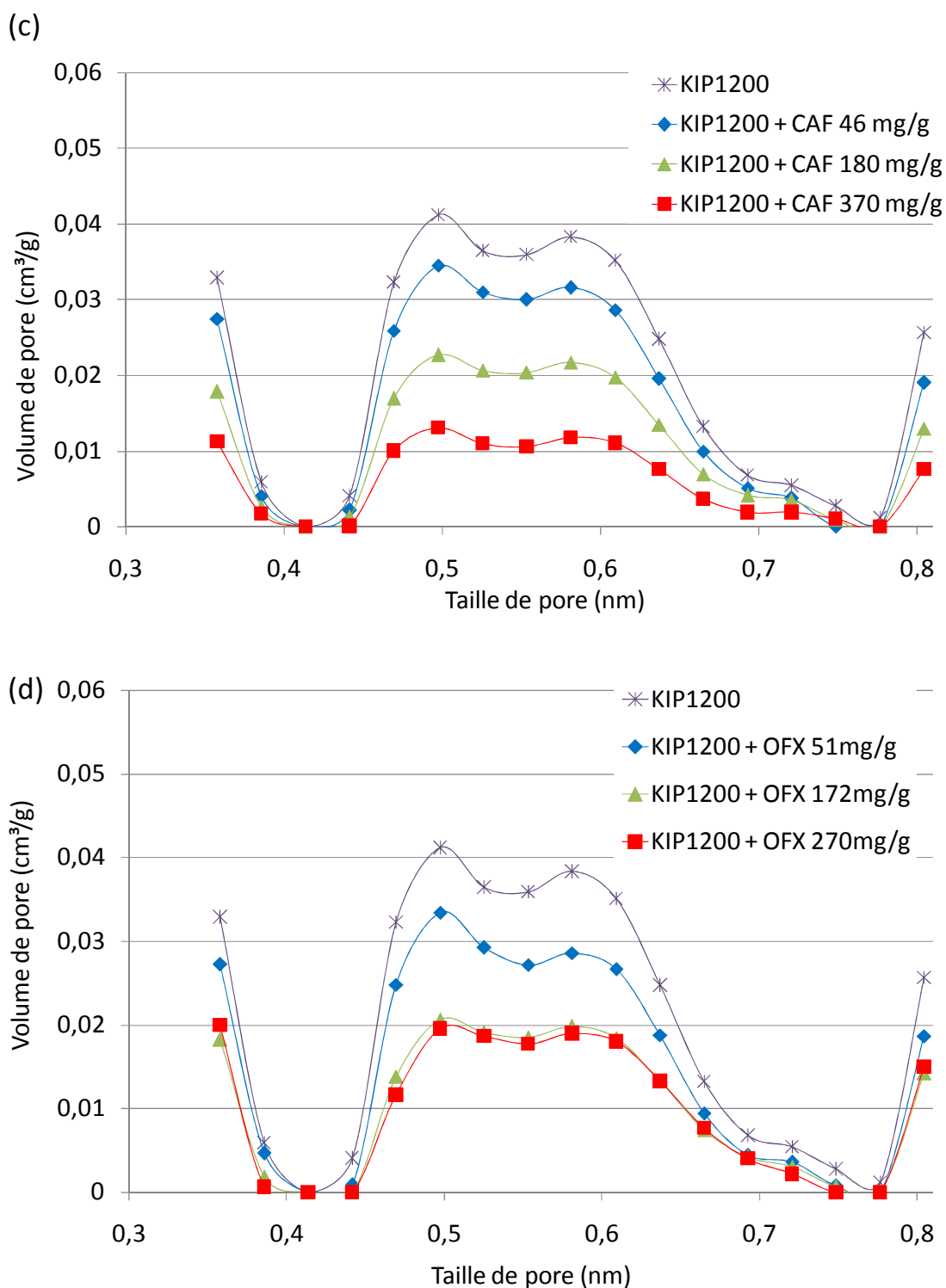


Figure 36. Distribution de taille de pores par adsorption-désorption de CO_2 (Carbon slit pores, 10atm, NLDFT, Reg 0,0316) du KIP 1200 brut et pour différentes quantités de polluants (≈ 50 , 200 et 400 mg/g) adsorbés sur KIP 1200 : BZT (a), PCP (b), CAF (c) et OFX (d).

A l'aide des distributions de tailles de pores obtenues par adsorption de CO_2 et N_2 , un histogramme présentant le volume disponible dans KIP 1200 brut et KIP 1200 après adsorption (Figure 37) de différentes quantités de polluant a pu être établi. Les volumes sont mesurés en déterminant le volume

de CO₂ adsorbé pour une porosité inférieure à 0,8 nm (ultramicropores) et le volume de N₂ adsorbé pour une porosité comprise entre 0,8 et 2 nm (supermicropores).

A faible quantité adsorbée (≈ 50 mg/g), les ultramicropores ainsi que les supermicropores se révèlent être des sites d'adsorption pour les 4 molécules dans la mesure où les volumes ultramicroporeux ainsi que supermicroporeux diminuent uniformément avec l'adsorption. Ce résultat tend à montrer que les sites d'adsorption les plus énergétiques (les ultramicropores) ne sont pas les seuls sites d'ancrage des molécules dans la porosité aux faibles concentrations ($C_e \approx 10^{-4}$ mmol/L). Ils sont même légèrement défavorisés dans la mesure où les ultramicropores sont remplis de 17 à 27 % contre 19 à 29 % pour les supermicropores.

En augmentant le nombre de molécules adsorbées (de ≈ 50 mg/g à ≈ 200 mg/g), on observe une diminution générale du volume des ultramicropores sans changement significatif pour les supermicropores par rapport aux échantillons faiblement chargés (50 mg/g). Deux hypothèses sont possibles : soit l'augmentation du gradient de concentration entre la solution et le cœur de la fibre de carbone induit un accès à une porosité plus fine et donc à des ultramicropores plus petits, soit les sites les plus énergétiques des supermicropores sont saturés et les molécules, par manque de sites énergétiques, diffusent et s'adsorbent dans les ultramicropores. L'OFX semble être une exception à cette observation dans la mesure où les volumes ultramicroporeux et supermicroporeux diminuent tous deux après adsorption (le volume ultramicroporeux diminue deux fois plus que le volume supermicroporeux lorsque le tissu KIP 1200 adsorbe 51 mg/g à 172 mg/g d'OFX). Par manque d'accès et de place dans les ultramicropores, dû à un volume moléculaire important, l'OFX semble s'adsorber aussi dans les supermicropores.

Enfin, à fort taux de recouvrement (≈ 400 mg/g), les derniers ultramicropores accessibles aux molécules et la totalité des supermicropores sont remplis. L'OFX est une exception et semble être trop volumineuse pour avoir accès à toute la porosité accessible par les autres molécules. Notons que la quantité adsorbée en PCP (510 mg/g) est largement plus importante que pour le BZT (330 mg/g) alors que la taille du PCP (0,18 nm³) est plus grande que celle du BZT (0,04 nm³). Les deux échantillons étant saturés, une explication possible est que le PCP s'adsorbe de manière plus ordonnée que le BZT. Une autre explication pourrait être la présence résiduelle d'eau autour du BZT (molécule peu hydrophobe avec un log D de 1,30 à pH 7,4) empêchant l'adsorption ou le passage des molécules de soluté. Cette présence d'eau serait moindre dans le cas du PCP qui est une molécule plus hydrophobe (log D de 2,19 à pH 7,4). Nous pouvons aussi remarquer que pour les concentrations les plus élevées, c'est le PCP qui remplit le plus la porosité (86 %) comparativement aux autres adsorbants (82 % pour CBZ et CAF et 47 % pour OFX).

Une comparaison a été faite entre les volumes occupés par les molécules déterminés à partir des distributions de tailles de pores et les volumes occupés calculés à partir des quantités adsorbées en tenant compte des volumes moléculaires estimés par ChemsSketch (Figure 38). La mesure du volume et le calcul semblent être en assez bon accord pour une molécule sur quatre (CAF). Le BZT et le PCP, deux molécules de petite taille, pourraient éventuellement boucher les entrées de certains pores. Leurs accès à ces pores seraient alors impossibles, la mesure considérerait ces pores comme remplis de molécules.

Quant à la surestimation du calcul du volume occupé par l'OFX à forte quantité adsorbée (270 mg/g), soit son volume a été surestimé, soit son volume apparent diminue lorsqu'elle est adsorbée (les interactions avec la surface de l'adsorbant aplaniraient la structure de la molécule).

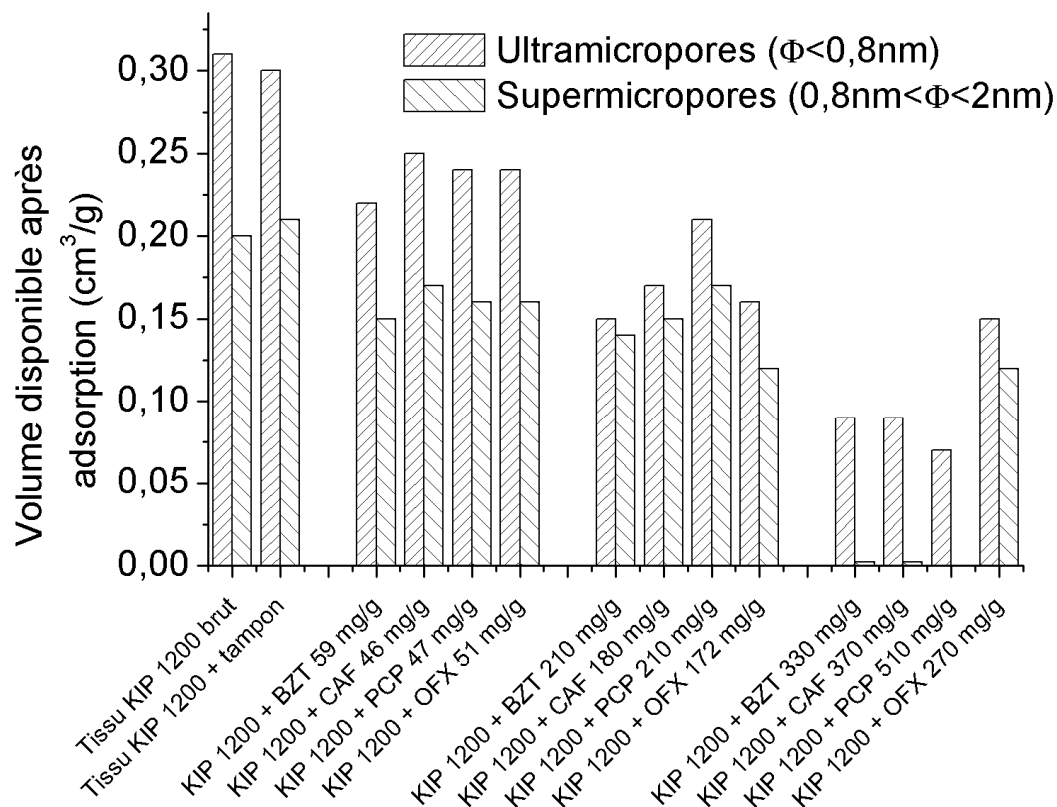


Figure 37. Volume disponible (libre) pour le tissu KIP 1200 brut et les échantillons de KIP 1200 pour différentes quantités de polluant (BZT, PCP, CAF et OFX) adsorbé (≈ 50 à 400 mg/g) déterminé par adsorption de CO_2 à 273K (ultramicropores) et par adsorption de N_2 à 77K (supermicropores).

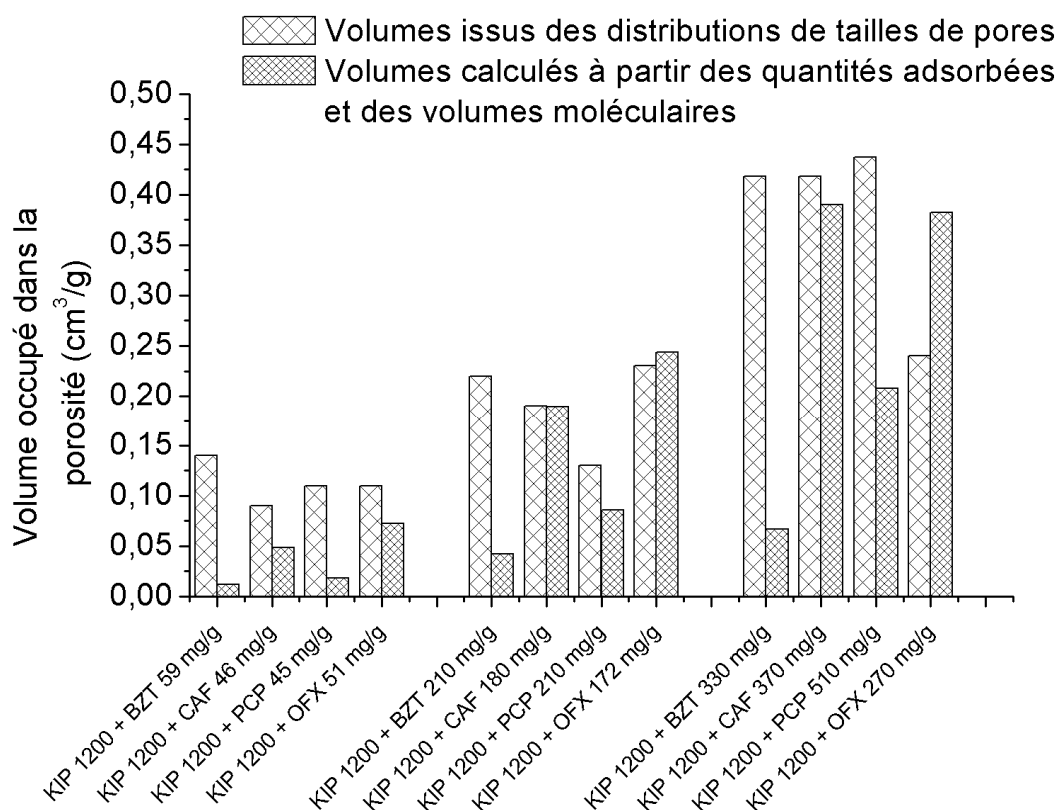


Figure 38. Comparaison du volume occupé dans la porosité obtenu à partir des distributions de tailles de pores et celui calculé à partir de la quantité adsorbée pour différentes quantités de polluant (BZT, PCP, CAF et OFX) adsorbé sur KIP 1200 (≈50, 200 et 400 mg/g).

b) Analyses thermogravimétriques (ATG)

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur des tissus KIP 1200 non chargés et chargés en OFX (270 mg/g), PCP (510 mg/g), BZT (330 mg/g) et CAF (370 mg/g) dans le but de comprendre les mécanismes de désorption thermique pouvant rendre compte des interactions des molécules à l'intérieur de la porosité (Figure 39, Figure 40). Les échantillons ont été préalablement étuvés à 80°C pendant environ 12 h puis conservés 7 jours dans un dessiccateur contenant du gel de silice (protocole présenté dans le Chapitre B 6)).

La décomposition des groupes de surface de l'échantillon KIP 1200 brut débute autour de 500°C. Toutefois, le tissu KIP 1200 possède très peu de groupes oxygénés de surface, c'est pourquoi cette décomposition est peu visible sur le thermogramme (Figure 39). Pour les échantillons chargés, la perte de masse est plus élevée et débute plus tôt (autour de 200°C pour le PCP et le BZT et autour de 300°C pour la CAF et l'OFX). Cette perte de masse peut résulter de la décomposition ou bien de la volatilisation des molécules dans la porosité.

Les températures expérimentales des sommets des pics de pertes de masses des molécules brutes (Figure 40) issues des thermogrammes que nous avons réalisés et les températures de sublimation et de dégradation de la littérature ont été comparées aux pics de pertes de masse des échantillons chargés en BZT, PCP, CAF et OFX sur KIP 1200 (Tableau 21).

Dans la littérature, il n'est pas reporté de dégradation de la CAF pure jusqu'à 700°C dans la littérature (Dong et al., 2007). La température de sublimation de cette molécule à pression atmosphérique est supérieure à 178°C (Swarbrick, 1987). La perte de masse de l'échantillon chargé en CAF (température du pic à 370°C) doit probablement venir de la désorption et de la sublimation des molécules adsorbées dans la porosité. La sublimation des molécules de CAF adsorbées sur KIP 1200 se fait donc à plus haute température (température du pic à 370°C) que les molécules pures (température du pic à 260°C). Cette différence pourrait venir du fait que plus d'énergie est nécessaire pour que la CAF adsorbée se sublime (énergie de désorption additionnée à l'énergie de sublimation) ou bien du fait que la CAF soit piégée à l'intérieur de la porosité et qu'elle se sublimerait à plus haute température que la molécule isolée.

La température du pic de perte de masse du tissu KIP 1200 chargé en BZT (280°C) est supérieure à la température du pic de perte de masse de la molécule seule (220°C) et du pic de sublimation donné dans la littérature (127-194°C (Katritzky et al., 2006)). Comme pour la CAF, le BZT semble se désorber à 280°C dans la mesure où cette température est inférieure à la température du pic de dégradation du BZT (366°C, (Katritzky et al., 2006)). Une faible dégradation des molécules n'est pas exclue dans la mesure où ces deux dernières températures sont proches.

Pour le PCP pur, un premier pic de sublimation est observé dans la littérature (entre 220 et 240°C) ainsi qu'un deuxième pic de sublimation lié à une faible décomposition de la molécule (entre 250 et 335°C) (Shiau et McGinnis, 1991). Un pic de perte de masse est observé pour KIP 1200 chargé en PCP (250°C) (Figure 40). Ce pic semble correspondre au pic de perte de masse de la molécule pure et résulterait de la sublimation de la molécule.

Enfin, la molécule pure d'OFX présente deux pertes de masses (340 et 550°C) (Figure 40) également décrites dans la littérature et correspondant à la dégradation de la molécule (320 et 530°C (Zordok et al., 2013)). Notre expérience confirme le phénomène de dégradation lors de la montée en température de la molécule seule dans la mesure où la fin des pics de la dérivée de la variation de masse n'est pas abrupte (contrairement aux pics attribués à BZT, PCP et CAF) et montre que l'OFX ne s'est pas volatilisé. Ces deux pertes de masses sont observées sur le tissu KIP 1200 chargé à la même température pour la première (340°C) et à une température inférieure de 140°C pour la deuxième (410°C). Ainsi, le premier pic correspond à la dégradation de l'OFX et le deuxième à la décomposition d'un produit de dégradation ou bien de sa deuxième forme énantiomère (l'OFX est chirale). La différence de température entre le pic de la molécule pure et le pic du KIP 1200 chargé pourrait être expliquée par le confinement de produits de dégradation réactifs à l'intérieur de la porosité qui pourrait abaisser la température de dégradation de la molécule ou de ses produits de dégradation.

Les pertes de masse attribuées à la désorption ou à la dégradation des molécules adsorbées sur le tissu KIP 1200 ont été déterminées entre 100°C et la fin du pic de sublimation ou de dégradation (Tableau 22) comme suit : la perte de masse de molécules mesurée par ATG est divisée par la quantité adsorbée de molécules qui est obtenu par multiplication de la quantité adsorbé (en mg/g) par la masse du carbone activé brut à 100°C.

Le taux de molécules désorbées ne semble pas être corrélé aux taux de remplissage de la porosité : le PCP est désorbé à 55 % et rempli 86 % de la porosité du KIP 1200 alors que la CAF est désorbée à 14 % et rempli 82 % de cette porosité (Chapitre C 3a)). Le PCP est désorbé en plus grande quantité que les autres molécules car il est possible qu'il s'adsorbe préférentiellement perpendiculairement à la

surface de l'adsorbant par liaisons π -anions contrairement aux autres molécules qui s'adsorbent parallèlement à la surface et diffusent plus difficilement hors de la porosité. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la plage de températures des pertes de masses attribuées à la désorption ou à la dégradation est de 100°C pour le PCP contre 150°C pour le BZT, 220°C pour la CAF et plus de 300°C pour l'OFX. Baudu et al. (1993) ont en effet montré que plus un pic de désorption est étendu sur la plage de température, plus la molécule couvre des sites d'adsorption et plus son énergie d'interaction avec le carbone est importante. Le PCP semble donc couvrir peu de sites d'adsorption. La CAF se désorberait en faible quantité à cause de sa taille plus grande (0,34 nm³) que le BZT (0,04 nm³) et que le PCP (0,18 nm³). Les molécules seraient susceptibles de boucher les pores du tissu KIP 1200 lors de la désorption. Quant à l'OFX, cette molécule se dégraderait dans la porosité et ses produits de dégradation de petite taille pourraient se désorber facilement hors de la porosité de l'adsorbant.

Enfin, des mesures de calorimétrie différentielle (en annexe 3)c), Figure 75) sur d'autres échantillons (non étuvés et hydratés pendant 3 semaines à 60 % d'humidité relative) montrent que les températures des sommets des pics de dégagement de chaleur sont de 280°C pour le BZT (280°C en ATG), entre 400 et 600°C pour la CAF (contre 370°C en ATG), autour de 200°C pour le PCP (contre 250°C en ATG) et 400°C et 580°C pour l'OFX (contre 340 et 410°C en ATG). Les conditions expérimentales de l'analyse calorimétrie différentielle (rampe de chauffe de 5°C/min, flux d'azote à 60 mL/min, hydratation des échantillons) peuvent expliquer la différence de température de sublimation et de dégradation par rapport aux analyses ATG (rampe de chauffe de 10°C/min, flux d'azote à 88 mL/min, échantillons secs).

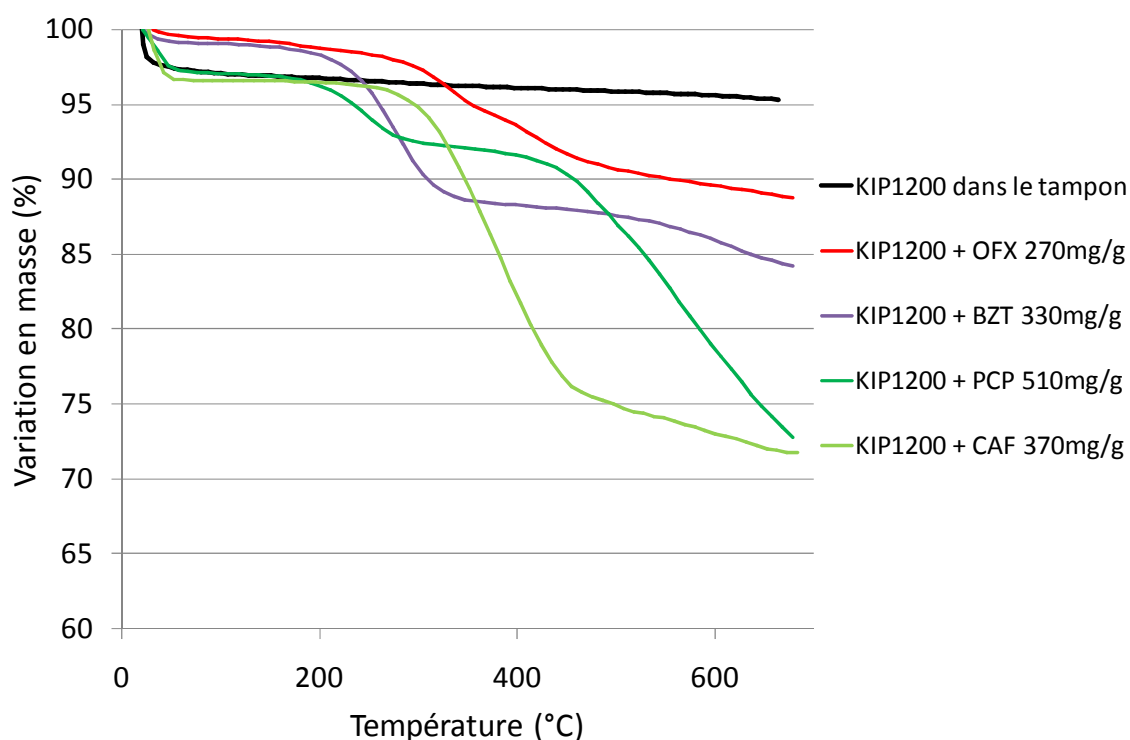
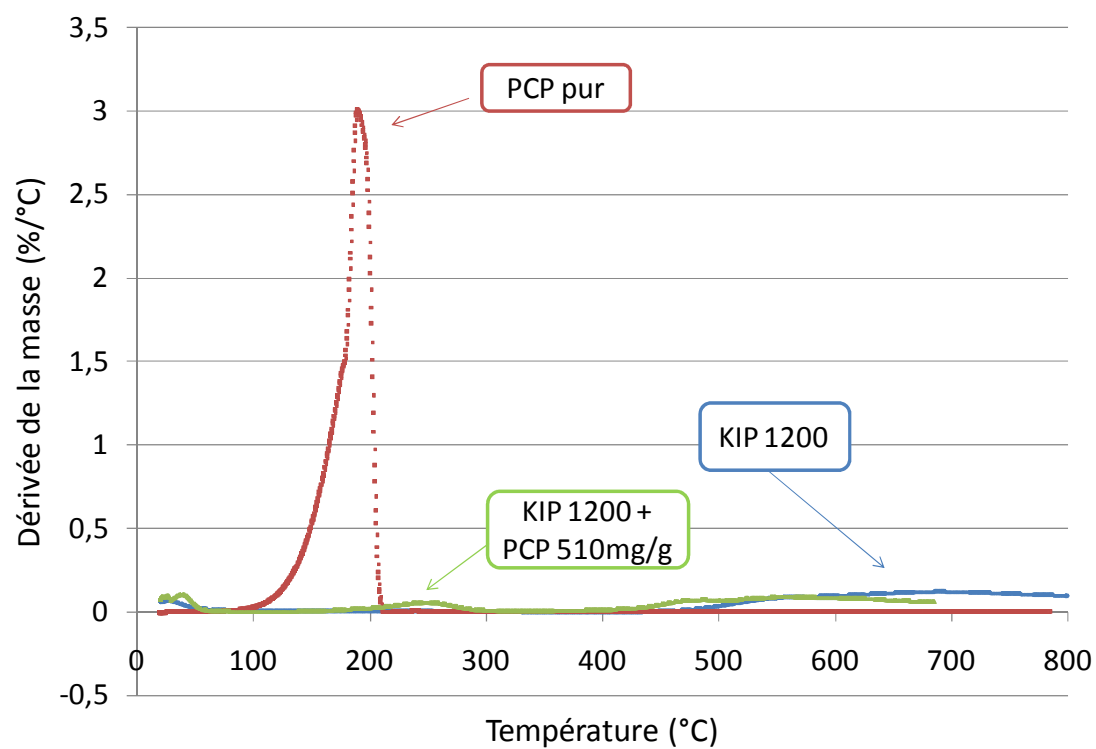
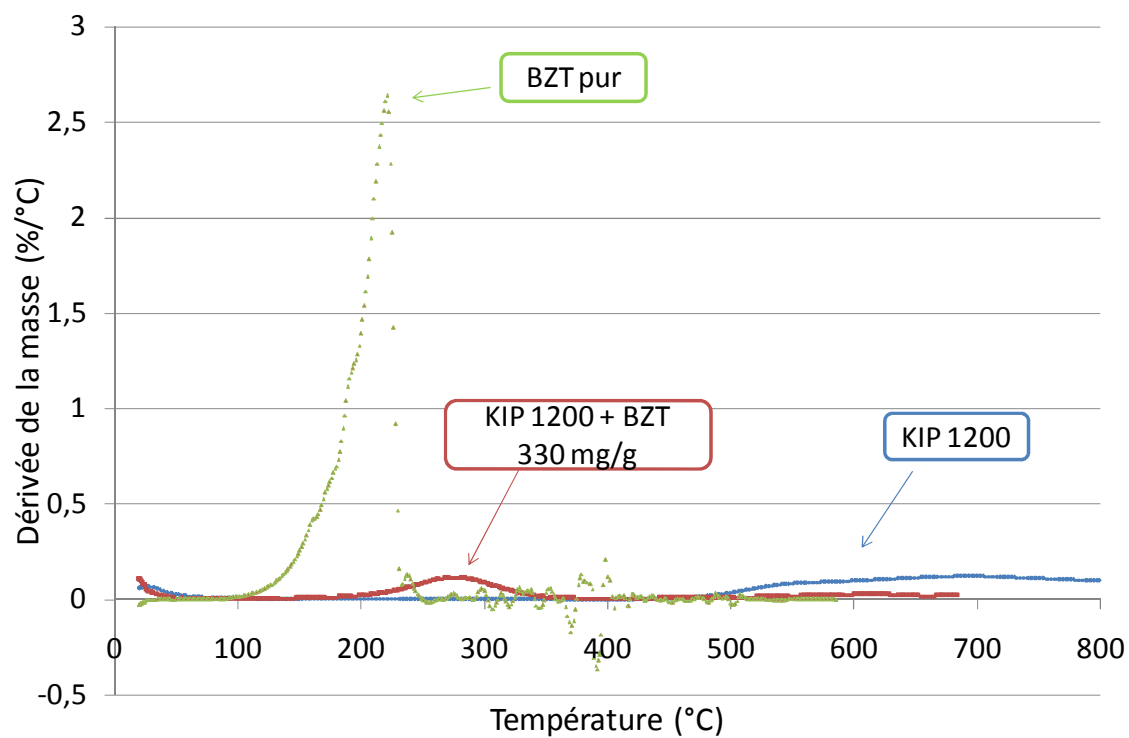


Figure 39. Perte de masse d'échantillons de KIP 1200 chargés et brut en fonction de la température.



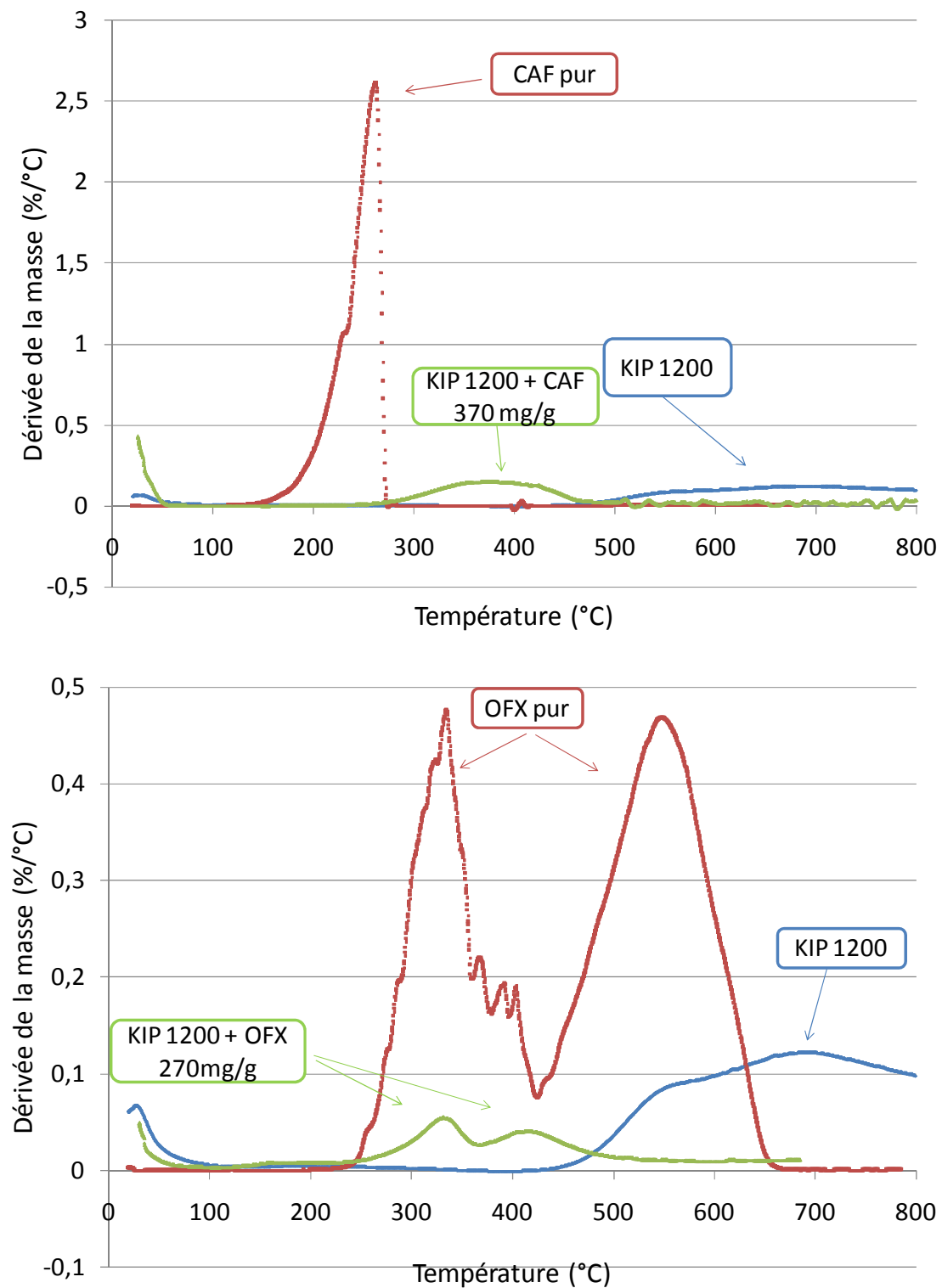


Figure 40. Dérivée de la variation de masse en fonction de la température pour des molécules pures : PCP, l'OFX, la CAF et le BZT, les tissus chargés de PCP, OFX, CAF et BZT et tissu KIP 1200 brut.

	Température du pic de perte de masse de la molécule pure (°C)	Température du pic de sublimation de la molécule pure (°C) dans la bibliographie	Température du pic de dégradation de la molécule seule (°C) dans la bibliographie	Température du pic de perte de masse de la molécule adsorbée sur KIP 1200 (°C)
BZT	220	127-194 (Katritzky et al., 2006)	366 (Katritzky et al., 2006)	280
PCP	190	220-240 et 250-335 (Shiau et McGinnis, 1991)	250-335 (Shiau et McGinnis, 1991)	250
CAF	260	178 (Swarbrick, 1987)	Supérieure à 700°C (Dong et al., 2007)	370
OFX	340 ; 550	-	320 ; 530 (Zordok et al., 2013)	340 ; 410

Tableau 21. Températures de sublimation ou dégradation des molécules pures et températures des pertes de masse observées sur le tissu KIP 1200 chargé liées à la dégradation des molécules.

Molécule	Température de fin du pic de perte de masse de la molécule adsorbée sur KIP 1200 (°C)	Quantité de molécules désorbées (%)
BZT	350	36
CAF	310	14
PCP	480	55
OFX	540	38

Tableau 22. Températures de fin de sublimation ou de dégradation des molécules adsorbées sur le tissu KIP 1200 et quantité de molécules désorbées.

Des analyses thermogravimétriques d'échantillons chargés en micropolluants à saturation non étuvés et maintenus après adsorption en solution pendant 3 semaines à 60 % d'humidité relative (protocole présenté dans le Chapitre B 6) ont été réalisées pour étudier le caractère hydrophile/hydrophobe et les teneurs en eau des tissus chargés après adsorption à saturation. Les profils des dérivées des variations de masse en fonction de la température sont similaires aux profils des échantillons non hydratés et sont montrés en annexe 3)c) (Figure 74).

L'étude de la variation de masse à faible température (20°C à 100°C) représentée sur la Figure 41, montre une diminution de la masse due à la deshydratation de l'échantillon suivi d'un plateau à partir de 70°C pour l'échantillon brut et à 55-60°C pour les échantillons chargés. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans le cas de l'échantillon brut, toute la porosité est remplie d'eau et une énergie plus importante est nécessaire pour déshydrater l'échantillon. En effet, le tissu KIP 1200 immergé dans la solution tampon contient plus d'eau que les autres échantillons avec une perte de ≈ 25 % en eau contre ≈ 15 % pour le tissu chargé en OFX et ≈ 10 % pour les tissus chargés en BZT, PCP et CAF. Etant donné que le tissu KIP 1200 (immergé dans le tampon) hydraté à 60 % contient beaucoup plus d'eau que les tissus chargés hydratés à 60 %, nous pouvons imaginer que la proportion d'eau au sein des tissus soit augmentée par immersion en solution aqueuse. Les tissus adsorbent plus d'eau lors de l'immersion dans la solution tampon que dans la même solution en présence de micropolluants. Ces résultats suggèrent que les polluants se sont adsorbés sur une partie des sites d'adsorption préalablement occupés par l'eau des échantillons hydratés. Il pourrait alors y avoir une compétition entre l'eau et les molécules pour des sites hydrophiles et aussi un déplacement de l'eau suite à

l'adsorption des micropolluants. Pendleton et al. (1997) ont par exemple montré la compétition de l'adsorption sur des sites hydrophiles de carbones activés d'origine végétale entre l'eau et le 2-Methylisoborneol.

Les échantillons déshydratés (KIP 1200 brut ainsi que KIP 1200 chargé en BZT, PCP, CAF et OFX) quant à eux perdent moins de 3 % d'eau en masse. Les échantillons sont donc sensibles à la présence d'eau et une augmentation de 60 % d'humidité relative conduit à une augmentation de 5 à 10 fois plus d'eau dans la porosité.

Les échantillons chargés en BZT, PCP et CAF présentent la même perte en eau (Figure 41. Perte de masse en fonction de la température d'échantillons maintenus à 60 % d'humidité relative après adsorption (protocole présenté dans le Chapitre B 6) de polluants à saturation (BZT, PCP, CAF et OFX) et de KIP 1200 brut après immersion dans la solution tampon. Figure 41) bien que les volumes occupés par les micropolluants dans la porosité soient différents pour ces adsorbants (les volumes sont calculés à partir des capacités d'adsorption en utilisant les volumes moléculaires soit respectivement de 0,07, 0,21 et 0,39 cm³/g) et bien que la CAF soit plus hydrophile (Log D = -0,13) que le BZT (Log D = 1,3) et que le PCP (Log D = 2,19). Cependant, les volumes occupés dans la porosité issus des distributions de taille de pore à l'azote sont eux égaux (0,42 cm³/g pour le BZT, 0,44 cm³/g pour le PCP et 0,42 cm³/g pour la CAF). La perte de masse pourrait donc provenir de l'eau adsorbée sur la surface du tissu KIP 1200. L'échantillon chargé en OFX, qui a perdu plus d'eau que les autres, possède un volume occupé par l'OFX dans la porosité plus faible (0,24 cm³/g) permettant à l'eau de s'adsorber en plus grande quantité ainsi qu'un fort caractère hydrophile (Log D = 2,19) pouvant permettre des liaisons avec l'eau dans la porosité. La taille importante de l'OFX (0,85 nm³) pourrait rendre difficile l'accès de la molécule à certains pores, une partie de l'eau adsorbée à la surface de l'adsorbant ne serait pas désorbée.

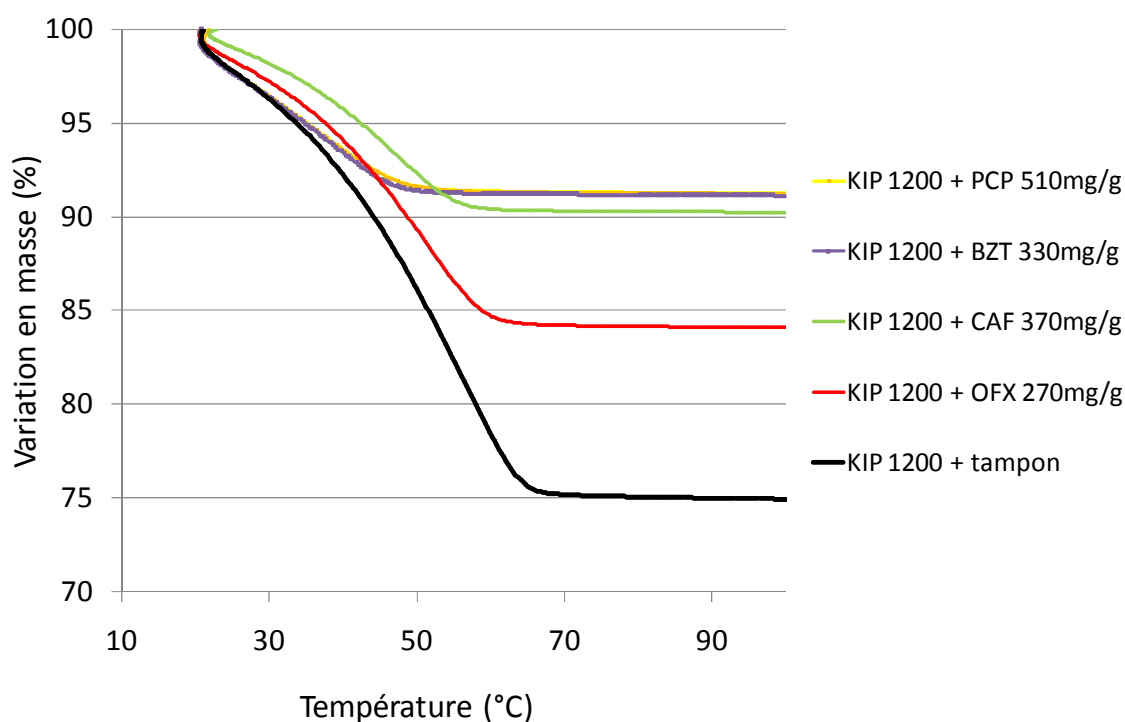


Figure 41. Perte de masse en fonction de la température d'échantillons maintenus à 60 % d'humidité relative après adsorption (protocole présenté dans le Chapitre B 6) de polluants à saturation (BZT, PCP, CAF et OFX) et de KIP 1200 brut après immersion dans la solution tampon.

c) Analyses par thermodésorption programmée couplée à la spectrométrie de masse (TPDMS)

L'analyse des gaz produits : CO₂, CO et H₂O, par des échantillons de KIP 1200 chargés et non chargés (Figure 42) permet aussi d'observer qu'une partie des molécules se dégrade à l'intérieur de la porosité lors de la montée en température.

Une étude par spectrométrie de masse par balayage (détection de quelques masses atomiques à 200 masses atomiques) n'a pas pu mettre en évidence de possibles phénomènes de sublimation des molécules, ni de probables produits de dégradation à base de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, de chlore et le fluor. En fait, les molécules et produits de dégradation ont dû se condenser à la sortie du désorbeur thermique dans le tube non chauffé reliant le four au spectromètre. L'absence de chauffage de ce tube n'a probablement pas permis aux molécules de parvenir au détecteur pour être analysées.

Le Tableau 23 présente la quantité d'oxygène adsorbée due à la présence d'adsorbat contenant des atomes d'oxygène dans l'échantillon (calculée par la multiplication de la quantité adsorbée en moles par gramme d'échantillon et du pourcentage massique d'oxygène pour un adsorbat) ainsi que la quantité d'oxygène désorbée issue de la dégradation des molécules mesurée par TPDMS (calculée par la différence entre la quantité d'oxygène désorbée d'un échantillon chargé en micropolluant et la quantité d'oxygène désorbée du KIP 1200 brut). La différence entre ces deux données (Tableau 23) peut être corrélée à la quantité d'eau contenue dans les tissus chargés.

Il apparaît que de l'eau est présente en grande quantité dans les tissus chargés en OFX (Tableau 23, 6,3 mmol/g d'oxygène) ce qui pourrait montrer la présence de clusters d'eau fortement liés aux molécules d'OFX. Pour l'échantillon contenant de la CAF, qui est une molécule faiblement hydrophile, une différence en oxygène faible est calculée, ce qui pourrait résulter d'une faible solvation. Le surplus d'oxygène des tissus chargés en PCP et en DFN est semblable (2 à 3 %). DFN et PCP apparaissent également solvatés bien que, le PCP soit une molécule hydrophobe (log D = 2,19).

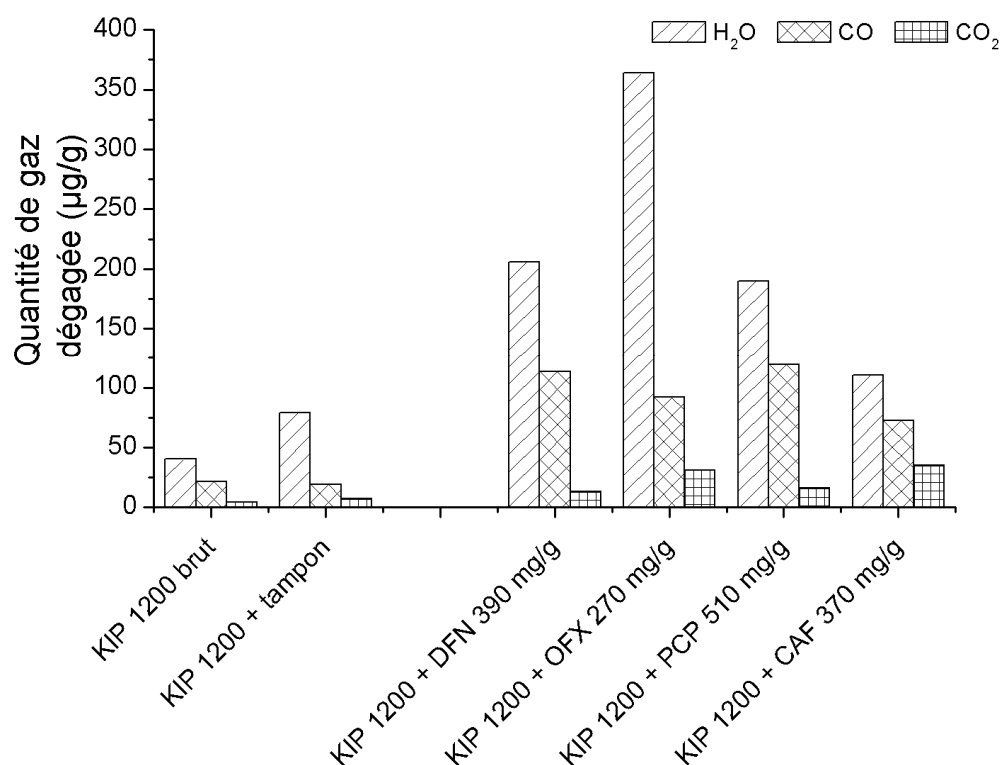


Figure 42. Analyse des gaz de décomposition pour les tissus KIP 1200 chargés en micropolluants (en µg de gaz par gramme d'échantillon).

	KIP 1200 + PCP 510 mg/g	KIP 1200 + CAF 370 mg/g	KIP 1200 + DFN 390 mg/g	KIP 1200 + OFX 270 mg/g
Quantité d'oxygène adsorbée (calculée) (mmol/g)	2,3	4,2	3,3	3,0
Quantité d'oxygène désorbée (mesurée par TPDMS) (mmol /g)	5,6	4,5	5,5	9,3
Différence entre la quantité d'oxygène désorbée et adsorbée (mmol /g)	3,3	0,3	2,2	6,3

Tableau 23. Quantité d'oxygène adsorbée due à la présence de molécule dans l'échantillon, quantité d'oxygène désorbée et différence des deux quantités.

4) Conclusion

Les cinétiques d'adsorption de BZT, de PCP, de MCP, de DFN et d'OFX ont été étudiées sur les adsorbants microporeux KIP 1200 et CSV 4 à $C_0 \approx 10^{-5}$ mol/L ($C_0 = 2$ ppm). Les cinétiques d'adsorption sont très rapides (< 1 jour pour atteindre 90 % de la quantité adsorbée à l'équilibre) dans la mesure où le nombre de molécules initial est largement inférieur au nombre de sites d'adsorption disponibles.

Pour la même raison, la cinétique d'adsorption du PCP à $C_0 \approx 10^{-4}$ mol/L ($C_0 = 50$ ppm) met 2 jours seulement pour atteindre 90 % de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'OFX, de volume important, s'adsorbe en moins grande quantité que le PCP pour la cinétique à la même concentration initiale et met une quinzaine de jours pour atteindre 90 % de la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'étude des cinétiques d'adsorption à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L (BZT, PCP, MCP, CAF, CBZ, IBP, BPA, DFN et OFX) sur les trois adsorbants montre que l'équilibre est atteint rapidement pour les petites molécules BZT, MCP, et CAF (0,2 à 4,9 jours pour atteindre 90 % de Q_e) et lentement pour les plus grosses molécules DFN et OFX (1,7 à 12,8 jours pour atteindre 90 % de Q_e). Les cinétiques d'adsorption dépendent également de l'affinité avec l'adsorbant. Par exemple, pour le PCP qui a une petite taille, 3,6 à 8,4 jours sont nécessaires pour atteindre 90 % de Q_e . La mésoporosité du tissu BBV 800 permet un équilibre rapide d'adsorption (2,1 jours en moyenne pour atteindre 90 % de Q_e sur les micropolluants étudiés) alors que le volume d'ultramicro pores important du KIP 1200 induit un équilibre plus lent (7,1 jours en moyenne pour atteindre 90 % de Q_e). Le feutre CSV 4 qui possède moins d'ultramicro pores et plus de supermicro pores que le tissu KIP 1200 permet d'atteindre 90 % de Q_e en 3,8 jours en moyenne pour les adsorbats étudiés.

Enfin les cinétiques d'adsorption à $C_0 \approx 10^{-3}$ mol/L analysées « in situ » sur KIP 1200 sont plus rapides que les cinétiques d'adsorption à $C_0 \approx 10^{-4}$ mol/L dans la mesure où le nombre de molécules est largement supérieur au nombre de sites d'adsorption. L'analyse des cinétiques d'adsorption aux temps courts a permis de simuler les cinétiques d'adsorption par un modèle de diffusion intra particulaire. L'ordre des valeurs de coefficients de diffusion intra particulaire des adsorbats est semblable à celui déterminé pour les temps d'équilibres.

Les isothermes d'adsorption à 25°C simulées par un modèle de Langmuir-Freundlich ont permis de montrer que la quantité adsorbée maximale est plus grande pour le tissu KIP 1200 que pour le feutre CSV 4 en accord avec les valeurs de surfaces spécifiques. Les plus petites molécules (BZT et PCP) s'adsorbent en grande quantité (2,1 à 3,6 mmol/g) alors que les plus grosses (DFN et OFX) s'adsorbent en faible quantité (0,4 à 1,3 mmol/g). L'étude de la forme des isothermes et des coefficients de Langmuir-Freundlich K_f a permis de montrer une meilleure affinité pour le tissu KIP 1200 du BPA, de l'OFX et de la CBZ par rapport au PCP, au MCP, à l'IBP et au BZT.

La caractérisation des sites d'adsorption a permis de déterminer dans quel type de porosité les molécules s'adsorbent pour le BZT, le PCP, la CAF et l'OFX. Les analyses d'adsorption-désorption de N_2 et de CO_2 ont montré que les volumes poreux diminuent avec l'adsorption mais que la taille des pores reste la même. Les molécules s'adsorbent uniformément sur les ultramicro pores et les supermicro pores jusqu'à ≈ 50 mg/g. De ≈ 50 mg/g à ≈ 200 mg/g, l'adsorption se fait principalement dans les ultramicro pores sauf pour l'OFX qui s'adsorbe dans les ultra et les supermicro pores. De ≈ 200 mg/g à ≈ 400 mg/g, les derniers ultramicro pores accessibles aux molécules et la totalité des supermicro pores se remplissent.

Des analyses thermogravimétriques sur des échantillons KIP 1200 non hydratés et chargés en BZT, PCP, CAF ont montré que les molécules se désorbent du tissu et se subliment respectivement à 280, 250, 370°C. L'OFX se dégraderait dans le tissu KIP 1200 à 340 et 410°C.

Les mesures de thermodésorption programmée couplée à un spectromètre de masse sur des échantillons KIP 1200 non hydratés et chargés en BZT, PCP, CAF et OFX mettent en évidence la

présence d'eau liée aux molécules adsorbées. L'OFX qui est très hydrophile et qui ne remplit pas complètement la porosité libre une quantité d'eau 2 à 20 fois plus importante que les autres molécules. Enfin, des analyses thermogravimétriques sur des échantillons KIP chargés à saturation en BZT, PCP, CAF et OFX et maintenus en atmosphère hydratante à 60 % d'humidité relative ont permis de mettre en évidence la présence de molécules d'eau faiblement liées au carbone et aux molécules adsorbées. Les échantillons obtenus par adsorption à saturation ont une forte sensibilité à l'eau et lorsqu'ils sont exposés à une humidité relative de 60 % pendant 3 semaines. La quantité d'eau dans la porosité augmente d'un facteur de 5 à 10 par rapport à un tissu déshydraté (par séchage à l'étuve et remis à l'air). La molécule qui se coadsorbe avec le plus de molécules d'eau est l'OFX qui est très hydrophile. Ces études suggèrent que le solvant (l'eau) se coadsorbe avec les micropolluants. La présence d'eau est d'autant plus importante que les molécules sont hydrophiles.

CHAPITRE D : ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION MONOCOMPOSE

1) Isothermes d'adsorption à 13°C, 25°C et 40°C

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées à trois températures (13, 25 et 40°C) sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4 dans le but de mieux comprendre la nature des interactions mises en jeux lors de l'adsorption, de sonder la présence de différents sites d'adsorption disponibles et de tenter de relier les paramètres quantitatifs de l'adsorption (quantités adsorbées, grandeurs thermodynamiques) à la nature des micropolluants. Ces isothermes ont été réalisées dans les conditions expérimentales décrites au chapitre B 5)a). Les temps d'équilibre ont été déterminés au Chapitre C 1) à 25°C. Les temps d'équilibre à 13°C et à 40°C sont légèrement supérieurs si la quantité adsorbée est respectivement plus importante à 13°C et 40°C. Une étude bibliographique sur la variation de la durée d'équilibre en fonction de la température pour des cinétiques d'adsorption (Tableau 24) montre une différence de 14 à 28 % entre les temps pour atteindre 99% de la quantité adsorbée à l'équilibre pour un écart de 5 à 10°C. Ainsi, compte tenu des temps d'équilibre déterminés au Chapitre C 1) à 25°C, un temps de 7 jours a été choisi pour s'assurer que l'équilibre soit atteint pour le BZT, MCP, CAF, CBZ, IBP et BPA, 10 jours pour le PCP, 14 jours pour le DFN et 21 jours pour l'OFX.

Molécule	Adsorbant	Température A (°C)	Température B (°C)	t_A à 99% de Q_e (jours)	t_B à 99% de Q_e (jours)	Référence
Bleu de méthylène	Fibre de carbone activé	35	40	0,86	1,01	(YANG, 2008)
Bleu de méthylène	Fibre de carbone activé	25	35	0,66	0,56	(Wang et al., 2012)
p-nitroaniline	Fibre de carbone activé	25	35	1,21	0,94	(Li et al., 2010)
Diuron	Carbones activés d'origine végétale	15	25	0,23	0,2	(Al Bahri et al., 2012)

Tableau 24. Étude bibliographique sur le temps pour atteindre 99 % de la quantité adsorbée à l'équilibre pour différents adsorbats et adsorbants.

Les isothermes d'adsorption expérimentales et leurs simulations par un modèle de Langmuir-Freundlich sont présentées en annexe 4)1) (Figure 76) pour toutes les molécules. Il est intéressant de calculer les paramètres thermodynamiques isostériques d'adsorption à partir de ces isothermes d'adsorption pour pouvoir en déduire des mécanismes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption expérimentales et simulées obtenues à des températures différentes (annexe 4)1) Figure 76) sur KIP 1200 admettent un croisement pour toutes les molécules sauf pour la plus petite des molécules (BZT, 0,04 nm³) et la plus grosse (OFX, 0,85 nm³). En d'autres termes, la

quantité adsorbée Q_e peut augmenter ou diminuer lorsque la température évolue. Les courbes d'isothermes réalisées à plusieurs températures se croisent lorsque le signe de $\frac{dQ_e}{dT}$ change, et ce, à une certaine concentration à l'équilibre. Par exemple à la concentration à l'équilibre de $C_e = 10^{-3}$ mmol/L sur la Figure 43. Cette figure montre pour la CAF que le phénomène d'adsorption de cette molécule sur le tissu KIP 1200 est endothermique à faible concentration, puis à $C_e = 10^{-3}$ mmol/L un croisement des courbes est observé et le phénomène d'adsorption devient exothermique. Sur CSV 4, compte tenu des incertitudes, il est difficile de déterminer si un tel croisement des courbes est observable. Les incertitudes sont calculées pour chaque point pour Q_e et pour C_e , la méthode est donnée en annexe 4)1).

Nous observons une enthalpie négative à haute concentration pour 5 petites et moyennes molécules (PCP, MCP, CAF, CBZ et IBP) sur KIP 1200, et positive à haute concentration pour 2 grosses molécules (DFN et BPA). Ce croisement des isothermes pourrait s'expliquer par la présence de deux sites d'adsorption différents ; des sites de hautes énergies remplis aux faibles concentrations et des sites à plus faible énergie remplis aux hautes concentrations. Pour le BZT, ce croisement pourrait intervenir à des concentrations inférieures à $C_e = 10^{-4}$ mmol/L dans la mesure où le volume adsorbé est important à $C_e = 10^{-4}$ mmol/L pour cette molécule comparativement aux volumes adsorbés pour les autres molécules (Chapitre C 3)a), Figure 38).

Pour l'OFX, sa taille importante ne pourrait pas lui permettre de différencier les deux types de sites d'adsorption.

Sur le feutre CSV 4, dans l'ensemble des isothermes (annexe 4)1) Figure 76), aucun croisement n'est observable ce qui pourrait montrer que les sites d'adsorption sont semblables à faible et forte concentration ou bien que le croisement se fait pour une concentration plus faible ($< 10^{-4}$ mmol/L).

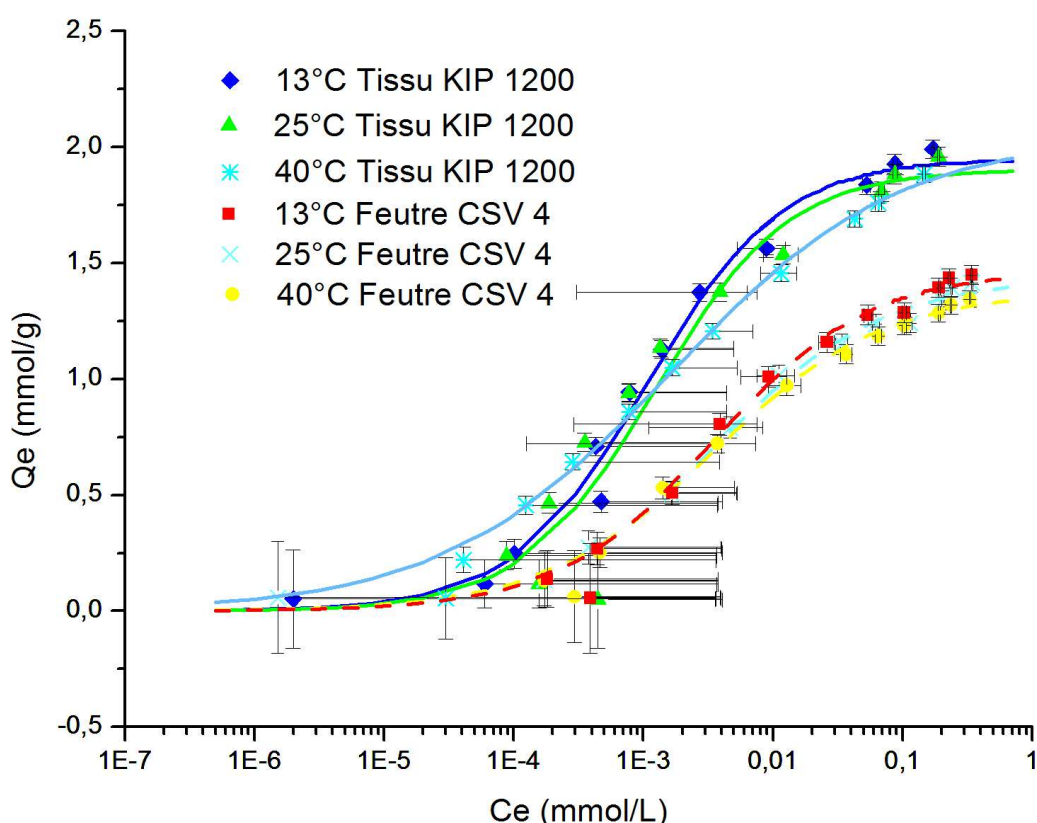


Figure 43. Isothermes à 13°C, 25°C et 40°C d'adsorption de la CAF sur le tissu KIP 1200 (trait plein) et le feutre CSV 4 (pointillés). Les points expérimentaux sont représentés par des symboles. Les traits et pointillés représentent les courbes simulées.

Dans le but de pouvoir comprendre pourquoi des molécules s'adsorbent mieux à certaines températures et à certaines concentrations, les variations d'enthalpies et d'entropie d'adsorption ont été calculées par la méthode de Van't Hoff Chapitre A 5)c)i). En traçant le logarithme de la constante d'équilibre à une quantité adsorbée donnée en fonction de $1/T$, il est possible d'obtenir une courbe pour laquelle la pente est $-\Delta H/R$ et l'ordonnée à l'origine $\Delta S/R$. La valeur de ΔG est obtenue par la relation liant ΔG avec ΔH et ΔS (méthode décrite dans le Chapitre A 5)c)i)).

2) Paramètres thermodynamiques

a) Méthode de Van't Hoff

i) Étude sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4

Les paramètres thermodynamiques isostériques ont été calculés pour des quantités adsorbées proche du maximum ($\frac{Q_e}{Q_{\max}} = 0,95$) sur KIP 1200 (Tableau 26) et sur CSV 4 (Tableau 27).

Pour l'adsorption d'OFX sur feutre CSV 4 (Tableau 27), les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 ont été calculées à partir de deux isothermes d'adsorption à 13°C et 25°C. Pour les autres valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 calculées,

la linéarité de la constante d'équilibre $\ln K$ avec l'inverse de la température a été vérifiée (annexe 4)3), Figure 77 et Figure 78).

Notons que dans ces travaux, les termes variation d'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG^0 , variation d'enthalpie standard d'adsorption ΔH^0 et variation d'entropie standard d'adsorption ΔS^0 englobent toutes les étapes qui se produisent lors de l'adsorption du micropolluant (désolvatation de la molécule, adsorption, désorption de l'eau qui entourent les sites hydrophiles sur l'adsorbant etc.). Les étapes du phénomène d'adsorption seront donc englobées par le terme adsorption.

Les variations d'enthalpie libre standard d'adsorption (Tableau 26, Tableau 27) sont peu élevées (de l'ordre de quelques kJ/mol), mettant en évidence un phénomène d'adsorption physique : l'adsorption de ces molécules sur les adsorbants est donc de la physisorption. Les valeurs de ΔG^0 négatives mettent en évidence un processus spontané. Les valeurs positives sont théoriquement sans significations physiques, car elles signifieraient une adsorption non spontanée. Cela montre la difficulté d'appliquer la méthode de Van't Hoff pour la détermination des grandeurs thermodynamiques. Toutefois, ces valeurs positives de ΔG^0 pour l'adsorption de BZT et de MCP sur KIP 1200 et CSV 4 et pour l'adsorption d'IBP et d'OFX sur CSV 4 relatent d'une affinité moins bonne de ces quatre molécules avec les adsorbants. Ces résultats se sont avérés importants pour la compréhension des cinétiques d'adsorption en mélange (Chapitre E). Trois de ces molécules ont peu de doubles liaisons (4 doubles liaisons pour BZT, MCP et IBP) et deux d'entre elles sont hydrophiles (Log D = -0,79 pour le MCP et Log D = -1,41 pour l'OFX), leur affinité avec le carbone est donc moins importante que pour les autres molécules.

Des valeurs de variations d'enthalpies standard d'adsorption positives et négatives ont été obtenues pour l'adsorption sur KIP 1200 et CSV 4. La mesure des ΔH^0 d'adsorption permet d'obtenir des informations sur les interactions adsorbat-solvant (solvatation des molécules) et solvant-adsorbant (compétition de l'adsorption avec l'eau) lors de l'adsorption. Dans le cas de l'adsorption du diuron sur des fibres de carbones activés, Fontecha-Cámara et al. (2006) ont expliqué les valeurs de ΔH^0 d'adsorption positives par la modification de la taille et de la forme du diuron dues à des liaisons hydrogènes adsorbat-solvant qui sont favorisées aux basses températures (15°C). Ces molécules formant un complexe de taille plus importante n'ont alors plus accès à la plus petite microporosité, l'adsorption du diuron se fait en plus grande quantité aux hautes températures (35°C).

L'adsorption est généralement un processus exothermique ($\Delta H^0 < 0$). On remarque que pour $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$ les valeurs de ΔH^0 sont positives pour les trois plus grosses molécules (OFX, DFN et BPA) sur KIP 1200 et CSV 4. Ces molécules possèdent toutes de nombreux conformères. Une étude de population de conformères avec la température sera donc nécessaire pour obtenir une meilleure compréhension des phénomènes enthalpiques de l'adsorption.

Les adsorptions sont exothermiques pour les petites molécules et les molécules chargées négativement (sauf pour le BZT et le DFN sur KIP 1200 et CSV 4).

Les valeurs de ΔS^0 sont négatives pour les petites molécules (BZT et MCP sur KIP 1200 et sur CSV 4) et globalement positives pour les molécules de moyenne et grande taille. Cela pourrait signifier que les petites molécules s'ordonnent plus facilement que les grandes.

Les valeurs de ΔG^0 ont été comparées à celles trouvées dans la littérature pour le PCP, l'OFX, le BPA, le DFN et l'IBP. Des valeurs du même ordre de grandeur que pour nos travaux sont trouvées (- 3,04 à -33,7 kJ/mol (Tableau 25) et -12,9 à 6,3 kJ/mol pour nos travaux). Un ordre de valeurs de ΔG^0 croissant peut être établi : PCP<OFX<BPA<IBP<DFN selon les références bibliographiques (Tableau 25). Dans nos travaux un ordre différent est déterminé sur KIP 1200 (BPA<DFN<OFX<PCP<IBP) et sur CSV4 (BPA<DFN<PCP<OFX<IBP). Mis à part pour l'IBP qui présente une valeur de ΔG^0 faiblement négative sur KIP 1200 (-4,3 kJ/mol) ainsi que dans la littérature (-5,8 et -5,89 kJ/mol), l'ordre est décalé et reflète une difficulté de comparer les valeurs mesurées avec la littérature dans la mesure où les valeurs de ΔG^0 dépendent de l'adsorbant et des conditions expérimentales (température, propriétés physico-chimique de l'adsorbant, pH etc.).

Molécule	ΔG^0 (kJ/mol)	Adsorbants	Température (°K)	Conditions	Référence
PCP	-33,7	Nanotubes simple parois	298	8,18 mg/g	(Abdel Salam et Burk, 2008)
IBP	-5,8	Tissus de carbones activés	298	320 mg/g, (pH = 3, eau/MeOH 90%/10% v/v)	(Guedidi et al., 2013)
	-5,89	Carbones activés d'origine végétale	303	303 mg/g	(Reza et al., 2014)
BPA	-7,77	Graphène	322,15	322,15 mg/g	(Xu et al., 2012)
DFN	-3,04	Carbones activés d'origine végétale	288	22,22 mg/g	(Jodeh et al., 2015)
OFX	-26,99	Carbones activés d'origine végétale	298	Sur tout l'isotherme d'adsorption	(Wuana et al., 2015)

Tableau 25. Valeurs de ΔG^0 d'adsorption issues de références bibliographiques pour différentes molécules sur différents adsorbants.

Il est également difficile de comparer les valeurs de ΔH^0 et de ΔS^0 avec celles trouvées dans la littérature tant leurs valeurs diffèrent en fonction de l'adsorbant et des conditions expérimentales. Par exemple, pour l'adsorption d'IBP sur des fibres de carbones activés, Guedidi et al. (2013) trouvent une valeur de ΔH^0 endothermique (45 kJ/mol) et une valeur de ΔS^0 positive (170 kJ/mol) dans un mélange eau/méthanol (90/10 ; volume/volume) alors que Reza et al. (2014) trouvent pour l'adsorption d'IBP sur des carbones activés d'origine végétale une valeur de ΔH^0 exothermique (-21 kJ/mol) et une valeur de ΔS^0 négative (-50 J/(mol.K)). Nos résultats s'approcheraient plus des travaux des travaux de Reza et al. dans la mesure où l'on trouve pour l'adsorption d'IBP sur KIP 1200 une valeur de ΔH^0 de -1,8 kJ/mol et de ΔS^0 de 8,3 J/(mol.K) et sur CSV 4 une valeur de ΔH^0 de -1,7 kJ/mol et de ΔS^0 de -15,4 J/(mol.K).

Certains autres travaux (Wuana et al., 2015 ; Abdel Salam et Burk, 2008 ; Jodeh et al., 2015 ; C. Wang et al., 2014) montrent des valeurs de ΔH^0 de signes opposées à nos travaux pour l'adsorption de

OFX, DFN, PCP et CBZ sur des carbones activés d'origine végétale, des nanotubes simple paroi et des carbones activés.

Il est donc également difficile de comparer les valeurs de ΔH^0 et de ΔS^0 à celles trouvées dans la littérature tant leurs valeurs diffèrent en fonction de l'adsorbant et des conditions expérimentales.

Adsorbant	BZT	PCP	MCP	CAF	CBZ	IBP	BPA	DFN	OFX
Qe, 298K (mmol/g)	3,39	2,41	1,43	1,81	1,51	1,98	1,64	1,28	0,67
ΔG_{298}^0 (kJ/mol)	5,9	-5,8	0,4	-6,0	-10,8	-4,3	-12,7	-12,6	-11,5
ΔH^0 (kJ/mol)	2,2	-2,9	-4,2	-2,6	6,1	-1,8	6,0	2,5	19,8
ΔS^0 (J/(K.mol))	-12,0	9,8	-15,4	11,3	56,6	8,3	62,6	50,8	104,8

Tableau 26. Paramètres thermodynamiques isostériques pour 9 molécules pour l'adsorption sur le tissu KIP 1200.

Adsorbant	BZT	PCP	MCP	CAF	CBZ	IBP	BPA	DFN	OFX
Qe, 298K (mmol/g)	2,70	1,97	0,97	1,37	1,24	1,60	1,19	0,80	0,35
ΔG_{298}^0 (kJ/mol)	6,3	-5,0	4,4	-0,2	-7,2	2,9	-12,9	-9,0	0,7
ΔH^0 (kJ/mol)	1,5	-3,3	-4,8	-2,1	8,6	-1,7	4,4	7,0	30,0
ΔS^0 (J/(K.mol))	-16,9	4,7	-30,7	-6,2	51,8	-15,4	57,9	54,1	98,1

Tableau 27. Paramètres thermodynamiques isostériques pour 9 molécules pour l'adsorption sur le feutre CSV 4.

Les paramètres thermodynamiques isostériques ΔH^0 et ΔS^0 ont été représentés pour des concentrations à l'équilibre faibles et fortes (à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,10$ et à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$) sous forme d'histogramme (Figure 44 et Figure 45). On remarque que lorsque la concentration augmente, l'enthalpie standard du phénomène d'adsorption diminue pour toutes les molécules hydrophiles (OFX, MCP et CAF) sur les deux adsorbants. Ces résultats peuvent laisser penser à la présence de deux sites d'adsorption différents pour les molécules hydrophiles. L'adsorption sur des premiers sites hydrophiles conduirait à la désorption d'eau et donc à une valeur de ΔH^0 positive. Ces sites d'adsorption seraient alors saturés et ces molécules hydrophiles s'adsorbent sur des sites d'adsorption plus hydrophobes, ce qui diminuerait la valeur de ΔH^0 et la rendrait négative pour MCP et CAF.

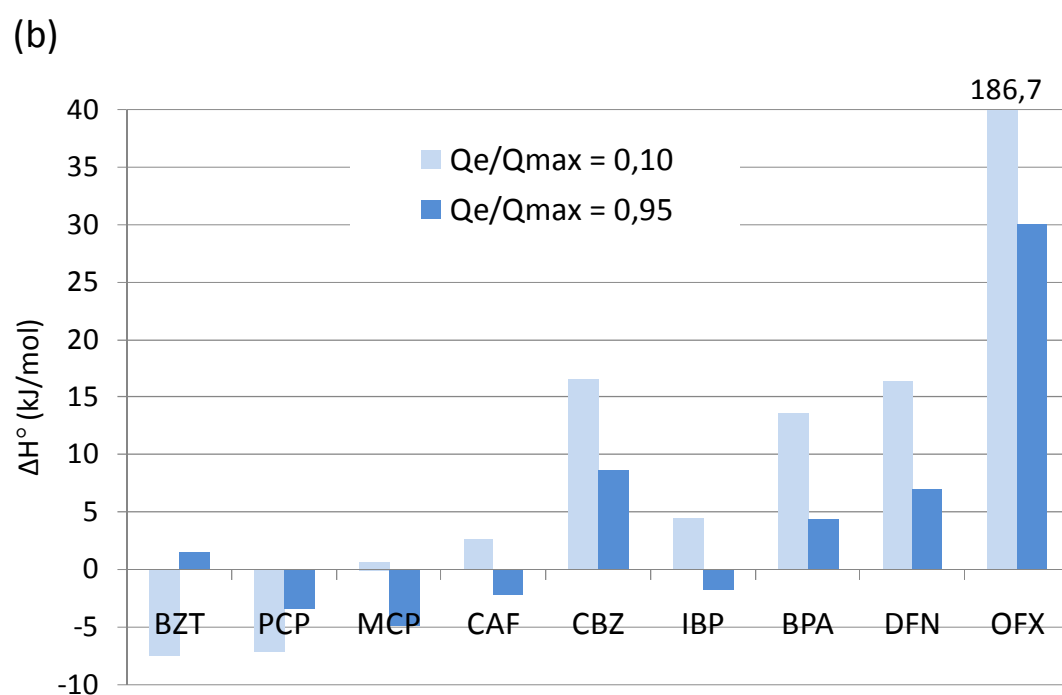
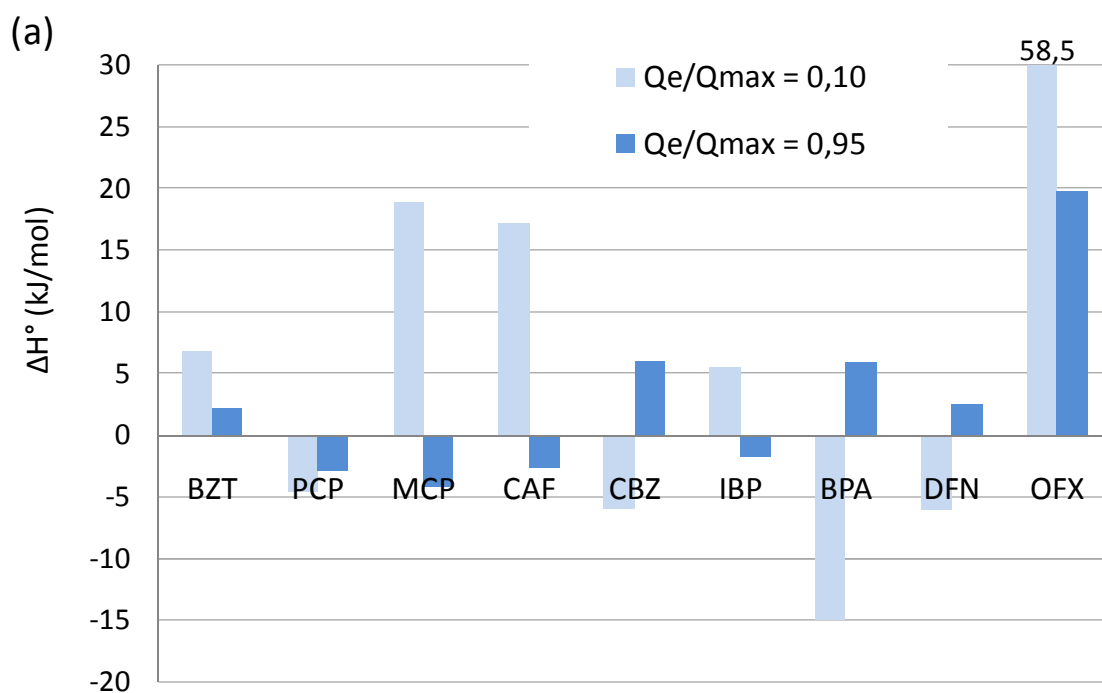


Figure 44. Variation d'enthalpie standard pour l'adsorption à faible concentration ($\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,10$) et forte concentration ($\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$) pour l'adsorption sur KIP 1200 (a) et sur CSV 4 (b).

Concernant l'entropie, une augmentation de ΔS° avec la diminution de la concentration est observée pour toutes les molécules (à part pour CBZ, BPA et DFN sur KIP 1200), ce qui est inattendu, car plus la concentration est faible, plus les molécules sont adsorbées dans de petits pores à haute énergie d'adsorption, en s'ordonnant plus facilement. Ce résultat pourrait être expliqué par une désolvatation des molécules à l'entrée des petits pores ou bien une désorption de molécule d'eau issues des petits pores entraînant une augmentation du désordre. Notons que les tendances de l'évolution des valeurs de ΔH° et ΔS° (Figure 44 et Figure 45) sont similaires et peuvent traduire une corrélation forte entre le phénomène de désolvatation et le phénomène de mise en ordre de molécules à l'intérieur de la porosité. Une autre explication pourrait être que notre calcul par la méthode de Van't Hoff ne soit pas assez précis car il ne prend pas en compte la dépendance des valeurs de ΔH° et ΔS° avec la température. Il serait alors nécessaire pour faire un calcul plus précis d'introduire la variation des capacités calorifiques (ΔC_p°) lors de l'adsorption.

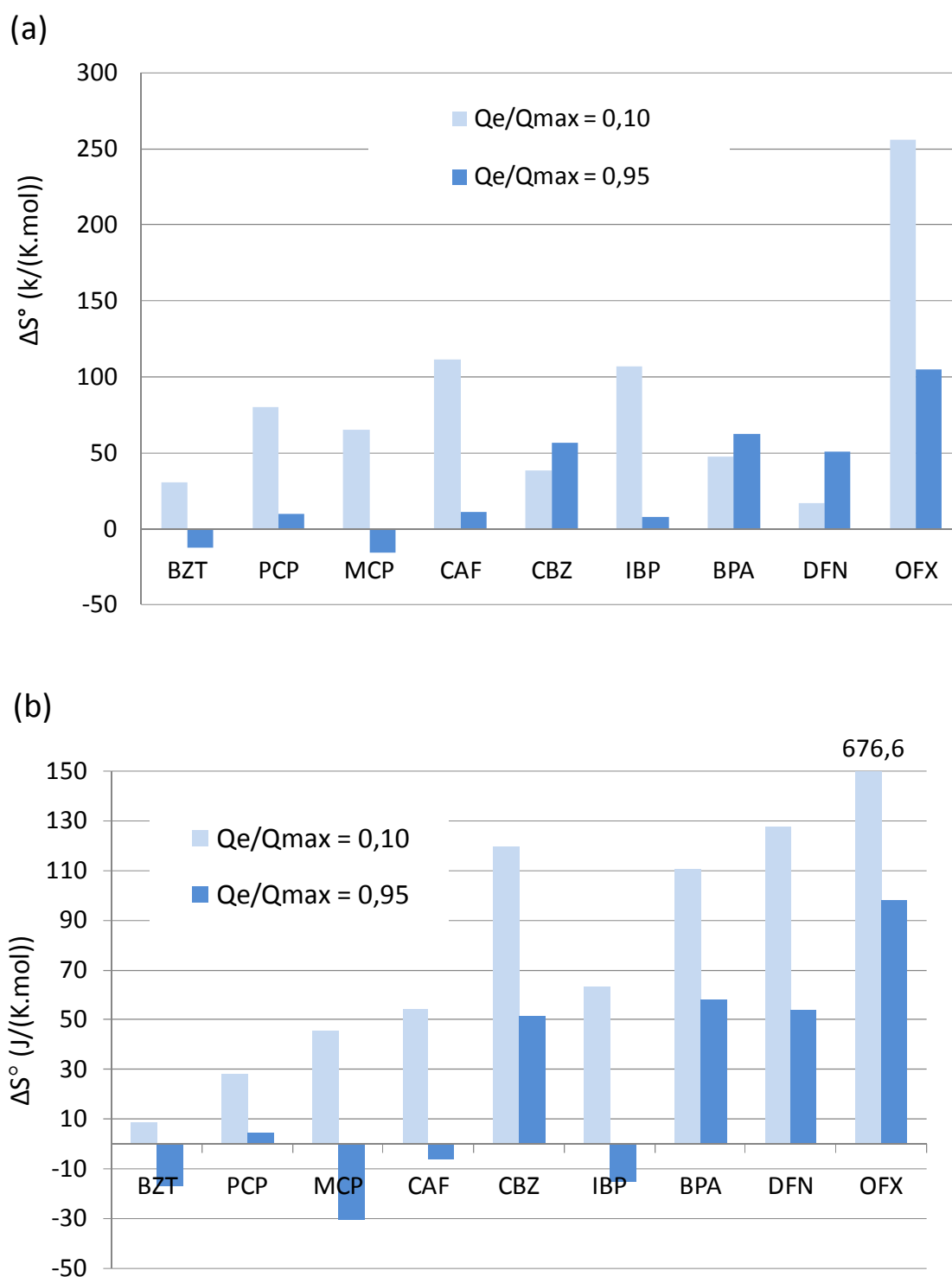


Figure 45. Variation d'entropie standard pour l'adsorption à faible concentration ($\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,10$) et forte concentration ($\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$) pour l'adsorption sur KIP 1200 (a) et sur CSV 4 (b).

ii) Adsorption à très faible concentration ($\approx 2 \times 10^{-4}$ à 8×10^{-3} mmol/L) du PCP sur le tissu KIP 1200

Une étude thermodynamique de l'adsorption de PCP sur KIP 1200 à basse concentration ($\approx 2 \times 10^{-4}$ à 8×10^{-3} mmol/L) a été réalisée à 13, 25 et 40°C pour le dans le but d'étudier les sites d'adsorption les plus énergétiques du KIP 1200 ainsi que de mesurer les paramètres thermodynamiques isostériques d'adsorption à des concentrations initiales inférieures à 10^{-2} mmol/L. Cette étude dont le protocole est décrit (Chapitre B 5)b)) a nécessité l'utilisation de cartouches SPE (Solid Phase Extraction).

La Figure 46 présente l'isotherme complète prolongée pour cette molécule. L'adsorption est exothermique à forte concentration à l'équilibre ($> 0,01$ mmol/L) puis endothermique aux basses concentrations à l'équilibre ($< 10^{-7}$ mmol/L). Ce passage d'un comportement endo à exothermique des faibles concentrations aux fortes concentrations est donc confirmé et ne semblerait pas résulter de l'importante incertitude sur la mesure des concentrations inférieures à $C_e = 10^{-2}$ mmol/L (voir Figure 43). On remarque également un double palier (aux concentrations à l'équilibre $C_e \approx 10^{-6}$ mmol/L et $\approx 10^{-1}$ mmol/L) pour chaque isotherme d'adsorption. Ce double palier pourrait mettre en évidence deux types de sites d'adsorption, les premiers aux faibles concentrations de forte énergie et les seconds à forte concentration de plus faible énergie.

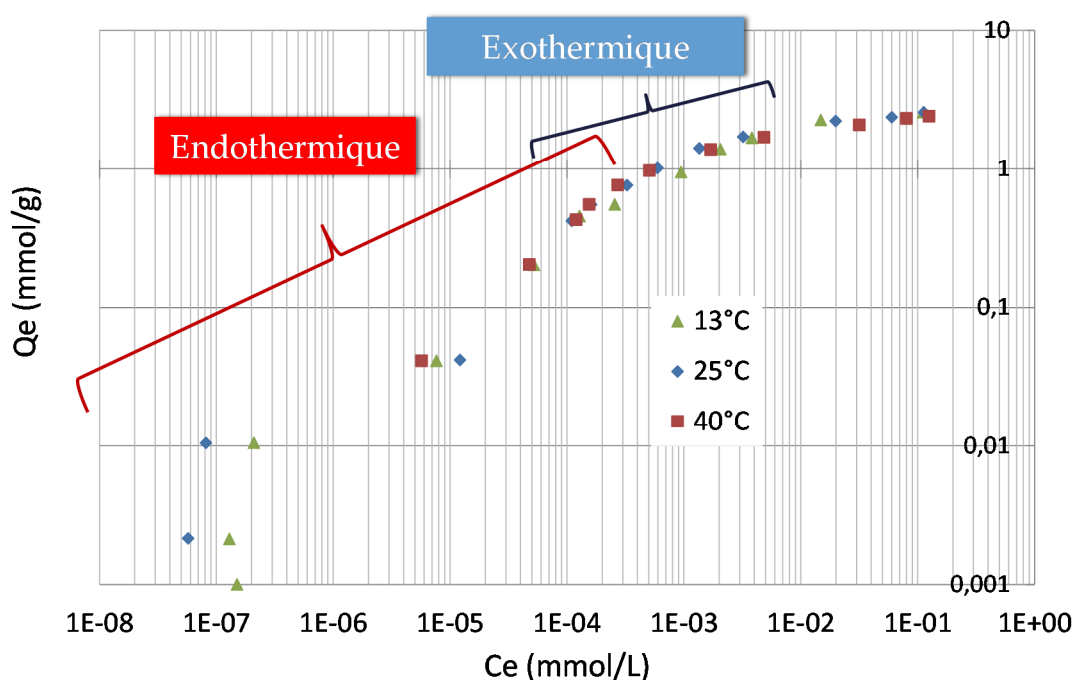


Figure 46. Isothermes d'adsorption du PCP à basse et haute concentration sur KIP 1200 à 13, 25 et 40°C.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés à faible quantité adsorbée (0,025 mmol/g) en utilisant les données issues isothermes aux températures de 13 et 25°C. Ils sont comparés aux paramètres calculés à forte quantité adsorbée (2,41 mmol/g) (Tableau 28).

Q _e (mmol/g)	2,41	0,025
ΔG^0 (kJ/mol)	-5,8	-18,1
ΔH^0 (kJ/mol)	-2,9	62,1
ΔS^0 (J/(K.mol))	9,8	294,3

Tableau 28. Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du PCP sur KIP 1200 pour des hautes et faibles concentrations.

A faible concentration, les valeurs de ΔG^0 sont plus négatives, les valeurs de ΔH^0 et les valeurs de ΔS^0 sont strictement positives. Les processus d'adsorption aux basses concentrations seraient alors contrôlés par l'entropie, c'est-à-dire par l'augmentation du désordre lorsque la molécule passe de l'état solvaté (et donc entourée d'une sphère d'hydratation ordonnée) à adsorbé (de manière fortement désordonnée sur la surface et avec une sphère de solvation déstructurée).

L'étude directe des variations d'enthalpie standard (ΔH^0) des phénomènes d'adsorption par calorimétrie pourrait permettre de valider ces hypothèses.

iii) Études complémentaires sur le tissu BBV 800 : adsorption d'ibuprofène à 13°C, 25°C et 40°C

Une isotherme d'adsorption de l'IBP a été étudiée à trois températures (13, 25 et 40°C) sur BBV 800 (Figure 47) dans le but de déterminer l'influence de la porosité et de la chimie de surface sur l'adsorption. La température semble avoir une plus faible influence sur l'adsorption sur BBV 800 que sur KIP 1200 et CSV 4. La présence de mésopores (Chapitre B 2)) au sein de BBV 800 pourrait changer le type de sites d'adsorption qui seraient différents de ceux des supports KIP 1200 et CSV 4 majoritairement microporeux, notamment à forte quantité adsorbée, où un deuxième croisement des isothermes est visible à $C_e = 2 \times 10^{-1}$ mmol/L (Figure 47).

Les variations d'enthalpie et d'entropie standard du phénomène d'adsorption ΔH^0 et ΔS^0 pour l'IBP (Figure 48) sont toutes positives pour BBV 800 à faible concentration ($\frac{Q_e}{Q_{\max}} = 0,10$) et à forte concentration ($\frac{Q_e}{Q_{\max}} = 0,95$). La diminution de la valeur de ΔH^0 pourrait montrer la diminution du nombre de sites hydrophiles lorsque la concentration augmente. Cependant, dans la mesure où le tissu BBV possède une grande quantité de fonction de surface oxygénées (3,89 mmol/g contre 0,47 mmol/g pour le tissu KIP 1200 et 0,77 mmol/g pour le feutre CSV4 d'après le Chapitre B 2), la valeur de ΔH^0 reste positive à $\frac{Q_e}{Q_{\max}} = 0,95$.

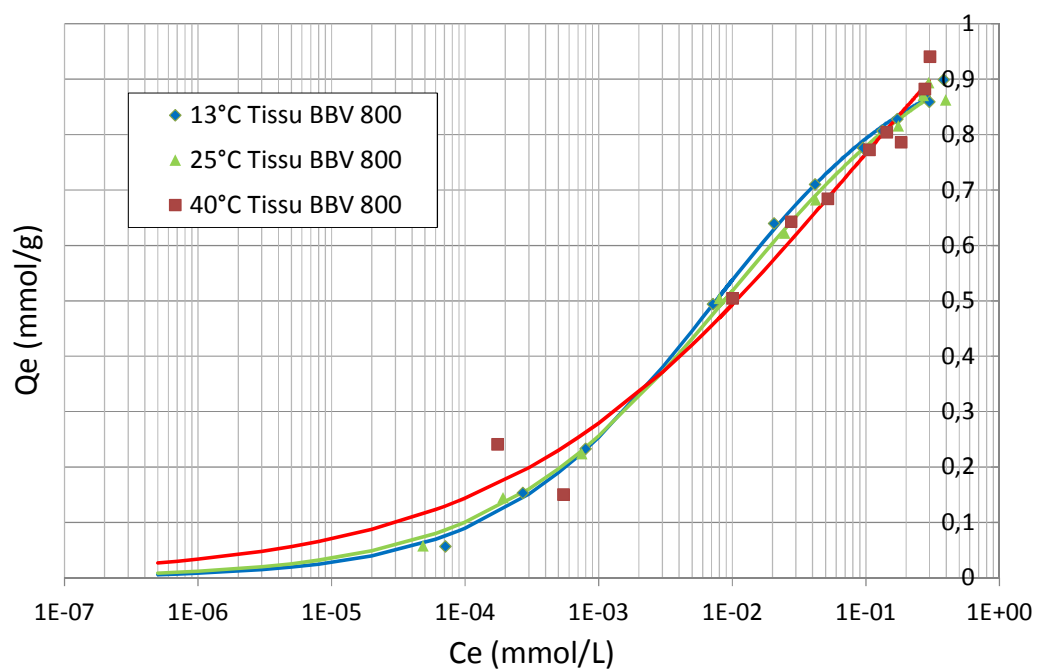


Figure 47. Isothermes à 13, 25 et 40°C pour l'IBP sur le tissu BBV 800.

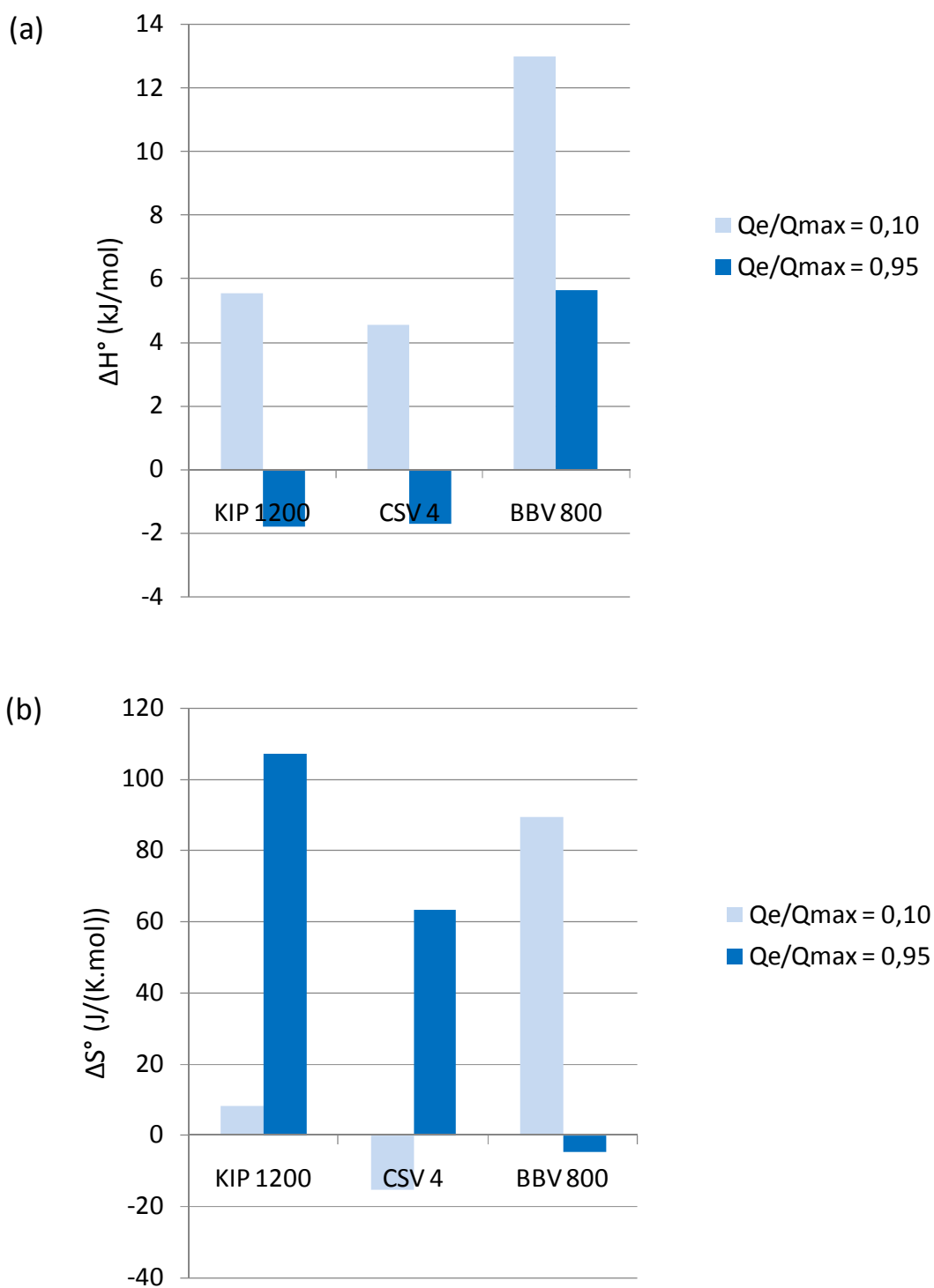


Figure 48. Variation d'enthalpie standard (a) et d'entropie standard (b) pour l'adsorption d'IBP à faible concentration ($\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,10$) et forte concentration ($\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$) pour l'IBP sur les supports KIP 1200, CSV 4 et BBV 800.

b) Calorimétrie

i) Mesure directe de la variation d'enthalpie d'adsorption

Des mesures de variation d'enthalpie standard d'adsorption ont été réalisées sur 7 molécules (BPA, OFX, CBZ, PCP, CAF, DFN et BZT) en injectant environ 10^{-5} mmol de polluant par gramme d'adsorbant (protocole présenté dans le Chapitre B 7) dans le but de comparer l'énergie dégagée lors de l'adsorption (Figure 49) aux valeurs obtenues par la méthode de Van't Hoff, et plus largement de comprendre le rôle des énergies échangées lors du processus d'adsorption.

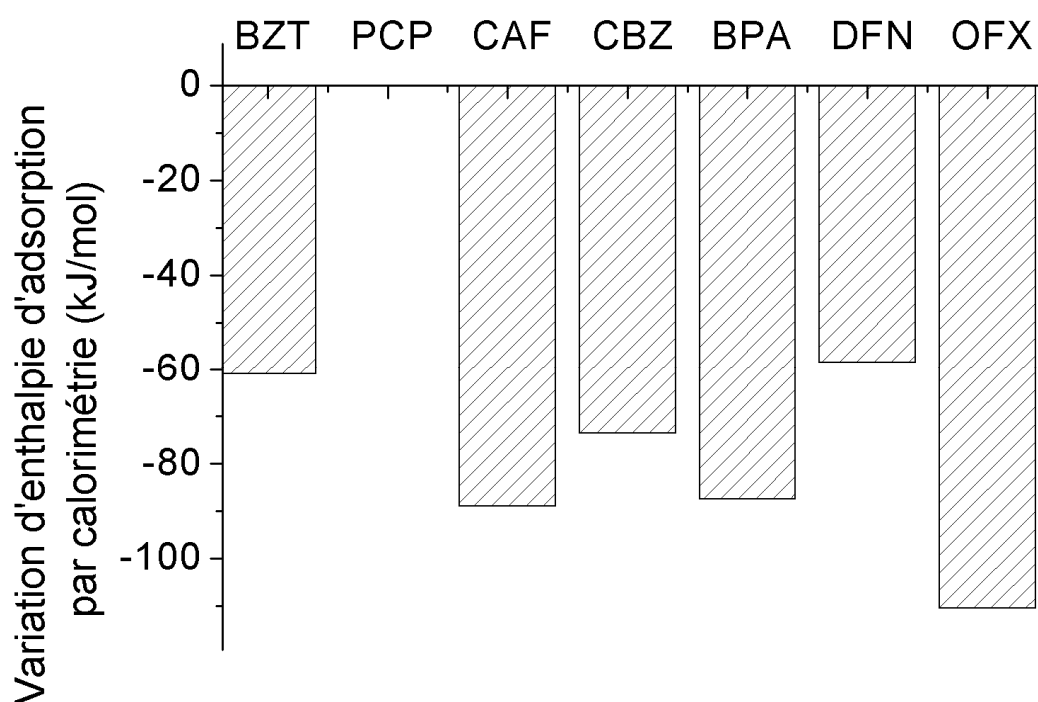


Figure 49. Variation d'enthalpie d'adsorption ΔH^0 mesurée par calorimétrie (quantité adsorbée $Q_e = 10^{-7}$ mmol/g).

La Figure 49 montre les variations d'enthalpies du phénomène d'adsorption pour de très faibles concentrations adsorbées (10^{-7} mmol/g). L'injection d'une petite quantité de molécules sur l'adsorbant permet de montrer que le phénomène d'adsorption est exothermique pour toutes les molécules (sauf pour le PCP pour lequel le phénomène d'adsorption est athermique). Ce dégagement de chaleur (de signe négatif) lors de l'adsorption montre que l'énergie dégagée lors de la fixation d'une molécule sur un site d'adsorption est plus importante que l'énergie adsorbée pour casser une sphère d'hydratation entourant une molécule.

Les valeurs de la variation d'enthalpie d'adsorption par calorimétrie sont comprises entre -58,4 et -110,5 kJ/mol excepté pour PCP. Ce sont des valeurs élevées car il s'agit de l'adsorption aux très faibles concentrations sur les premiers sites d'adsorption. Il n'y a pas de relation triviale entre les valeurs des variations d'enthalpie d'adsorption et les caractéristiques des molécules (taille, hydrophobicité,

nombre de doubles liaisons, polarisabilité). La molécule d'OFX est la plus fortement liée à la surface de l'adsorbant (-110,5 kJ/mol) et c'est aussi la plus grande molécule et la plus polarisable.

Pour le PCP, le fait que l'adsorption soit athermique pourrait s'expliquer par des interactions π -anion entre les molécules de PCP et le carbone activé. En effet, Paloma Arranz-Mascarós (2012) a montré à l'aide de la méthode de la titration calorimétrique isotherme entre une molécule aromatique et un ion inorganique que les interactions π -anion sont presque athermiques en solution. Le PCP s'adsorberait donc préférentiellement perpendiculairement à la surface du carbone activé. Cet arrangement permettrait un gain de place sur la surface lors de l'adsorption, ce qui expliquerait les grandes quantités de PCP adsorbées sur les carbones activés. Cette hypothèse est confortée par les cinétiques d'adsorption lentes du PCP par rapport aux autres molécules malgré une diffusion rapide aux temps courts (quelques minutes). Les molécules auraient « besoin de temps » pour se réarranger et pour saturer la porosité. Les volumes ultramicro poreux disponibles mesurés après adsorption à saturation de PCP par adsorption d'azote sont plus petits pour le PCP que pour les autres molécules (Chapitre C 3)a), Figure 37). Le réarrangement des molécules de PCP adsorbées perpendiculairement à la surface pourrait mener à l'obstruction de certains pores et à la réduction de la porosité accessible aux molécules d'azote dans la mesure où le PCP s'adsorberait préférentiellement perpendiculairement à la surface contrairement aux autres molécules qui s'adsorbent parallèlement à la surface. Notons cependant que le PCP de hauteur 0,9 nm, ne pourrait pas s'adsorber perpendiculairement dans les ultramicro pores (diamètre inférieur à 0,8 nm), il s'adsorberait donc préférentiellement dans les supermicro pores.

En ce qui concerne l'adsorption de PCP, à faible concentration, l'augmentation d'entropie au cours de l'adsorption semble donc gouverner ce phénomène dans la mesure où sa spontanéité ($\Delta G^0 < 0$) ne peut être expliquée par la variation d'enthalpie du phénomène d'adsorption qui est nulle.

Des mesures d'énergie dégagée lors d'injections successives de molécules sur KIP 1200 ont permis d'estimer la quantité adsorbée en relation avec la quantité non adsorbée (Figure 50). La mesure consiste à quantifier la fraction adsorbée (différence entre la quantité injectée déterminée par le produit du volume et de la concentration injectée et la quantité mesurée en sortie du carbone activé par un spectromètre UV) et la fraction non adsorbée (directement mesurée par spectrométrie UV) (protocole présenté dans le Chapitre B 7). La Figure 50a est similaire à une isotherme d'adsorption (bien que la concentration à l'équilibre ne puisse être établie dans la mesure où le système est ouvert et donc le volume dans lequel les molécules s'adsorbent n'est pas connu précisément), un point de la figure correspond à une injection de molécules.

Le BZT possède une meilleure affinité pour KIP 1200 que la CAF et l'OFX dans la mesure où la quantité adsorbée de BZT est plus importante que pour la CAF et l'OFX à même quantité non adsorbée Figure 50a. Néanmoins, la variation d'enthalpie d'adsorption ΔH^0 du BZT est inférieure à la CAF et à l'OFX pour différentes injections successives. Cela signifie qu'il y a peut-être un nombre plus grand de sites d'adsorption accessibles à très faibles concentration au sein du tissu KIP 1200 pour le BZT que pour la CAF et OFX. ΔS^0 semble également contrôler l'adsorption pour ces 3 molécules.

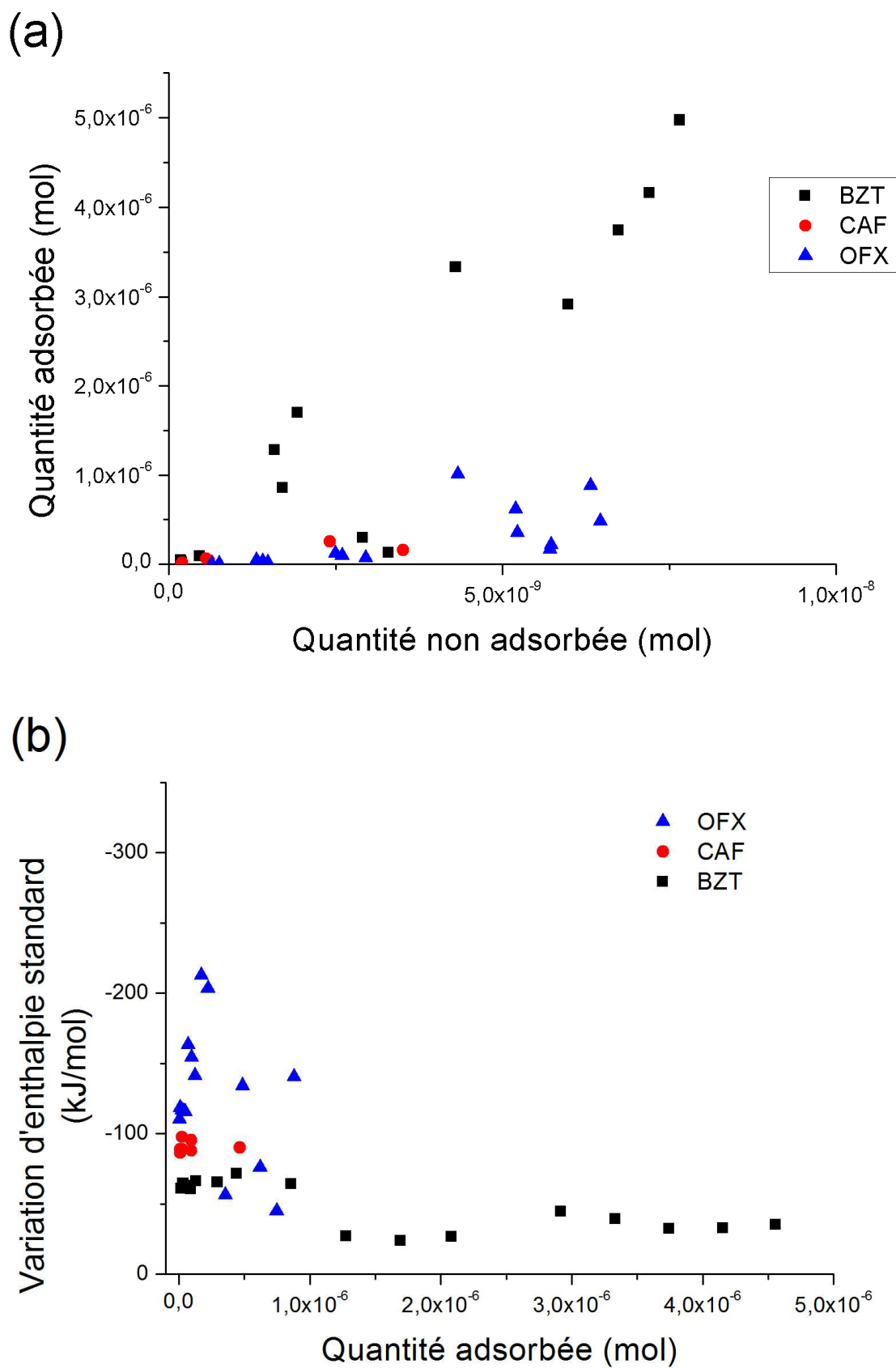


Figure 50. (a) Quantité adsorbée en fonction du nombre de molécules non adsorbées et (b) Variation d'enthalpie standard, mesurée par calorimétrie en fonction de la quantité adsorbée pour l'adsorption de BZT, la CAF et l'OFX sur KIP 1200.

Remarquons que l'étude de la variation d'enthalpie standard (qui représente l'énergie libérée lors de l'adsorption pour chaque injection (Figure 50b)) en fonction de la quantité adsorbée peut également nous renseigner sur la présence de différents sites d'adsorption. Pour les points de l'OFX et du BZT, qui sont les deux seules molécules exploitables (un nombre trop faible d'injections de la CAF sur KIP 1200 ont été réalisées pour pouvoir faire une interprétation de la Figure 50 pour la CAF), on observe des valeurs de ΔH^0 plus faible à partir de 2 et 3×10^{-7} moles adsorbées. À partir de cette quantité, la variation d'enthalpie d'adsorption est plus faible, ce qui montre la présence d'au moins deux sites d'adsorption pour ces deux molécules sur KIP 1200 dans la gamme de molécules adsorbées $[0 ; 5 \times 10^{-6} \text{ mol}]$. La diminution de la variation d'enthalpie en microcalorimétrie à flux a également été observée par Groszek (1998) pour l'injection d'une solution de $20 \mu\text{L}$ à 10 mmol/L de chloro-platine de potassium sur un mélange de $25,8 \text{ mg}$ de noir de carbone graphitisé et de polytétrafluoroéthylène. Les variations d'enthalpies d'adsorption ont varié de -128 kJ/mol pour la première injection à -31 kJ/mol pour la 4^{ème} injection mettant en évidence l'hétérogénéité de la surface. La diminution de la variation d'enthalpie d'adsorption des molécules organiques sur le tissu KIP 1200 montre également une hétérogénéité de la surface du tissu. La diminution moins rapide de l'énergie avec le nombre d'injections mettrait en évidence un nombre de sites d'adsorption de forte énergie très important.

ii) Comparaison de la méthode de Van't Hoff avec la mesure par calorimétrie

Les variations d'enthalpies d'adsorption déterminées par la méthode de Van't Hoff (Figure 44) à $\frac{Q_e}{Q_{\max}} = 0,10$ sont endothermiques pour le BZT, la CAF et l'OFX alors qu'elles sont mesurées exothermiques par calorimétrie (Figure 49) à $Q_e = 10^{-7} \text{ mmol/g}$. La variation d'enthalpie du PCP est exothermique par la méthode de Van't Hoff et athermique par calorimétrie. Pour la CBZ, le BPA et le DFN, les valeurs des énergies par la méthode de Van't Hoff sont 6 à 12 fois moins grandes que par les valeurs issues de la mesure directe en calorimétrie.

Il est raisonnable de penser que les deux méthodes ne sont pas comparables. D'une part, la microcalorimétrie à flux permet de sonder les premiers sites d'adsorption aux très faibles quantités adsorbées ($\approx 10^{-9}$ à 10^{-7} mmol/g) tandis que la méthode de Van't Hoff porte sur la détermination des ΔH^0 pour une gamme de quantités adsorbées beaucoup plus grande ($Q_e \approx 10^{-2}$ à 4 mmol/g). Pour cette raison, les variations d'enthalpies d'adsorption obtenues par microcalorimétrie sont beaucoup plus grandes, hormis pour le PCP qui est un cas particulier, que celles déterminées par la méthode de Van't Hoff.

D'autre part, la méthode de Van't Hoff telle que nous l'avons appliquée ne prend pas en compte les capacités calorifiques pour déterminer les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 . Pour estimer les variations de capacité calorifiques standard, il est possible, en considérant ΔC_p^0 constant avec la température, de déterminer $\Delta C_p^0 = \frac{\Delta H^0}{\Delta T}$ par calorimétrie en mesurant l'énergie d'adsorption d'une molécule à différentes températures sur le même carbone activé. Cette expérience n'a pas été réalisée lors de l'étude dans la mesure où le microcalorimètre à flux utilisé n'était pas adapté à la mise en circulation d'une solution stabilisée en température à 13 et 40°C .

Une autre méthode consiste à mesurer ΔC_p^0 par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en déterminant la pente de la chaleur dégagée lors d'une montée en température.

iii) Analyse par calorimétrie différentielle à balayage et mesure de la différence de capacité thermique de l'adsorption

Des analyses de calorimétrie différentielle ont été réalisées pour le tissu KIP 1200 brut ou chargés à saturation (taux de recouvrement = 1) sur une gamme de température de 25°C à 90°C (échantillons conditionnés sous humidité relative de 60%) (Figure 51) dans le but d'étudier l'affinité de l'eau avec les molécules adsorbées ainsi que de mesurer les ΔC_p^0 des phénomènes d'adsorption. Ces analyses montrent qu'un processus endothermique apparaît lors de la montée en température pour tous les échantillons. Pour cette gamme de température, une sublimation des molécules semble peu probable (Chapitre B 6) Tableau 13), le phénomène physique le plus probable est la déshydratation donc la vaporisation de l'eau des échantillons.

Les pics d'énergies de vaporisation de l'eau sont plus faibles pour la CAF et le BZT que pour le PCP malgré une perte de masse d'eau similaire mesurée en ATG (Chapitre C 3)b) Figure 39). Cela pourrait s'expliquer par la plus grande quantité de PCP adsorbé sur le tissu KIP 1200 (510 mg/g). La désorption de l'eau issue du tissu chargé en CAF se produit à plus basse température (45°C) que pour les autres tissus chargés. Ce résultat indique que l'eau est très faiblement liée au sein du tissu chargé en CAF peut être car la CAF occupe des sites d'adsorption hydrophiles au sein du tissu. Par contre, elle est plus fortement liée au sein du tissu chargé en BZT (pic à 75°C). Elle est aussi fortement liée au tissu chargé en OFX peut être à cause du caractère hydrophile de cette molécule qui serait entourée d'une sphère de solvation ou coadsorbée avec l'eau.

Pour l'OFX, le pic de vaporisation de l'eau est important dans la mesure où une quantité importante d'eau est présente dans le tissu KIP 1200 après adsorption (Chapitre C Figure 38 et Figure 39). Il apparaît que la plus grande quantité d'eau désorbée est observée pour le tissu imprégné dans le tampon en accord avec les expériences d'ATG.

Enfin, pour le PCP, l'énergie d'évaporation suit la même tendance que pour le tissu KIP 1200 brut de 25 à 60°C. Cela pourrait montrer la présence d'eau adsorbée au sein du tissu chargé en PCP, ou alors que le tissu KIP 1200 chargé en PCP aurait une capacité plus importante d'adsorber la chaleur (une capacité calorifique plus importante) que les autres tissus KIP 1200 chargés en CAF et en BZT. C'est ce que nous allons essayer de déterminer dans la suite de cette section.

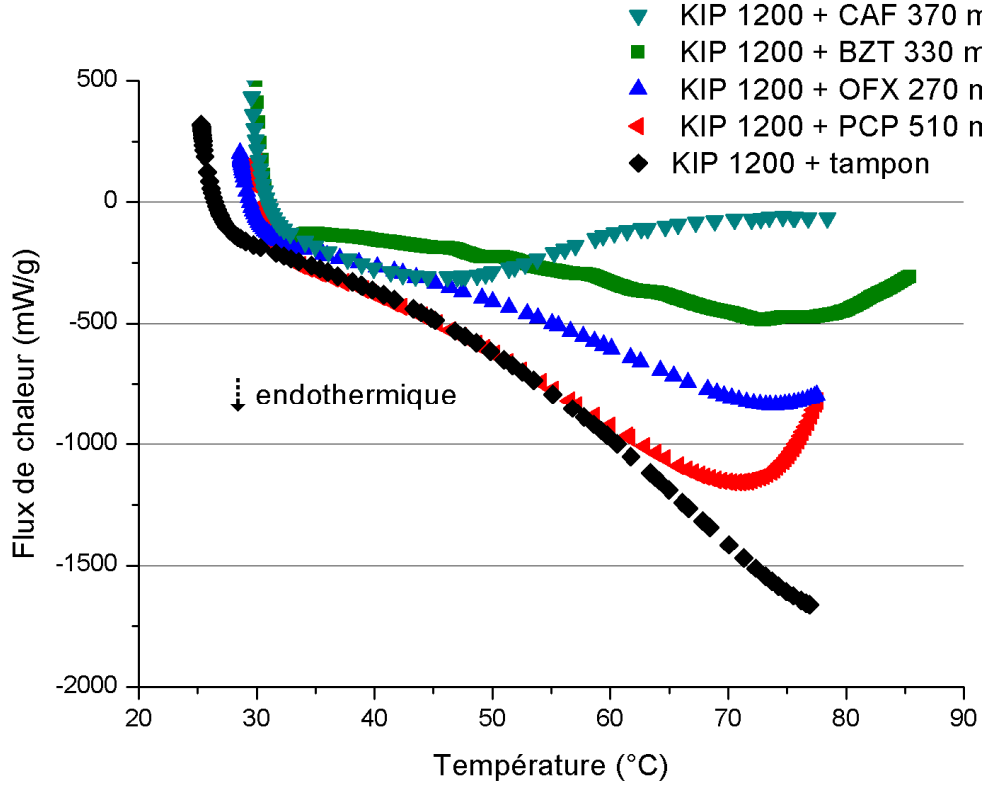


Figure 51. Flux de chaleur par gramme de tissu KIP 1200 hydratés à 60 % d'humidité relative après adsorption de CAF, BZT, OFX et PCP pour une montée en température à 5°C/min de 25°C à 80°C.

Les courbes de la Figure 51, représentant le flux de chaleur en fonction de la température sont exploitées sur la plage de température comprise entre 34 et 40°C (plage de température pour laquelle le signal est stabilisé) pour déterminer la différence de capacité calorifique standard (ΔC_p^0) au cours de l'adsorption. Cette différence de capacité calorifique d'adsorption standard ΔC_p^0 (en J/(g.K)) peut s'exprimer à partir de la différence de capacité calorifique entre KIP 1200 brut hydraté et KIP 1200 hydraté après adsorption de molécules suivant l'expression (Equation 31) qui est inspirée du calcul de ΔC_p^0 au cours de l'adsorption d'une protéine sur un site d'ADN (Ha et al., 1989).

Equation (31) :

$$\Delta C_p^0 = C_{p,KIP\ 1200\ chargé\ en\ micropolluant}^0 - C_{p,KIP\ 1200\ brut}^0 - C_{p,KIP\ 1200\ micropolluant\ en\ solution}^0$$

$C_{p,KIP\ 1200\ chargé\ en\ micropolluant}^0$, $C_{p,KIP\ 1200\ brut}^0$, $C_{p,KIP\ 1200\ micropolluant\ en\ solution}^0$ sont respectivement les capacités thermiques du tissu chargé, du tissu brut et de la molécule en solution (en J/(g.K)).

La capacité calorifique de la molécule en solution est négligée dans la mesure où le flux de chaleur dégagée lors de la montée en température d'une solution (adsorbat + tampon) est identique à celui d'une solution de tampon (voir annexe 4), Figure 79). ΔC_p^0 a donc pour expression l'Equation 32 :

$$\text{Equation (32) : } \Delta C_p^0 \approx C_{p,KIP\ 1200\ chargé}^0 - C_{p,KIP\ 1200\ brut}^0$$

Les expressions de ΔC_p^0 , sont obtenues en Joules pour un gramme de carbone pour un Kelvin et converties en Joules pour une mole de molécule adsorbée pour un Kelvin. Ainsi, on mesure la pente du flux de chaleur dégagée entre 307 et 313K, on prolonge la courbe du flux de chaleur jusqu'à 13°C (données manquantes car la stabilisation du signal est assez lente, une hypothèse sur la linéarité du flux en fonction de la température est réalisée). Le flux de chaleur est divisé par la rampe de chauffage pour donner la capacité calorifique à 286, 298 et 313°C. En soustrayant la capacité calorifique du tissu KIP 1200 chargé à celle du tissu KIP 1200 brut on obtient ΔC_p^0 aux différentes températures (Tableau 29, Figure 52).

Molécule adsorbée	Equation de ΔC_p^0 (J/(mol.K))	Quantité adsorbé (mg/g)
BZT	$-64,95 \times T + 19408$	330
PCP	$-1,44 \times T + 534,50$	510
CAF	$-4,18 \times T + 745,21$	370
OFX	$-111,1 \times T + 33208$	270

Tableau 29. Variation de la capacité calorifique au cours de l'adsorption en fonction de la température (à partir de données DSC de 34 à 40°C).

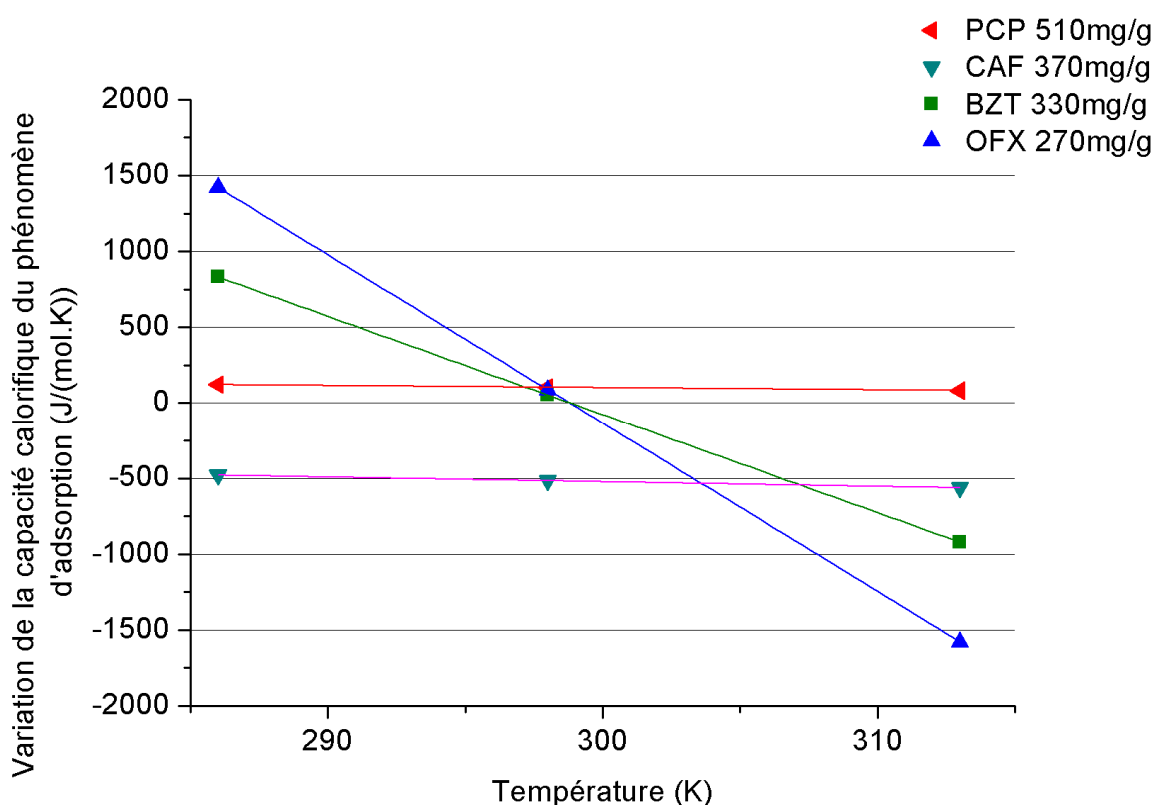


Figure 52. Variation de la capacité calorifique au cours de l'adsorption calculée à partir des données DSC (307 à 313K) en fonction de la température pour 4 molécules.

Le signe de ΔC_p^0 avec la température pour ces quatre molécules (Figure 52) peut nous renseigner sur l'organisation des molécules d'eau autour de ces molécules car les valeurs de ΔC_p^0 sont dominées par les effets de solvant (H_2O) (Garrett and Grisham, 2012). Une variation de capacité thermique positive indique que le système a acquis de nouvelles façons de bouger (et donc de stocker de

l'énergie), et inversement, une différence de capacité thermique négative indique que le système a perdu des degrés de liberté (Garrett and Grisham, 2012). Par exemple, le transfert du toluène du toluène pur à l'eau induit une valeur de $\Delta C_p^0 > 0$ (Berry et al., 1980) dans la mesure où les liaisons hydrogènes de l'eau se réarrangent plus rapidement autour d'une molécule apolaire que dans l'eau pure. Inversement, la dissociation d'un ion induit une valeur de $\Delta C_p^0 < 0$ (Berry et al., 1980), dans la mesure où les molécules d'eau peuvent bouger plus librement autour d'une molécule (neutre) qu'autour d'un ion (polaire).

Les valeurs de ΔC_p^0 sont positives sur une plage de température de 286 à 315°K pour le PCP et négatives pour la CAF, elles varient peu dans les deux cas.

Pour le PCP, la valeur de $\Delta C_p^0 > 0$ pourrait indiquer que le système gagne des degrés de liberté lors de l'adsorption. Le PCP, s'il s'adsorbe par liaison π -anions (CHAPITRE D 2) b)), les liaisons hydrogènes de l'eau se réarrangeraient plus rapidement autour du PCP adsorbé que du PCP, de charge négative (Chapitre B, 1)), non adsorbé.

Inversement, pour la CAF, la valeur de $\Delta C_p^0 < 0$ pourrait indiquer que le système perd des degrés de liberté lors de l'adsorption. Les liaisons hydrogènes de l'eau se réarrangeraient moins rapidement autour de la CAF adsorbée que de la CAF non adsorbée.

Concernant les molécules d'OFX et de BZT, la différence de capacité thermique serait positive pour $T < 298K$ et négative pour $T > 298K$. Les interactions entre les molécules d'eau autour de ces deux molécules pourraient augmenter avec la température. Ce comportement contre-intuitif a déjà été observée pour l'étude de ΔC_p^0 de la solvation de protéines dans l'eau par Prabhu and Sharp, (2005).

La différence de capacité thermique calculée à partir des données de calorimétrie différentielle peut être également utilisée pour déterminer plus précisément ΔH^0 et ΔS^0 en introduisant la contribution des capacités calorifiques au calcul utilisant la méthode de Van't Hoff selon l'Equation 33.

Equation (33) : $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta C_p^0 (T - T_{ref} - T \ln \frac{T}{T_{ref}})$ avec T_{ref} , température comprise entre 285 et 315K.

Les valeurs de $\Delta C_p^0 (T - T_{ref} - T \ln \frac{T}{T_{ref}})$ sont de l'ordre de quelques kJ/mol (voir annexe 4)5), Tableau 39) et sont donc faibles face aux valeurs de ΔH^0 et de $T \times \Delta S^0$ déterminées Tableau 26 et Tableau 27. Il serait cependant nécessaire de confirmer ce résultat par calorimétrie en mesurant l'énergie d'adsorption d'une molécule à différentes températures.

3) Modélisation des interactions adsorbant/adsorbat (COSMO-RS)

Dans le but de mieux comprendre les interactions entre les molécules et le carbone activé, des calculs quantiques ainsi que des simulations numériques ont été réalisées. A l'aide du logiciel Turbomole, les orbitales de chaque micropolluant, d'un feuillet de graphène, d'une molécule d'eau

ainsi que des ions du tampon phosphate ont été générées et une densité électronique de charge leur a été attribuée (Figure 53).

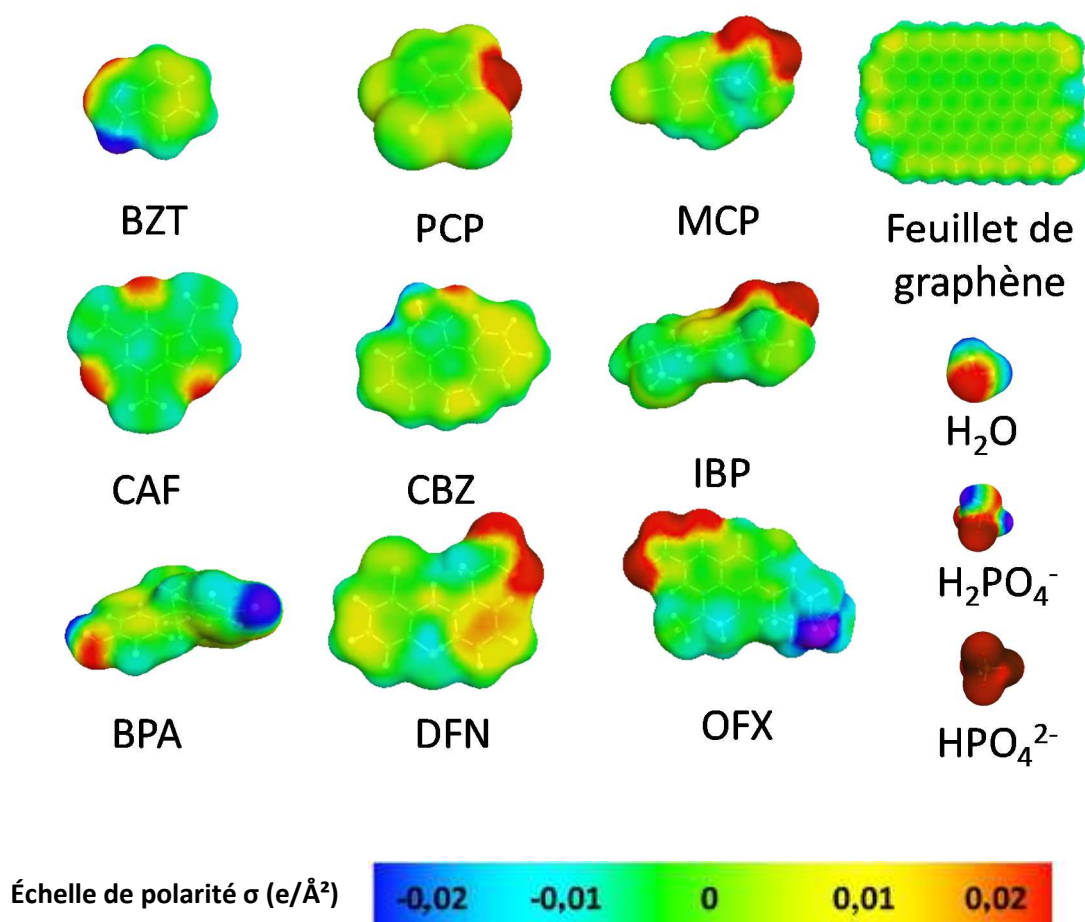


Figure 53. Représentations des molécules et d'un feuillet de graphène entourés par leur densité électronique.

Nous remarquons que tous les micropolluants peuvent faire une liaison hydrogène (région accepteur d'hydrogène pour la couleur rouge et donneur d'hydrogène pour la couleur bleu) et que la plus grande partie de leur surface est non polaire (couleur verte). La surface est entièrement non polaire pour le feuillet de graphène dans la mesure où aucune fonction de surface n'a été introduite dans sa structure. Ainsi peu de liaisons hydrogènes sont possibles avec les molécules environnantes. Les ions phosphates quant à eux semblent pouvoir interagir fortement par des liaisons hydrogènes.

Les énergies d'interactions entre les micropolluants, la solution de tampon et une feuille de graphène ont été déterminées en utilisant COSMO-RS (Figure 54). Un ion Na⁺ a été rajouté aux molécules négatives pour respecter l'électroneutralité du mélange nécessaire à la simulation.

On observe la prédominance des interactions de types Van der Waals (London, Keesom et Debye) pour les interactions molécules/carbone. Concernant les interactions molécules/tampon, une part majoritaire des interactions sont de type liaisons hydrogènes. Ces liaisons sont attractives et pourraient provoquer la formation de clusters de solvant autour de la molécule organique.

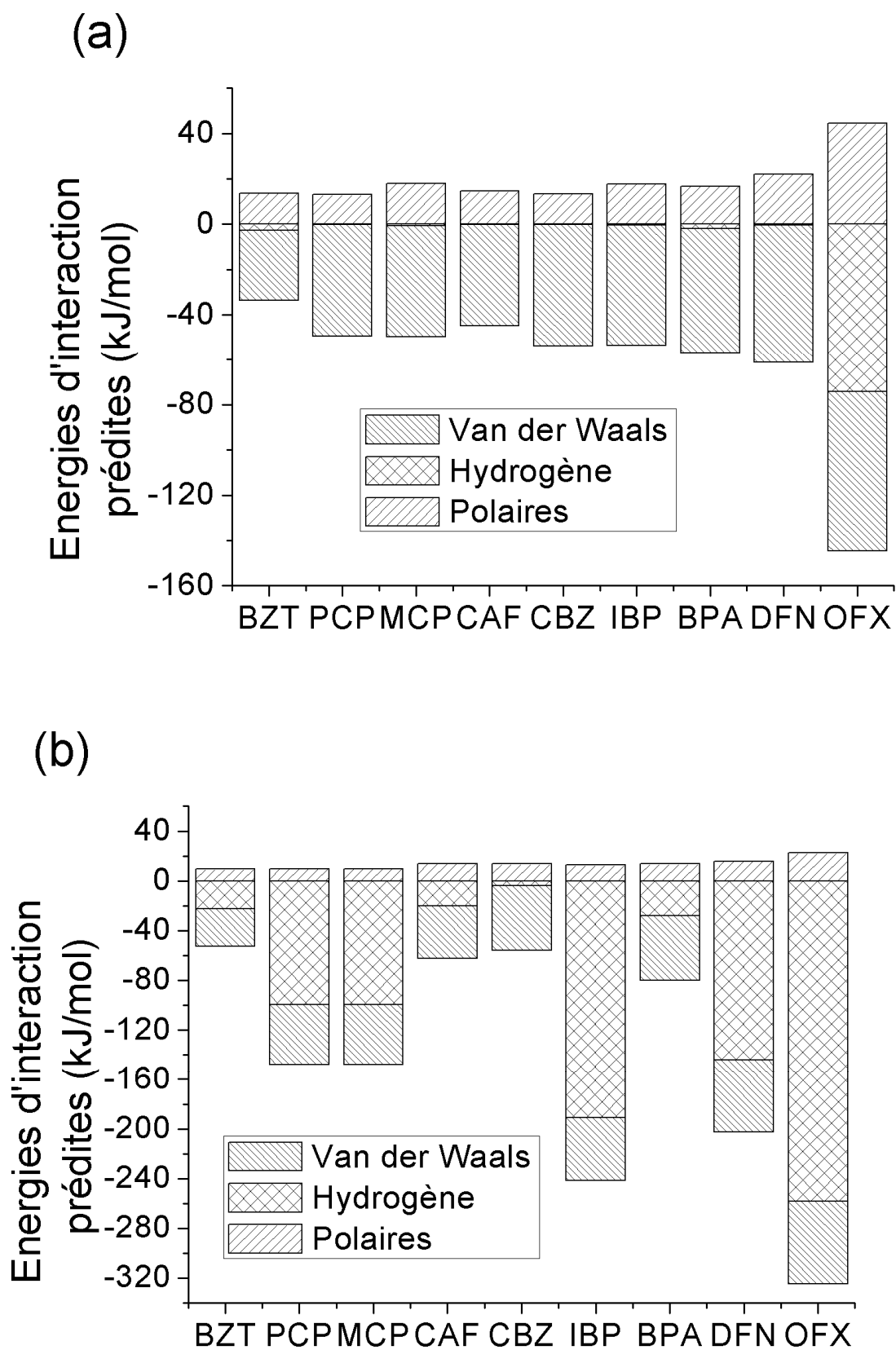


Figure 54. Prédiction COSMO-RS des interactions entre les molécules de micropolluants et une feuille de graphène (a), et des interactions entre les molécules de micropolluants et le tampon phosphate (b).

Les enthalpies libres isostériques à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$ déterminées expérimentalement pour l'adsorption de 9 molécules sur KIP 1200 (Tableau 26) ont été corrélées aux forces de Van der Waals calculées par le logiciel COSMO-RS.

On observe une bonne corrélation ($R^2 = 0,684$) entre les variations d'enthalpies libres isostériques expérimentales et les énergies d'interactions de Van der Waals calculées mettant en évidence l'importance de ce type d'interaction dans le phénomène d'adsorption. La molécule la plus faiblement attirée par le carbone (BZT) est celle qui est affectée d'une variation d'enthalpie d'adsorption libre isostérique apparemment positive.

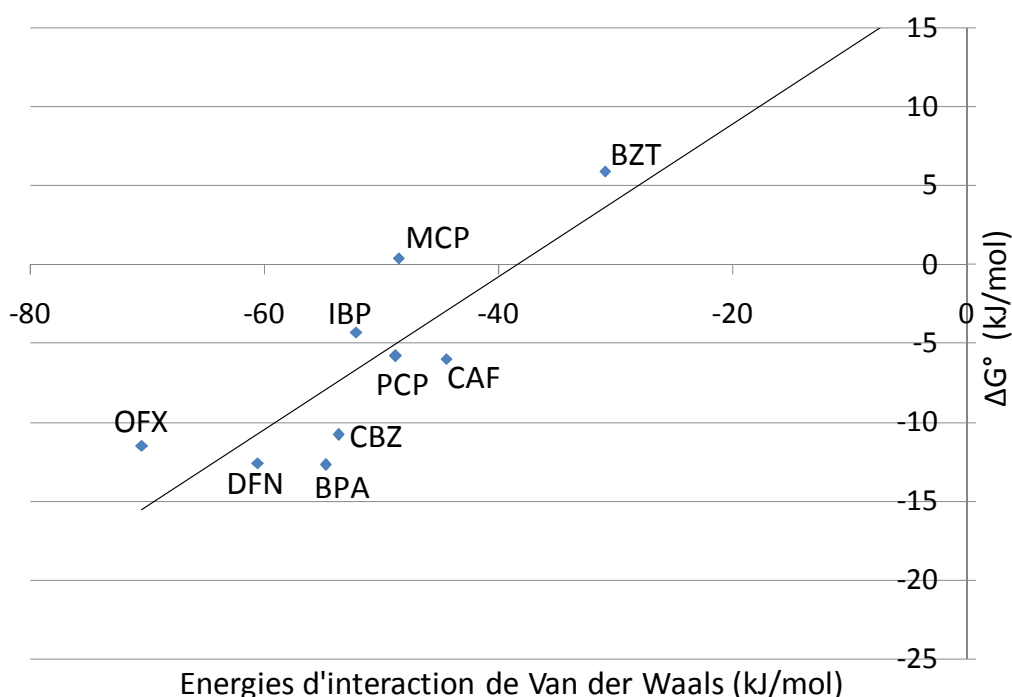


Figure 55. Enthalpies libres isostériques d'adsorption déterminées expérimentalement à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$ sur KIP 1200 en fonction des énergies d'interactions de Van der Waals calculées entre les molécules et la feuille de graphène par COSMO-RS.

Dans le but de déterminer les interactions mises en jeu lors de l'adsorption, les variations d'enthalpies libres isostériques du phénomène d'adsorption à $\frac{Q_e}{Q_{max}}$ ont été corrélées aux polarisabilités des molécules et calculées sur le site (chemicalize.org) d'après une méthode calculatoire empirique (Miller and Savchik, 1979). (Figure 56). Une bonne corrélation ($R^2 = 0,706$) est obtenue lorsque l'on trace ΔG° en fonction de la polarisabilité des molécules. Ceci met en évidence l'importance des forces non polaires lors de l'adsorption.

Israelachvili (2011) cite trois types de forces proportionnelles à la polarisabilité entre deux corps (qui peuvent être des molécules). Les interactions peuvent exister entre une molécule chargée et une molécule non polaire, une molécule dipolaire et une molécule non polaire (nommée force de Debye pour une molécule dipolaire en rotation libre) et entre une molécule non polaire et une autre molécule non polaire (nommée force de London).

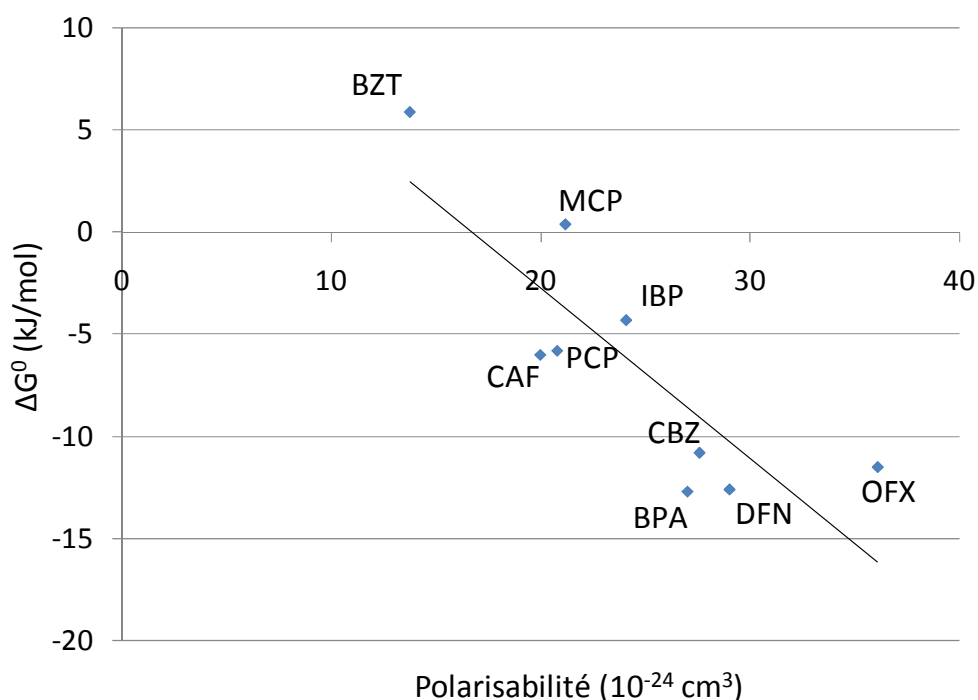


Figure 56. Enthalpies libres isostériques d'adsorption déterminées expérimentalement pour l'adsorption sur KIP 1200 en fonction de la polarisabilité des molécules.

En conclusion, les forces de dispersion de London et d'induction de Debye pourraient gouverner l'adsorption sur KIP 1200. L'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la polarisabilité a été mise en évidence par Chen et al. (2007) pour l'adsorption de nitrobenzène, nitrotoluène et de toluène sur des nanotubes de carbone. Dans la littérature, les forces dispersives et inductives sont généralement regroupées sous le nom de forces de Van de Waals ou bien réduites aux forces de dispersion (Moreno-Castilla, 2004). Radovic et al. (1997) montrent que les interactions dispersives sont prépondérantes lors de l'adsorption d'aniline sur des grains de carbones activés à pH proche de pH_{pzc} où peu d'interactions électrostatiques existent entre adsorbat et adsorbant, ce qui est le cas dans notre étude (Chapitre B 2)).

Pour CSV 4, les variations d'enthalpies libres isostériques du phénomène d'adsorption sont moins bien corrélables à la polarisabilité des molécules et aux énergies d'interactions de Van der Waals entre les molécules et le carbone (voir annexe 4)7) Figure 80 et Figure 81). Une simulation d'analyse en composantes principales (ACP) apparaît alors nécessaire pour déterminer les paramètres pouvant gouverner l'adsorption pour cet adsorbant.

4) Simulation par analyse composante principale (ACP)

Une étude statistique par ACP réalisée selon la méthode mentionnée précédemment (Chapitre B 9))2) a permis une analyse rapide de l'effet de différentes variables physico-chimiques et thermodynamiques sur la quantité maximale absorbée sur KIP 1200 et CSV 4). Les neufs molécules (ou

individus) sont considérées ainsi que 10 variables : la quantité adsorbée à l'équilibre des cinétiques d'adsorption à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L, la constante de vitesse k_2 de ces mêmes cinétiques, le coefficient de partage octanol/eau (Log D), le nombre de double liaison, le volume de la molécule, la surface polaire, les interactions de Van der Waals calculées par Cosmotherm, les variations d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre isostérique d'adsorption calculées (Tableau 26 et Tableau 27). Une base de facteurs F1 et F2 (fonction de variables) qui permet de mieux représenter les relations entre ces dix variables est établie avec une variance totale de 84,07 % pour KIP 1200.

Pour KIP 1200, la projection des variables sur le plan F1-F2 (Figure 57a) montre que interactions de Van der Waals, ΔG^0 et k_2 ont des valeurs élevées sur l'axe F1 et que Log D a des valeurs élevées sur l'axe F2.

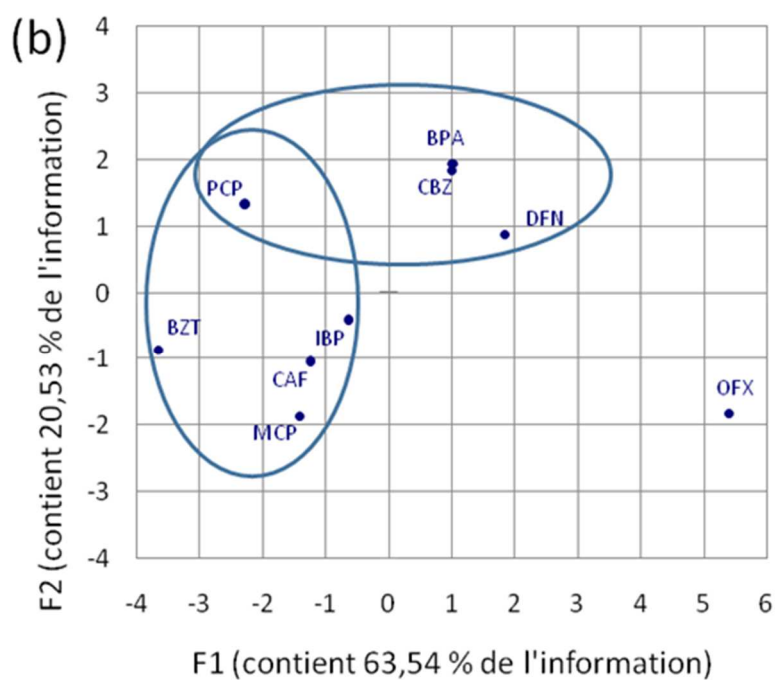
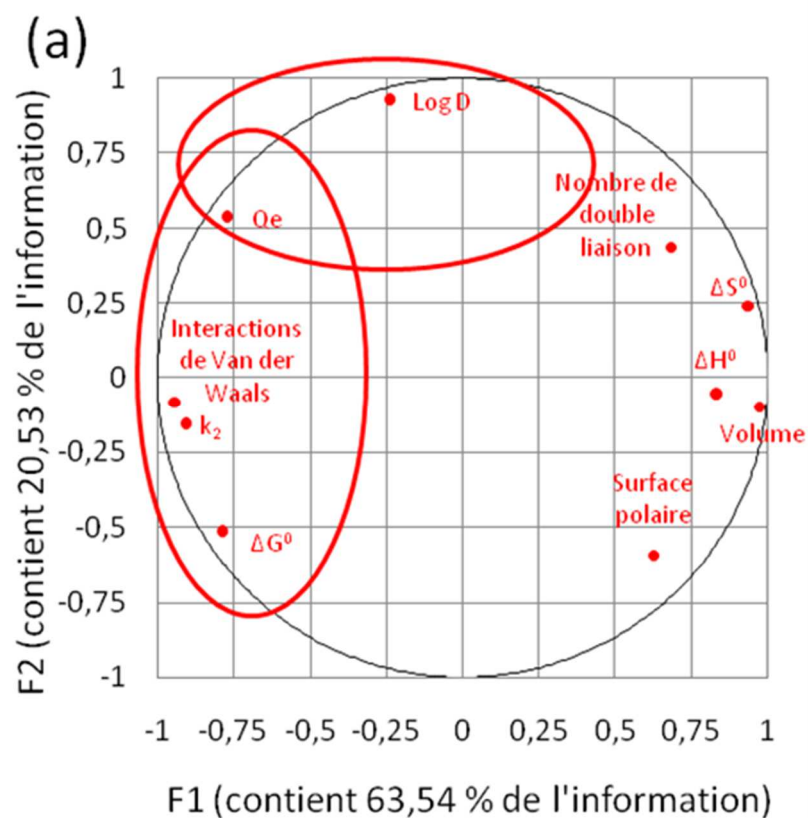


Figure 57. Projection des variables (a) et des individus (b) sur le plan F1 et F2 de l'étude statistique (ACP) des paramètres physico-chimiques et expérimentaux pour le tissu KIP 1200.

L'axe F1 exprime 63,54 % de la variance (de l'information) et représente les paramètres d'affinité des molécules avec le carbone dans la mesure où ΔG^0 et l'énergie de Van der Waals calculée par

COSMO-RS sont négativement corrélées à -94 % et -79 % respectivement avec F1 (annexe 4)8), Tableau 40). L'axe F2 exprime 20,53 % de la variance (de l'information) et représente les paramètres d'hydrophobicité dans la mesure où Log D des molécules est corrélé à 93 % avec F2 (annexe 4)8), Tableau 40).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e semble être corrélée aux paramètres d'affinité des molécules avec le carbone (Q_e est corrélée à -77 % avec F1) ainsi qu'aux paramètres d'hydrophobicité des molécules (Q_e est corrélée à -54 % avec F2). Une bonne affinité molécule/carbone n'implique donc pas forcément une quantité adsorbée importante. Les phénomènes de solvation semblent donc, tout comme les interactions de Van der Waals entre les molécules et l'adsorbant, jouer un rôle important dans le processus d'adsorption. De Ridder (2012) montre, à l'aide d'un modèle RQSA liant le logarithme de la quantité adsorbée à l'équilibre et la polarisabilité et le log D, les forces d'hydrophobicité prédominent sur les forces de dispersion pour l'adsorption de composés aromatiques sur des grains de carbones activés. Hu et al. (1997) a montré que l'adsorbabilité des pesticides sur des poudres de carbones activées pouvait être déterminée à l'aide de leurs valeurs de Log D. Néanmoins, Delgado et al. (2012) ont montré avec un modèle RQSA que le coefficient de partage octanol/eau (Log Kow) ne pouvait être un indicateur approprié pour prédire l'adsorption de composés hétérocycliques ou de composés aromatiques constitué d'azote. Dans notre étude, la capacité d'adsorption de la CAF, de l'OFX et du BZT, qui présentent au moins 3 atomes d'azotes sur leurs hétérocycles, n'est pas corrélable au Log D.

La projection des individus sur le plan F1-F2 (Figure 57b) indique que le BPA et la CBZ ont une forte corrélation avec l'axe F2, ils s'adsorbent donc plutôt par un mécanisme lié à l'hydrophobicité alors que le BZT, la CAF et le MCP s'adsorbent plutôt par affinité avec le carbone que par hydrophobicité.

L'analyse par ACP de l'adsorption sur le feutre CSV 4 (Figure 58) ne permet pas de séparer clairement les quatre variables Log D, Q_e , ΔG^0 et interactions de Van der Waals. Néanmoins, on observe une bonne corrélation entre Log D et Q_e (0,70) et entre les interactions de Van der Waals et Q_e (0,65) dans le tableau des corrélations (annexe 4)8), Tableau 40 Tableau 41). La quantité adsorbée maximale semble également corrélable à l'hydrophobicité de la molécule et à l'affinité de la molécule pour le carbone dans le cas du CSV 4. Cette corrélation est cependant moins forte que dans le cas du KIP 1200 et ne permet pas de construire une base de facteurs représentés par ces quatre variables dans le cas du CSV 4.

Le volume ultramicroporeux plus faible dans CSV 4 que dans KIP 1200 pourrait diminuer les énergies d'interaction fortes avec les molécules. Cependant il est surprenant que la quantité adsorbée sur CSV 4, qui possède plus de fonctions oxygénées que KIP 1200, ne soit pas plus dépendante de l'hydrophobicité des molécules alors que l'eau aurait pu s'adsorber sur ces fonctions oxygénées rendant le feutre CSV 4 moins « sélectif » aux molécules hydrophiles que le tissu KIP 1200. En effet, l'eau aurait pu occuper les sites d'adsorption des molécules hydrophiles ce qui aurait diminué le nombre de sites d'adsorption pour ces dernières. Ce résultat montre donc que la quantité de fonctions de surfaces du carbone CSV 4 et de KIP 1200 a peu d'influence sur le processus d'adsorption à des taux de fonctionnalisation inférieurs à 1 mmol/g (Chapitre B 2)).

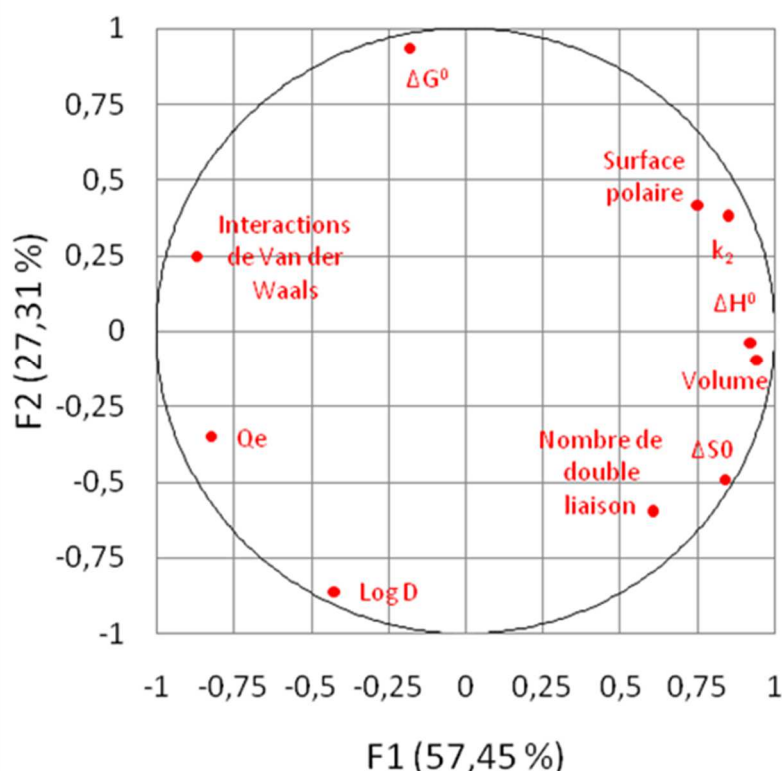


Figure 58. Projection des variables sur le plan F1 et F2 de l'étude statistique (ACP) des paramètres physico-chimiques et expérimentaux pour le feutre CSV 4.

Enfin, les bases F1-F2 de l'étude sur KIP 1200 et CSV 4 (Figure 58) ne permettent pas d'étudier la corrélation entre la quantité adsorbée et le volume des molécules. On observe cependant une tendance de la décroissance de la quantité maximale adsorbée sur KIP 1200 et CSV 4 avec l'augmentation du volume des molécules (voir annexe 4)7), Figure 82 et Figure 83). La littérature propose des observations similaires. Par exemple, l'étude de l'adsorption sur des fibres de carbones activées de cinq molécules organiques de tailles variant de 0,49 à 1,03 nm montre une augmentation de la quantité adsorbée avec la diminution du volume des molécules (Leyva-Ramos et al., 2012).

5) Détermination des conformères et simulation de leur adsorption (COSMO-RS)

D'après l'étude thermodynamique à saturation (paragraphe 2) a) i)), les valeurs de ΔH^0 sont positives pour les trois plus grosses molécules (OFX, DFN et BPA) pour les phénomènes d'adsorption sur KIP 1200 et sur CSV 4. Ces trois molécules possèdent toutes de nombreux conformères. Une étude de population de conformères s'est alors imposée pour déterminer si l'augmentation de la quantité adsorbée du BPA, du DFN et de l'OFX avec la température coïncide avec l'augmentation de la proportion d'un type de conformères ayant plus d'affinité avec le carbone activé.

Pour ce faire, des conformères au nombre de 24, plus de 50 et 45 ont été déterminés respectivement pour le BPA, le DFN et l'OFX par le logiciel Frog 2 (mti.univ-paris-diderot.fr). Un calcul quantique sur les 10 conformères les plus stables dans le vide a été réalisé puis une sélection de 3

conformères pour le BPA et l'OFX et 5 conformères pour le DFN les plus stables dans l'eau a été faite à l'aide du logiciel COSMO-RS. L'abondance des principaux conformères choisis (en % de la totalité des conformères) représentent respectivement $\approx 39\%$, 34% et 10% pour le BPA, $\approx 24\%$, 21% , 20% , 11% et 10% pour le DFN et $\approx 45\%$, 36% et 10% pour l'OFX, alors que les autres représentent moins de 10% de la totalité des conformères pour une molécule.

La population de conformères a été déterminée à 13°C , 25°C et 40°C à l'aide du logiciel COSMO-RS. Pour le BPA (Figure 59.a.), la population de deux conformères b0 et b1 diminue avec l'augmentation de la température. La population de b2, dont les deux cycles aromatiques sont relativement plus coplanaires que pour b0 et b1, augmente très légèrement avec l'augmentation de la température. Il est envisageable que la légère augmentation du nombre de conformères « plans » avec la température permette l'accès à une plus grande porosité ce qui induirait une plus grande adsorption à température plus élevée.

On remarque une tendance similaire pour le DFN (Figure 59.b) et l'OFX (Figure 59.c.) pour lesquels la population de conformères les moins plans diminue avec la température (d4 pour le DFN et o1 et o2 pour l'OFX) alors que la population de conformères qui sont plus plans augmente avec la température (d0, d1, d2 et d3 pour le DFN et o0 pour l'OFX). Une diminution du volume de la molécule ainsi qu'un aplanissement de la structure pourraient favoriser l'adsorption.

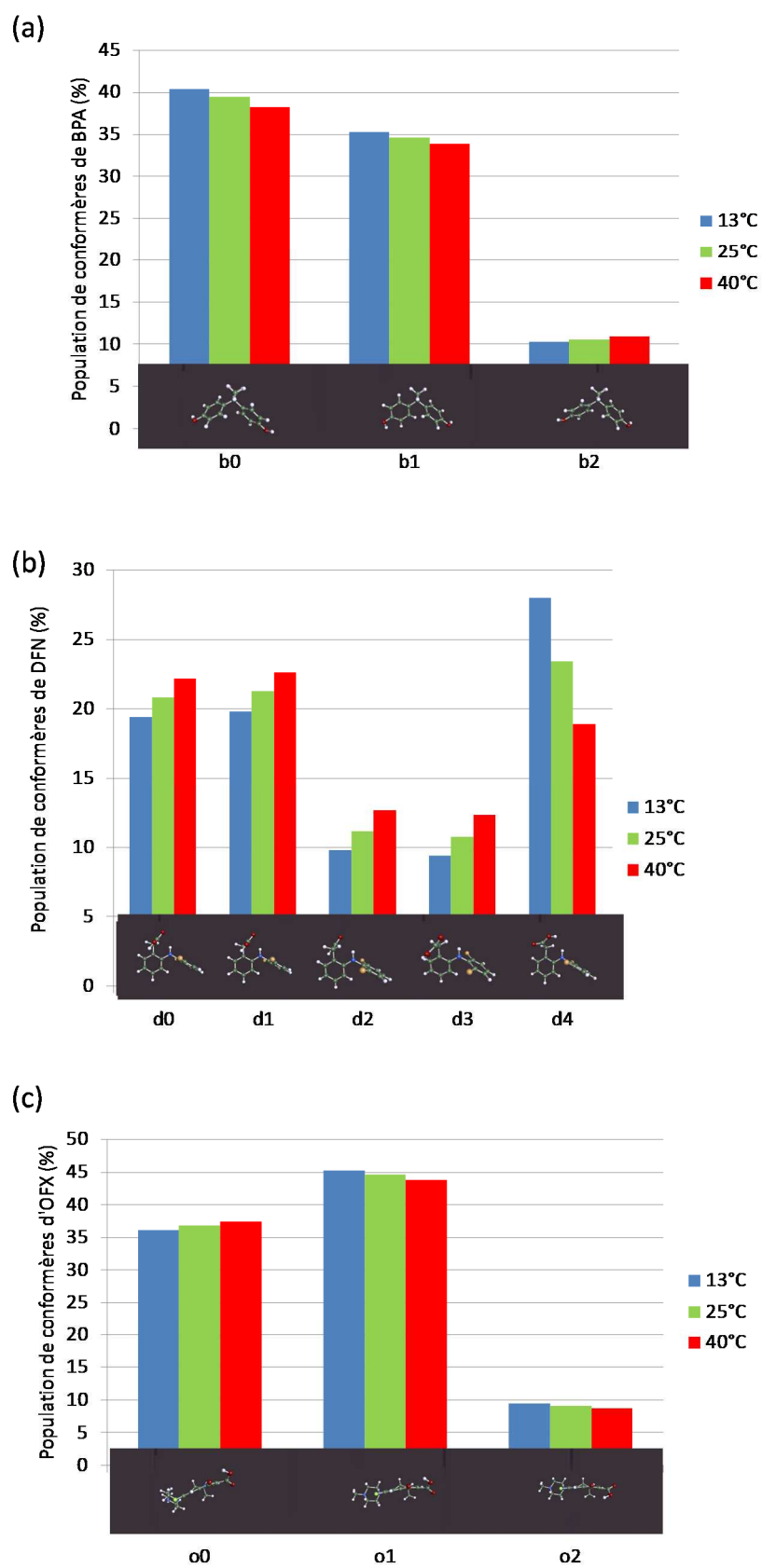


Figure 59. Population des principaux conformères à 13, 25 et 40°C pour le BPA (a), le DFN (b) et l'OFX (c) en solution aqueuse.

Dans le but de déterminer si l'augmentation de la quantité adsorbée avec la température est due seulement à un facteur structurel (taille de la molécule et épaisseur), différents paramètres thermodynamiques ont été déterminés par COSMO-RS pour chaque population de conformères étudiée. Ainsi, la solubilité, le logarithme du coefficient de partage entre la feuille de graphène à 90 atomes et l'eau ($\text{Log } P_{\text{AC}/\text{H}_2\text{O}}$) et l'enthalpie d'excès molécule/eau (la différence entre l'enthalpie d'un mélange idéal et l'enthalpie d'un mélange de composés purs H_E) ont été déterminés pour chaque conformère (Tableau 30). Les modélisations ont été réalisées à dilution « infinie ».

Molécule	Conformère	Quantité (%)	Solubilité dans H_2O (mg/L)	$\text{Log } P_{\text{carbone}/\text{H}_2\text{O}}$	H_E molécule- H_2O (J/mol)
BPA	b0	39	909	0,62	-3,945
	b1	34	908	0,61	-3,940
	b2	10	798	0,53	-3,936
DFN	d0	20	64	-1,95	1,068
	d1	21	63	-1,95	1,067
	d2	10	87	-1,94	1,649
	d3	11	95	-1,91	1,655
	d4	24	162	1,03	-0,717
OFX	o0	36	1761	-0,23	-2,974
	o1	45	1501	-0,39	-2,953
	o2	10	1308	0,42	-3,024

Tableau 30. Détermination de paramètres thermodynamiques par COSMO-RS pour les différents conformères du BPA, du DFN et de l'OFX à 25°C.

Les solubilités sont supérieures aux valeurs expérimentales trouvées dans la littérature à 25°C pour le BPA et le DFN. Li et al. (2007) et Žilnik et al. (2007) mesurent respectivement des solubilités de 301 mg/L et 20 mg/L pour le BPA et le DFN. Elles sont inférieures pour l'OFX. Goyne et al. (2005) trouve une solubilité de 3252 mg/g pour cette dernière. Cependant le classement des solubilités : OFX > BPA > DFN est en accord avec celui des valeurs expérimentales.

On observe que pour les populations du BPA et du DFN dont le nombre augmente avec la température, la solubilité est moins grande dans l'eau (798 mg/L pour le BPA et 64 à 95 mg/L pour le DFN) que les populations dont le nombre diminue avec la température (908 et 909 mg/L pour le BPA et 162 mg/L pour le DFN). On observe cependant une diminution du coefficient de partage carbone/eau (donc une diminution de l'affinité avec le carbone par rapport à l'eau) pour les populations qui augmentent avec la température.

Ainsi, il n'est pas possible de conclure que l'adsorption du BPA et du DFN serait améliorée avec l'augmentation de la température du fait d'une augmentation du nombre de conformères qui préfère le carbone à l'eau.

Pour l'OFX une conclusion similaire s'impose dans la mesure où la solubilité est la plus faible et l'affinité avec le carbone la plus importante pour la population de conformères o2 qui diminue avec la température.

L'enthalpie d'excès de l'eau et de la molécule est mesurée pour un système binaire molécule/eau. Elle permet de renseigner sur la tendance de la molécule à interagir avec l'eau (Bahri et al., 2012). Une plus grande H_E pour les populations dont le nombre augmente avec la température montre que pour ces populations l'affinité avec l'eau est moins bonne que pour les autres populations. Cela est

également vérifié pour l'OFX entre o0 (population augmentant avec la température) et o2 (population diminuant avec la température). Ainsi l'adsorption plus importante du BPA, du DFN et de l'OFX pourrait être due non pas à une meilleure interaction entre molécules « planes » et le carbone, mais à une moins bonne interaction entre molécules « planes » et l'eau.

6) Conclusion

Les isothermes d'adsorption des 9 molécules à trois températures différentes sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4 ont permis de déterminer différents paramètres thermodynamiques isostériques mettant en évidence un phénomène d'adsorption physique (ΔG^0 minimales de -12,7 kJ/mol pour le BPA sur KIP 1200 à une valeur maximale de 5,9 kJ/mol pour le BZT sur KIP 1200) et spontané (ΔG^0 négatives ou positivement peu élevées).

Les variations d'enthalpie standard d'adsorption ont été déterminées à faible et forte quantité adsorbée (à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,10$ et à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$). La tendance générale est à la diminution de ΔH^0 avec l'augmentation de la quantité adsorbée pour les petites molécules (BZT, CAF, PCP, MCP et IBP) et une augmentation de ΔH^0 pour les grosses (OFX, DFN et BPA) ce qui mettrait en évidence la présence d'au moins deux sites d'adsorption. L'augmentation de ΔS^0 avec la diminution de la quantité adsorbée (qui traduit une augmentation du désordre avec la quantité adsorbée) pour les petites molécules pourrait être expliquée par un phénomène de désolvatation des molécules à l'entrée des petits pores ou bien à une désorption des molécules d'eau hors des pores.

L'étude thermodynamique à faible concentration de l'adsorption du PCP sur KIP 1200 a montré que l'adsorption du PCP est meilleure à forte température. Les valeurs de ΔH^0 et de ΔS^0 sont toutes positives à faible quantité adsorbée montrant l'importance de ΔS^0 et donc de l'augmentation du désordre lié au phénomène de désolvatation des adsorbats lors de l'adsorption.

Des mesures de calorimétrie d'adsorption ont montré que l'adsorption est exothermique pour le BZT, la CAF, la CBZ, le BPA, le DFN et l'OFX. La valeur la plus exothermique est obtenue pour l'OFX, la moins exothermique pour le DFN et le BZT. Ces valeurs de ΔH^0 mesurées par calorimétrie ne sont pas corrélables aux valeurs calculées avec la méthode de Van't Hoff. Ce sont exclusivement les premiers sites d'adsorption qui sont sondés par microcalorimétrie. Pour l'adsorption du PCP, une variation d'enthalpie nulle a été mesurée ce qui suppose des interactions π -anion entre KIP 1200 et le PCP.

Des injections successives ont montré la présence de deux sites d'adsorption différents pour l'OFX et le BZT entre 0 et 10^{-6} mol adsorbé pour une dizaine de mg de tissu KIP 1200. Cette étude a montré que le paramètre thermodynamique le plus important qui gouverne l'adsorption semble être la variation d'entropie. Par exemple, nous avons pu mettre en évidence que le BZT possède une meilleure affinité avec KIP 1200 alors que la variation d'enthalpie standard d'adsorption mesurée était faible.

Des variations de capacité calorifique lors de l'adsorption sur KIP 1200 ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle pour le PCP, la CAF, le BZT et l'OFX. Les ΔC_p ne se sont pas révélés négligeables dans la simulation par la méthode de Van't Hoff et devraient être déterminés précisément par calorimétrie d'adsorption à différentes températures lors de l'utilisation de cette méthode.

Une simulation avec le logiciel Cosmotherm a permis d'identifier le type d'interaction principal entre la molécule et le carbone. Il semblerait que les forces de London et de Debye soient principalement responsables de l'adsorption sur KIP 1200 dans la mesure où une bonne corrélation a été obtenue entre ΔG° et les énergies d'interactions de Van der Waals calculées avec le logiciel ainsi que ΔG° et la polarisabilité des molécules. La valeur d'énergie prédite la plus grande est pour l'adsorption d'OFX et la plus faible pour le BZT. Les mesures de variation d'enthalpie d'adsorption par calorimétrie d'adsorption ont confirmé ces simulations en mettant en évidence que la valeur de ΔH° d'adsorption de l'OFX est la plus grande et celle du BZT est l'une des plus faibles.

Une étude par analyse en composante principale a permis de confirmer, pour le tissu KIP 1200, la corrélation entre ΔG° et les énergies d'interactions de Van der Waals ainsi que la corrélation entre quantité adsorbée et hydrophobicité des molécules. Pour le feutre CSV4, le tableau des corrélations montre aussi que la quantité adsorbée est corrélable avec les paramètres d'hydrophobicité ainsi qu'avec l'énergie de Van der Waals calculée par COSMO-RS.

Enfin l'étude de la population de conformères du BPA, du DFN et de l'OFX, molécules qui s'adsorbent en plus grande quantité avec l'augmentation de la température à quantité adsorbée proche de la saturation, a mis en évidence l'augmentation de populations qui sont plus planes et qui pourrait donc rentrer dans une porosité plus petite avec l'augmentation de la température.

CHAPITRE E : ADSORPTION MULTICOMPOSES

1) Mélanges binaires

L'étude des cinétiques d'adsorption en mélanges binaires a été réalisée sur le tissu KIP 1200 et le tissu BBV 800 dans le but d'examiner le comportement à l'adsorption de micropolluants en présence d'autres espèces chimiques. Ainsi, la vitesse d'adsorption a été étudiée jusqu'à atteindre la durée d'équilibre entre l'adsorbat en solution et le carbone activé. Les quantités adsorbées ont pu être comparées aux expériences monocomposé dans la mesure où la concentration initiale a été fixée à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L pour les études des adsorbats en mélange et en monocomposé. A cette concentration, la quantité adsorbée de micropolluants sur les adsorbants est deux fois inférieure à la quantité maximale adsorbable. Cet état correspond donc à la demi-saturation des adsorbants. Certains paramètres thermodynamiques de l'adsorption déterminés dans le chapitre D serviront d'outils qui permettront d'établir une relation entre la compétition et l'affinité des molécules avec le carbone activé.

a) Cinétique d'adsorption du diclofénac en mélange binaire et de la caféine en présence de mécoprop

L'étude des cinétiques d'adsorption de molécules de grandes tailles en présence de co-adsorbats de différentes tailles a permis de mettre en évidence des effets compétitifs entre molécules. Li et al. (2003) montrent par exemple que l'adsorption d'atrazine sur des poudres de carbones activés est meilleure en présence d'une petite molécule (p-dichlorobenzène de masse molaire 147 g/mol) que d'une grande molécule (poly(styrène sulfonate) de masse molaire 1800 g/mol).

En étudiant les quantités adsorbées de chaque composé, il est possible de déterminer si une molécule de grosse taille s'adsorbe dans une porosité différente de celle de son co-adsorbat de plus petite taille. Par exemple, Zietzschmann et al. (2014) montrent qu'une fraction de matière organique de faible masse molaire induit une compétition plus forte de l'adsorption avec des micropolluants (benzotriazole, iopromide, sulfaméthoxazole etc.) qu'une fraction de matière organique de masse molaire plus importante.

Les cinétiques d'adsorption avec différents co-adsorbats PCP, OFX, BPA, CAF, CBZ en mélanges binaires avec le DFN ont été étudiées sur le tissu KIP 1200 (Figure 60a) et BBV 800 (Figure 60b). Les tracés reliant les points des cinétiques d'adsorption sont réalisés à l'aide d'une simulation des cinétiques par une fonction exponentielle décroissante pour aider l'œil du lecteur. La concentration initiale en chacune des molécules a été fixée à $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L. On remarque que le comportement de l'adsorption des co-adsorbats du DFN sur les deux tissus suit la même tendance. Les petites molécules comme le PCP ou la CAF s'adsorbent en grande quantité sur les deux carbones activés. Ces molécules, du fait de leur petite taille, peuvent avoir accès à une porosité plus importante au sein des matériaux que le DFN. La quantité adsorbée la plus faible en présence de DFN est obtenue pour l'OFX, quel que soit l'adsorbant. L'OFX possède le volume moléculaire le plus important des adsorbants sélectionnés. En fait, un adsorbat de faible volume occupe peu de place dans la porosité accessible des

carbones activés, il peut donc être adsorbé en plus grande quantité. Ainsi on observe une quantité adsorbée importante pour les co-adsorbats qui ont des plus petits volumes que le DFN (PCP, CAF, BPA et CBZ). Ce résultat montre le rôle important des dimensions des adsorbats lors de l'adsorption. Pour des molécules de grandes tailles, comme le DFN ou l'OFX, les adsorbats rentrent en compétition pour s'adsorber dans les plus gros micropores.

De plus, les courbes représentant les quantités adsorbées en fonction du volume des molécules (Figure 62a) montrent une relation proche de la linéarité. La régression linéaire ne passe pas par la quantité adsorbée du BPA en présence du DFN sur KIP 1200 dans la mesure où la quantité adsorbée de BPA est légèrement plus grande malgré sa grande dimension par rapport à CAF et CBZ (460 Å³ pour le BPA contre 400 Å³ pour la CAF et 380 Å³ pour la CBZ). Le BPA semble donc présenter une meilleure affinité avec le tissu KIP 1200 à cause de son hydrophobicité. L'adsorption de cette molécule sur tissu de carbone activé est donc contrôlée par les interactions hydrophobes, dispersives et inductives.

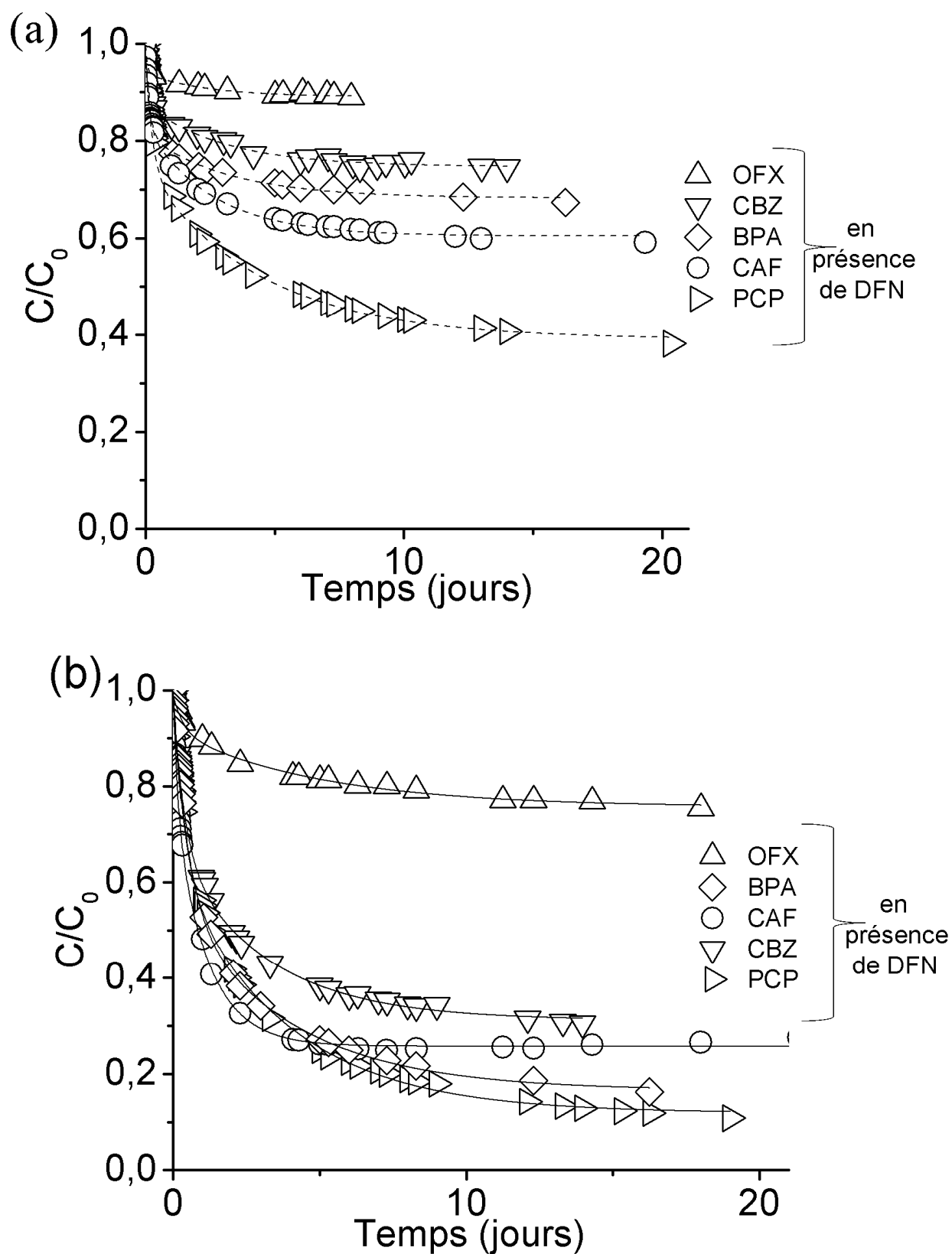


Figure 60. Cinétiques d'adsorption des co-adsorbats avec le DFN sur le tissu KIP 1200 (traits pleins) et sur le tissu BBV 800 (pointillés) à concentration initiale $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L pour chaque polluant (concentration totale $C_0 = 10^{-4}$ mol/L).

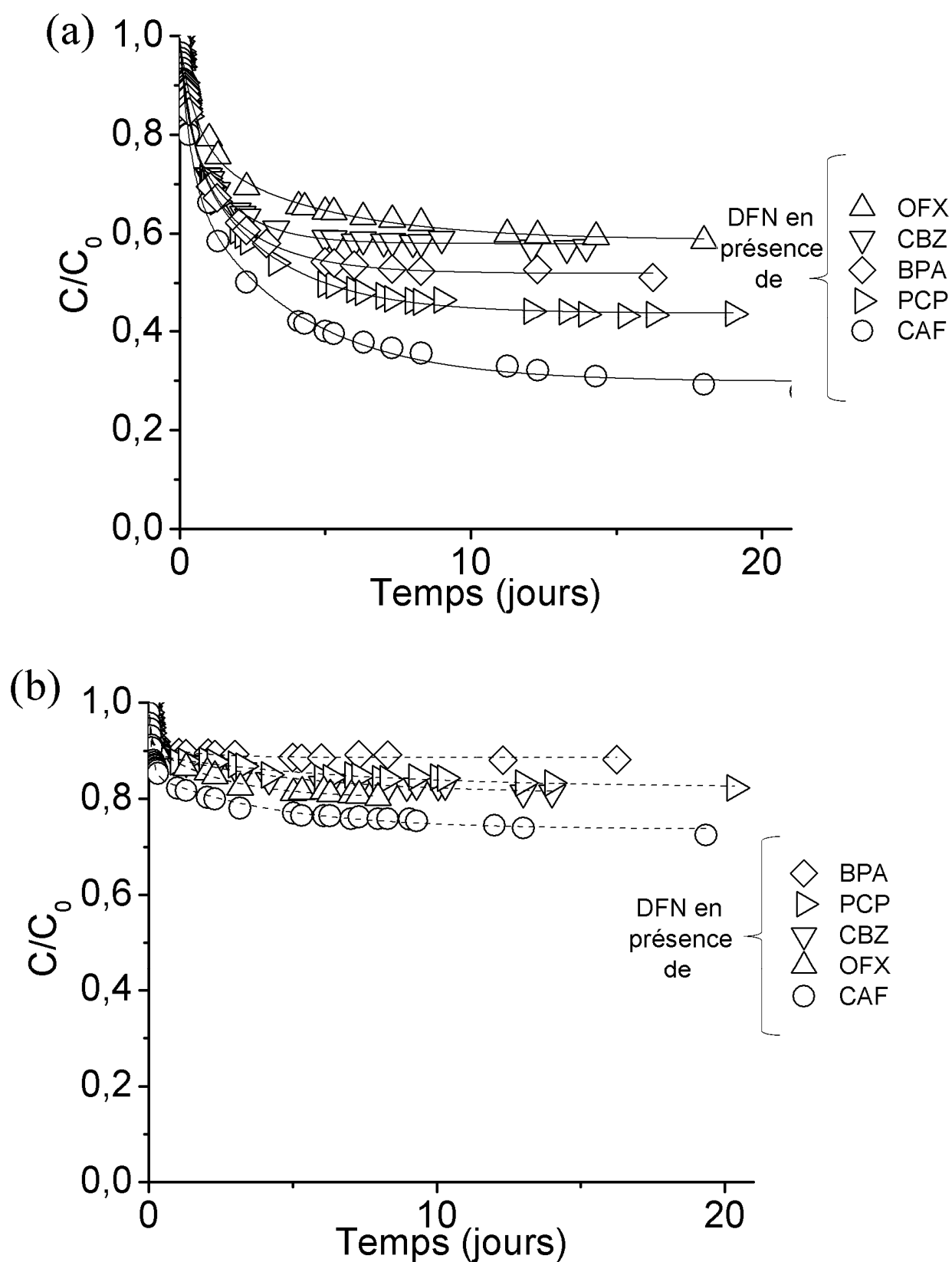


Figure 61. Cinétiques d'adsorption du DFN en compétition avec un co-adsorbat sur le tissu KIP 1200 (traits pleins) et sur le tissu BBV 800 (pointillés) à concentration initiale $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L pour chaque polluant (concentration totale $C_0 = 10^{-4}$ mol/L).

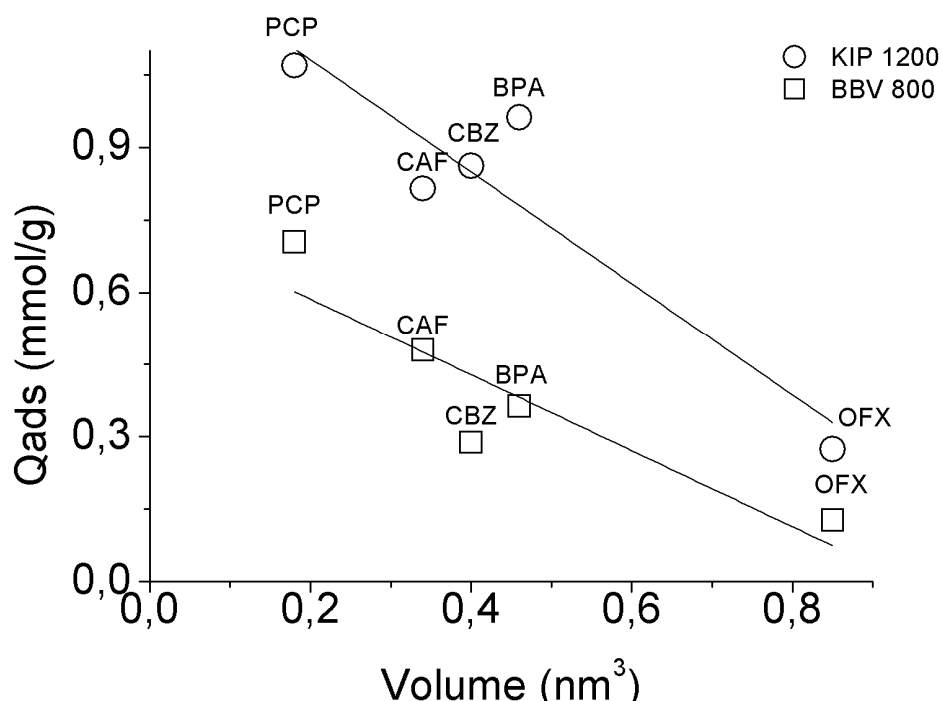


Figure 62. Quantité adsorbée du co-adsorbant en fonction du volume des molécules pour les cinétiques d'adsorption binaires avec le DFN sur le tissu KIP 1200 (cercles) et sur le tissu BBV 800 (carrés) et leurs corrélations linéaires.

Les cinétiques d'adsorption en mélanges binaires ont été simulées par un modèle de pseudo-second ordre pour déterminer les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e ainsi que les constantes de vitesses k_2 (Tableau 31).

Les constantes de vitesses k_2 sont faibles et varient peu pour le tissu KIP 1200 (de 1,91 g/(mmol.jour) pour l'OFX à 0,99 g/(mmol.jour) pour le PCP) alors que ces valeurs sont plus élevées pour l'adsorption sur le tissu BBV 800 et varient pour l'ensemble des molécules (5 fois supérieures pour l'OFX que pour le PCP). Comme pour l'adsorption monocomposée, le caractère exclusivement microporeux du tissu KIP 1200 pourrait ralentir légèrement la diffusion des petites molécules.

Pour le tissu BBV 800, la faible microporosité et la présence de mésopores permettent une adsorption plus rapide pour toutes les molécules par rapport au KIP 1200. Les pores difficilement accessibles sont également moins nombreux dans le cas du BBV 800 que dans le cas du tissu KIP 1200, ce qui permet une adsorption plus rapide.

Adsorbant étudié		DFN					OFX	BPA	CBZ	CAF	PCP
Co-adsorbant		OFX	BPA	CBZ	CAF	PCP	DFN				
KIP 1200	Q_e (mmol/g)	0,49	0,60	0,51	0,82	0,69	0,27	0,96	0,86	0,82	1,07
	k_2 (g/(mmol.jour))	1,53	1,52	1,95	1,18	1,25	1,91	1,09	1,29	1,62	0,99
BBV 800	Q_e (mmol/g)	0,23	0,14	0,20	0,30	0,19	0,13	0,36	0,29	0,48	0,70
	k_2 (g/(mmol.jour))	4,39	10,67	5,96	4,24	6,30	7,67	3,56	4,02	2,50	1,49

Tableau 31. Paramètres des cinétiques d'adsorption en mélange binaire pour DFN et ses co-adsorbats sur le tissu KIP 1200 et le tissu BBV 800.

Concernant les cinétiques d'adsorption du DFN en présence de différents co-adsorbats en mélanges binaires, on remarque que la quantité adsorbée de DFN est faible lorsque cette molécule est co-adsorbée avec des molécules qui ont des volumes importants comme l'OFX, le BPA et la CBZ (Figure 61a et Figure 61b, Tableau 31). En ramenant les quantités adsorbées aux concentrations initiales, le DFN est adsorbé en plus grande quantité en présence de CAF par rapport à l'adsorption en composé seul sur le tissu KIP 1200 ($Q_e = 0,82$ mmol/g en système binaire à $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L contre $Q_e = 1,39$ mmol/g en solution monocomposé à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L) (Chapitre C 1)b), Tableau 17). La quantité adsorbée de CAF ramenée à la concentration initiale est légèrement plus faible pour le mélange binaire que pour l'adsorption monocomposé ($Q_e = 0,82$ mmol/g en système binaire à $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L contre $Q_e = 1,84$ mmol/g en solution monocomposé à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L). Ces résultats indiquent un effet de compétition entre CAF et DFN. Malgré cette compétition, la quantité adsorbée totale s'avère peu différente en mélange par rapport aux monocomposés ($Q_e = 0,82 + 0,82 = 1,64$ mmol/g contre $Q_e = (1,39 + 1,84)/2 = 1,615$ mmol/g). La quantité adsorbée en mélange binaire à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L (à moitié de la saturation) est inchangée ce qui pourrait montrer que les sites d'adsorption sont les mêmes pour la CAF et le DFN à demi-saturation. Sotelo et al. (2014) ont quant à eux montré que la quantité adsorbée de CAF et de DFN sur des grains de carbones activés (microporeux, de surface spécifique 997 m²/g) en mélange est moins importante de 30 % à saturation par rapport à des adsorptions en présence d'un seul composé.

Des effets de compétition ont été mis en évidence avec les cinétiques d'adsorption en mélange binaire des couples DFN/CAF ou MCP/CAF (Figure 63). On observe que pendant les 3 premiers jours de la cinétique, la charge et le volume des adsorbats semblent contrôler la cinétique d'adsorption. En effet, les anions (DFN et MCP) sont adsorbés plus lentement du fait d'interactions électrostatiques répulsives et d'effets stériques liés à la taille des molécules. Ensuite, pour des durées plus longues, un équilibre thermodynamique impose la quantité adsorbée, ce qui a pour effet : (i) d'augmenter la capacité d'adsorption des molécules possédant de fortes énergies d'interactions avec le carbone, et (ii) de diminuer l'adsorption des co-adsorbats qui possèdent de faibles énergies d'interactions avec le carbone activé. Par exemple, pour les cinétiques d'adsorption du mélange DFN/CAF aux longues durées, le DFN continue à s'adsorber sur le carbone activé (Figure 63). Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint pour les cinétiques en mélange binaire DFN/CAF et MCP/CAF, les molécules de DFN (ou de CAF) remplacent les molécules de CAF (ou de MCP) ce qui montre que ces molécules rentrent en compétition pour certains sites d'adsorption. Quand le DFN (ou la CAF) entre dans la porosité, la CAF (ou le MCP) se désorbe. Cet effet semble être plus marqué pour le tissu BBV 800 que pour le tissu KIP 1200, avec une étape de désorption probable à faible durée (non visible sur les graphiques à cause des quantités adsorbées importantes aux très faibles temps) qui entraîne une

diminution de la quantité adsorbée de ces molécules. Cet effet est peut-être plus marqué pour le tissu BBV 800 que pour le tissu KIP 1200 suite à la présence d'une quantité importante de groupes oxygénés sur l'adsorbant qui pourraient diminuer les interactions dispersives et inductives, facilitant ainsi la désorption pour certains sites d'adsorption. On remarque également que le rapport C/C_0 pour le MCP en présence de CAF sur le tissu KIP 1200 augmente légèrement de 0,6 à 0,65 en 5 jours pour une durée supérieure à 6 jours. Il est possible que les sites en compétition pour la CAF et le MCP au sein du tissu KIP 1200 soient des petits pores, ainsi l'adsorption (ou la désorption) de la CAF (ou du MCP) serait lente et s'effectuerait sur une période de plusieurs jours.

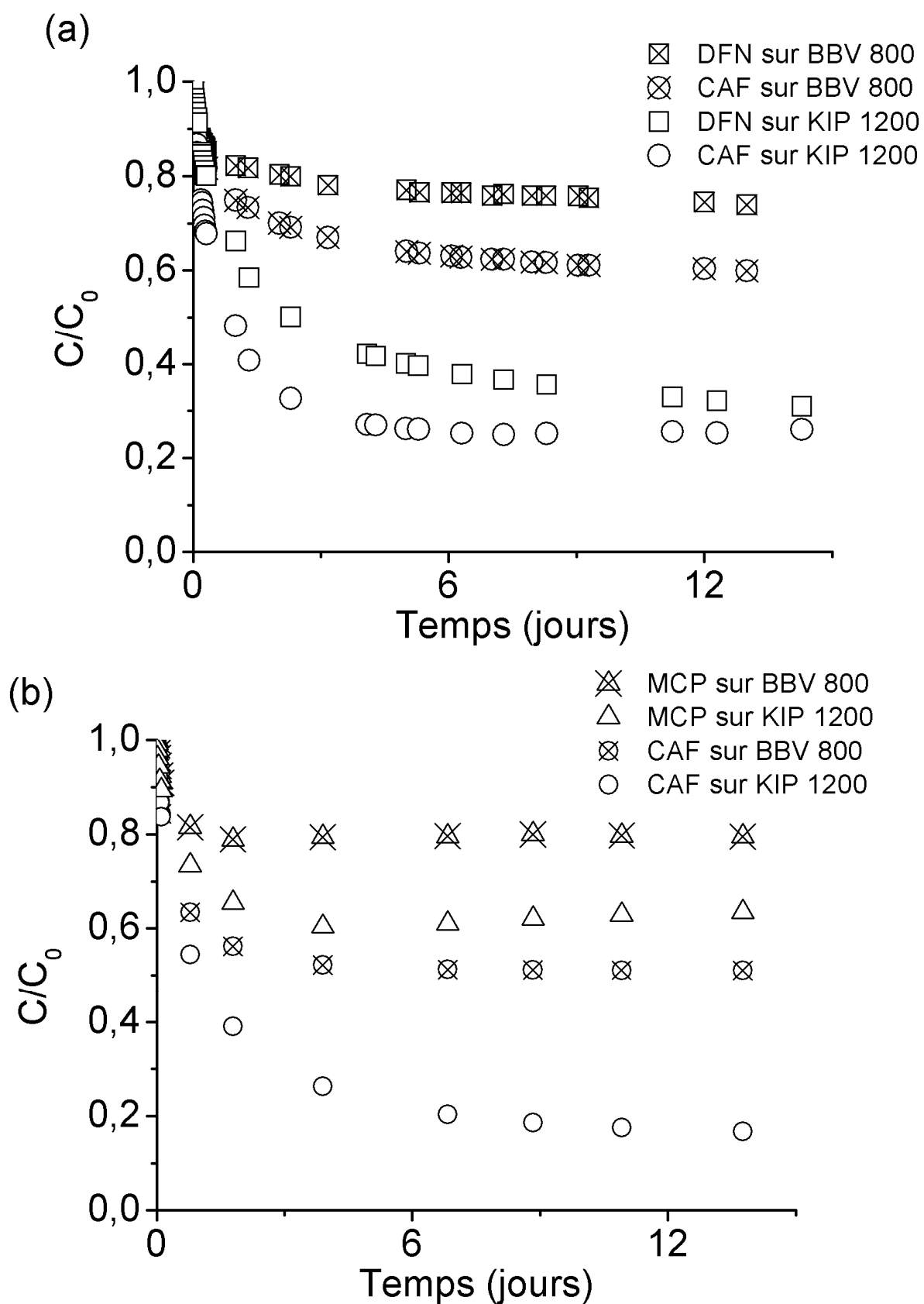


Figure 63. Cinétiques d'adsorption en mélange binaire : DFN/CAF (a) et MCP/CAF (b) aux concentrations initiales individuelles $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L sur le tissu BBV 800 et le tissu KIP 1200 (concentrations initiales totales $C_0 = 10^{-4}$ mol/L).

La présence de fonctions oxygénées sur le tissu BBV 800 conduit à rendre sa surface plus polaire ce qui permet l'adsorption d'adsorbats polaires par d'autres interactions que celles de Van der Waals comme des liaisons hydrogènes d'après les mécanismes d'adsorption décrits par Moreno-Castilla (2004). Cet auteur a montré que l'augmentation de l'oxydation d'un carbone a conduit à une meilleure adsorption de phénols. Dans notre étude, la grande affinité de la CAF pour le tissu BBV 800 pourrait être attribuée à une interaction entre les atomes d'azote et les groupes carboxyliques du BBV 800. Cette molécule pourrait s'adsorber sur le tissu BBV 800 par des interactions π - π et des liaisons hydrogènes entre l'azote et les fonctions oxygénées de surface de l'adsorbant. De plus des interactions électrostatiques répulsives peuvent être créées entre les anions MCP et le carbone hydrophile, ce qui expliquerait une meilleure adsorption des composés neutres à pH 7,4.

b) Cinétiques d'adsorption de l'ofloxacin et du pentachlorophénol en mélanges binaires

Dans le but d'approfondir l'étude en mélange binaire, des cinétiques ont été étudiées pour les mélanges d'OFX en présence de 5 différents co-adsorbats sur KIP 1200 et BBV 800 (PCP, BPA, DFN, CAF et CBZ) (Figure 64). Comme le DFN, l'OFX est peu adsorbé en présence de PCP et de BPA (les quantités adsorbées d'OFX sont respectivement de 0,09 et de 0,11 mmol/g sur le tissu KIP 1200 et de 0,17 et de 0,14 mmol/g sur le tissu BBV 800 (Tableau 32)). Par contre la quantité adsorbée d'OFX à l'équilibre est plus grande, en mélange avec des petites molécules, c'est le cas en présence de CAF et de CBZ (la quantité adsorbée d'OFX est respectivement de $Q_e = 0,41$ et de $0,26$ mmol/g sur le tissu KIP 1200 et de $Q_e = 0,25$ et de $0,16$ mmol/g sur le tissu BBV 800). Les valeurs des enthalpies standard d'adsorption de la CAF et la CBZ sont plus élevées que pour le DFN, le BPA et l'OFX en adsorption monocomposé. (Chapitre D 2)a)). Cela signifie que leur affinité avec le carbone est donc faible. La taille des molécules est également un paramètre clé qui contrôle le processus d'adsorption en mélange binaire. Les molécules de grande taille comme le DFN diffusent lentement dans la porosité à cause de l'effet stérique alors que les petites molécules comme le PCP et la CAF diffusent plus rapidement et plus profondément dans les pores. Cette observation a également été faite par Sotelo et al. (2014) dans leurs travaux portant sur la compétition de l'adsorption de la CAF et du DFN sur des grains de carbone activé.

Nous avons réalisé une autre étude portant sur un système binaire PCP/co-adsorbats avec les 4 co-adsorbats suivants : OFX, CBZ, CAF et MCP sur le tissu KIP 1200 (Figure 64, symboles pleins) et le BBV 800 (voir annexe 5)1), Figure 84). Le PCP est bien adsorbé en présence de toutes les molécules en mélange. Malgré une valeur de variation d'enthalpie libre d'adsorption ΔG^0 qui est faiblement négative, nous n'observons pas d'effet de désorption du PCP en présence d'une plus petite molécule ni en présence d'une plus grosse molécule. La compétition du PCP avec CAF ou MCP est clairement observée sur les cinétiques d'adsorption de ces co-adsorbats (Figure 64b) en mélange quand les durées tendent vers l'équilibre thermodynamique. Cette compétition se traduit par la désorption de ces molécules en présence de PCP. Cette désorption est en accord avec les valeurs faibles des enthalpies libres d'adsorption de CAF et MCP vis-à-vis de PCP. Notons que la CBZ, molécule relativement petite, a une faible influence sur la cinétique d'adsorption du PCP (quantité adsorbée de PCP $Q_e = 1,05$ mmol/g en présence de CBZ qui est plus faible qu'en présence d'OFX, de CAF et de MCP sur le tissu KIP 1200). La CBZ pourrait être difficile à désorber dans la mesure où les électrons π des deux cycles aromatiques et de l'hétérocycle pourraient faire des liaisons π - π avec la surface des carbones activés.

Les cinétiques d'adsorption monocomposé et en mélange binaire paraissent similaires. Des cinétiques d'adsorption qui sont les mêmes en monocomposé et en mélange ont été également observées pour l'adsorption de propanil sur des fibres de carbone activé en présence de bentazone (Ayranci et Hoda, 2004).

Les tracés des Figure 64a et Figure 64b ont été réalisés à l'aide d'une simulation des cinétiques d'adsorption par une fonction exponentielle décroissante. Les cinétiques d'adsorption du MCP et de la CAF en présence du MCP sur le tissu KIP 1200 (Figure 64b) n'ont pas été simulées dans la mesure où le rapport de la concentration à un instant t sur la concentration initiale ré-augmente avec le temps.

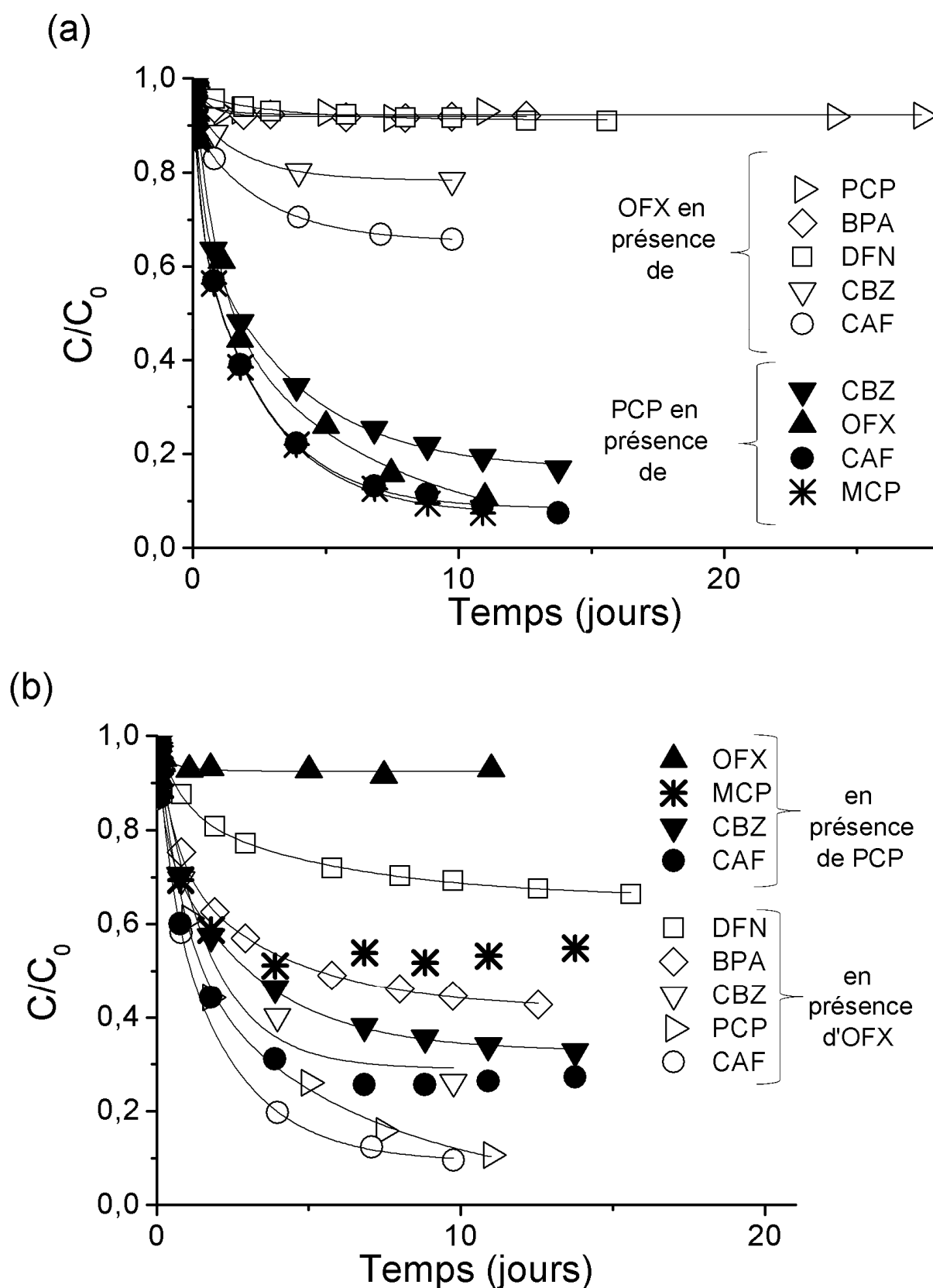


Figure 64. Cinétiques d'adsorption sur le tissu KIP 1200 de : l'OFX (symboles vides) et du PCP (symboles pleins) en mélange binaire avec différents co-adsorbats (a), et des co-adsorbats en mélange binaire avec l'OFX (symboles vides) et le PCP (symboles pleins) (b), à concentration initiale $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L et courbes simulées.

Adsorbant étudié		OFX					DFN	BPA	CBZ	CAF	PCP
Co-adsorbant		DFN	BPA	CBZ	CAF	PCP	OFX				
KIP 1200	Q_e (mmol/g)	0,11	0,11	0,26	0,41	0,09	0,40	0,75	1,02	0,95	1,21
	k_2 (g/(mmol.jour))	10,35	40,08	4,72	3,13	153,40	1,56	1,11	0,42	0,92	0,53
BBV 800	Q_e (mmol/g)	0,18	0,14	0,16	0,25	0,17	0,30	0,47	0,71	0,40	0,75
	k_2 (g/(mmol.jour))	312,10	105,40	8,86	28,48	81,22	13,47	6,75	5,08	4,83	1,63

Tableau 32. Paramètres des cinétiques d'adsorption en mélange binaire sur le tissu KIP 1200 et le tissu BBV 800 pour l'OFX

Adsorbant étudié		PCP				OFX	CBZ	CAF	MCP
Co-adsorbant		OFX	CBZ	CAF	MCP	PCP			
KIP 1200	Q_e (mmol/g)	1,21	1,05	1,17	1,20	0,09	0,88	0,94	0,07
	k_2 (g/(mmol.jour))	0,53	0,86	0,92	0,84	153,40	1,06	1,73	36,09
BBV 800	Q_e (mmol/g)	0,75	0,73	0,83	0,93	0,17	0,40	0,40	0,02
	k_2 (g/(mmol.jour))	1,63	1,87	2,74	2,10	81,22	10,43	18,01	544,30

Tableau 33. Paramètres des cinétiques d'adsorption en mélange binaire sur le tissu KIP 1200 et le tissu BBV 800 pour le PCP.

Enfin, notons des valeurs élevées de constantes de vitesses pour l'adsorption d'OFX en présence de PCP sur le tissu KIP 1200 ($k_2 = 153,40$ g/(mmol.jour), Tableau 32) et de MCP en présence de PCP sur le tissu BBV 800 ($k_2 = 544,30$ g/(mmol.jour), Tableau 33) qui sont la conséquence d'une faible adsorption de ces composés en présence de leurs co-adsorbant ($Q_e = 0,09$ mmol/g pour l'adsorption d'OFX en présence de PCP sur le tissu KIP 1200 et $Q_e = 0,02$ mmol/g pour l'adsorption de MCP en présence de PCP sur le tissu BBV 800. Les valeurs élevées de k_2 pour l'adsorption d'OFX en présence de DFN sur le tissu BBV 800 ($k_2 = 312$ g/(mmol.jour), Tableau 32) pourraient venir du fait que les deux molécules s'adsorbent sur le même type de sites (les mésopores) ce qui a pour effet de ralentir l'adsorption.

2) Mélange à neuf composés

L'étude des cinétiques d'adsorption en mélange 9 composés a été réalisée sur le tissu KIP 1200 (Figure 65a), le tissu BBV 800 (Figure 65b) et le feutre CSV 4 (Figure 65c) dans le but de déterminer les vitesses pour atteindre l'équilibre d'adsorption et les quantités adsorbées ainsi que d'étudier un mélange plus complexe et de voir si les conclusions tirées à partir des mélanges binaires restent valables pour ces mélanges plus complexes. Ces expériences peuvent être comparées aux expériences en monocomposé et en mélanges binaires dans la mesure où la concentration totale a été fixée à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L et correspond également à la demi-saturation des adsorbants.

Les quantités adsorbées pour les cinétiques d'adsorption du MCP, de l'IBP et du DFN sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4 et du MCP, de la CAF et de l'IBP sur le tissu BBV 800 en mélange complexe sont moins importantes que pour les cinétiques d'adsorption monocomposé (Figure 65, Tableau 42 en annexe 53)). Les quantités adsorbées en mélange sont multipliées par 9 (Tableau 42 en annexe) pour pouvoir les comparer aux quantités adsorbées en monocomposé qui ont une concentration initiale 9 fois supérieure à celle des mélanges en un seul composé.

Les sites d'adsorption sont occupés par d'autres molécules, principalement par le PCP, le BPA et le BZT sur les tissus KIP 1200 et BBV 800. Pour le feutre CSV 4, les quantités adsorbées sont plus importantes en mélange 9 composés que dans le cas des cinétiques d'adsorption monocomposé, ce qui pourrait mettre en évidence la présence de différents sites d'adsorption pour cet adsorbant. Pour le BPA, il a été montré que la diffusion en cinétique monocomposé est très rapide aux premiers instants (voir le Chapitre C 1)c) Figure 29) ce qui pourrait expliquer l'occupation rapide de certains pores et donc une quantité adsorbée moins importante de co-adsorbats.

Nous avons montré précédemment dans ce chapitre que la quantité co-adsorbée de DFN était diminuée en système binaire, en présence d'OFX, de BPA et de CBZ. En mélange de 9 composés, il semble que la CBZ ne rentre pas en compétition avec le DFN. En effet, la cinétique d'adsorption de la CBZ n'est impactée par le mélange ni en termes de vitesse d'adsorption ni en quantité adsorbée (Tableau 43 en annexe 54)). Cette absence de compétition pourrait résulter d'un équilibre entre les sites d'adsorption non occupés par la CBZ et les sites d'adsorption cédés à la CBZ par d'autres molécules. Il serait aussi possible que la CBZ puisse diffuser rapidement dans le réseau poreux et s'adsorbe vite ce qui l'empêcherait d'être remplacée par d'autres molécules.

Un palier est très vite atteint sur la courbe de la quantité adsorbée en fonction du temps (5 à 15 jours) pour les cinétiques de BZT et le MCP sur le tissu KIP 1200 (Figure 65a), le tissu BBV 800 (Figure 65b) et le feutre CSV 4 (Figure 65c). Les enthalpies libres d'adsorption de ces deux molécules sont positives (Chapitre D 2)a)i)) ce qui montre que leurs affinités pour le carbone sont plus faibles que celle des autres molécules. Cette faible affinité mène à la compétition pour certains sites d'adsorption pour des durées proches de l'équilibre. Le processus de limitation de l'adsorption pourrait venir de la préférence pour certaines molécules (autres que le BZT et le MCP) à interagir avec le carbone ce qui casserait les liaisons hydrogènes entre la surface du carbone et le BZT ou le MCP (faible valeur de $\Delta H^0 > 0$ et importante valeur de $\Delta S^0 > 0$ qui mène à une valeur de ΔG^0 négative). Lorsque les molécules dont les valeurs de l'enthalpie libre standard d'adsorption sont fortement négatives entrent dans la porosité, le BZT et le MCP pourraient alors être désorbés et sortir de la porosité sans la possibilité d'être réadsorbés.

Une étude thermodynamique de l'adsorption semble nécessaire pour comprendre les effets de la compétition pour la cinétique d'adsorption plus longue qu'un jour. Au contraire, l'adsorption à faible durée (< 1 jour) semble être contrôlée par un processus de diffusion.

Les tracés des cinétiques d'adsorption des Figure 65a, b et c ont été réalisés à l'aide d'une simulation des cinétiques d'adsorption. Les variations des points de mesures de l'IBP sur le tissu BBV 800 semblent provenir de l'incertitude importante liée à la méthode d'analyse spécifique pour cette molécule (Chapitre B 4)).

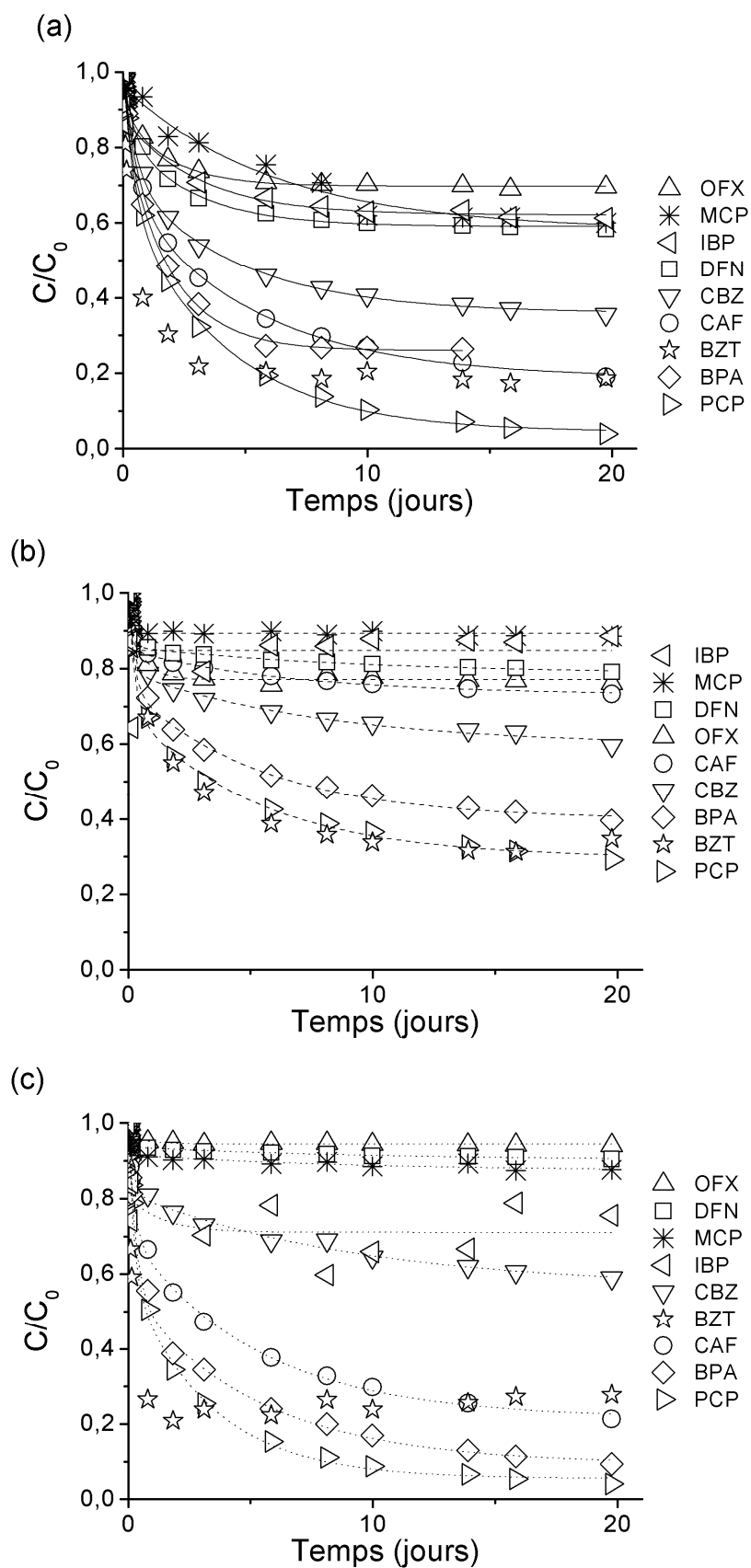


Figure 65. Cinétiques d'adsorption pour chaque molécule en mélange 9 composés à concentration initiale totale $C_0 = 10^{-4}$ mol/L ($C_0 \approx 1,11 \times 10^{-5}$ mol/L par composé) pour le tissu KIP 1200 (a), le tissu BBV 800 (b) et le feutre CSV 4 (c).

Les durées pour lesquelles 95% de la quantité maximale a été adsorbée permettent de comparer les cinétiques d'adsorption monocomposé avec celles étudiées en mélanges (Figure 66). Ces données permettent de comparer la vitesse de diffusion dans l'adsorbant, mais également de donner une mesure quantitative du temps pour lequel l'équilibre d'adsorption est atteint.

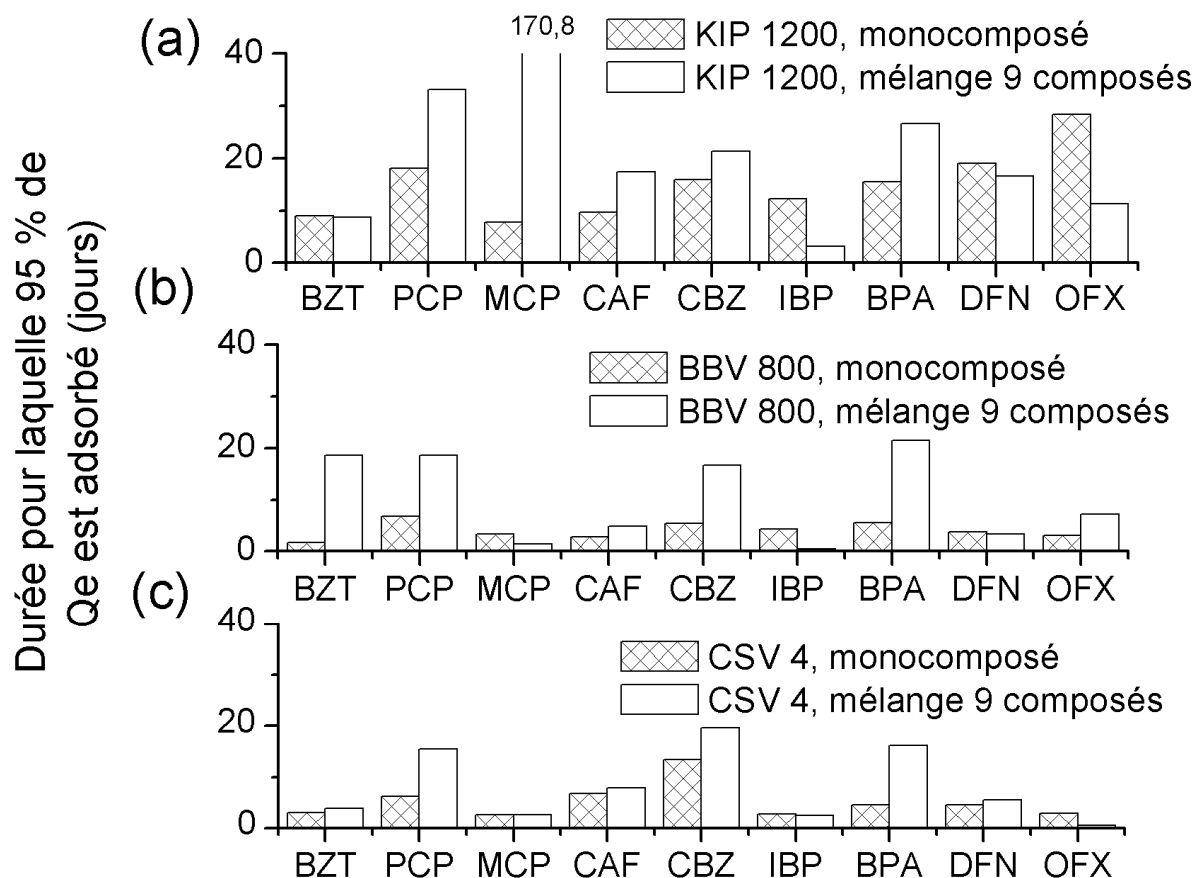


Figure 66. Durée pour atteindre 95% de la quantité adsorbée maximale en monocomposé et en mélange 9 composés pour le tissu KIP 1200 (a), le tissu BBV 800 (b) et le feutre CSV 4 (c).

La Figure 66 montre que la durée pour atteindre 95 % de l'adsorption à l'équilibre est généralement plus faible pour le tissu BBV 800 et le feutre CSV 4 que pour le tissu KIP 1200 pour l'ensemble des molécules. L'augmentation de la vitesse de diffusion peut s'expliquer dans le cas du BBV 800 par les mésopores présents à l'intérieur du tissu qui permettent une diffusion plus rapide des molécules vers les micropores.

On remarque également que la diffusion est la plus rapide dans le tissu KIP 1200, le tissu BBV 800 et le feutre CSV 4 dans le cas de l'adsorption monocomposé par rapport aux mélanges 9 composés dans les mêmes supports. La quantité adsorbée des composés en mélange par rapport aux composés seuls est similaire (Figure 67, Tableau 42 en annexe 53)). Cela confirme une étape de désorption et un réarrangement des molécules à l'intérieur de la porosité à faible durée (non visible sur Figure 65 à cause des quantités adsorbées importantes aux très faibles temps) décrit dans ce Chapitre E 1a).

La Figure 67 montre la quantité adsorbée en monocomposé ainsi que la somme des quantités adsorbées en mélange.

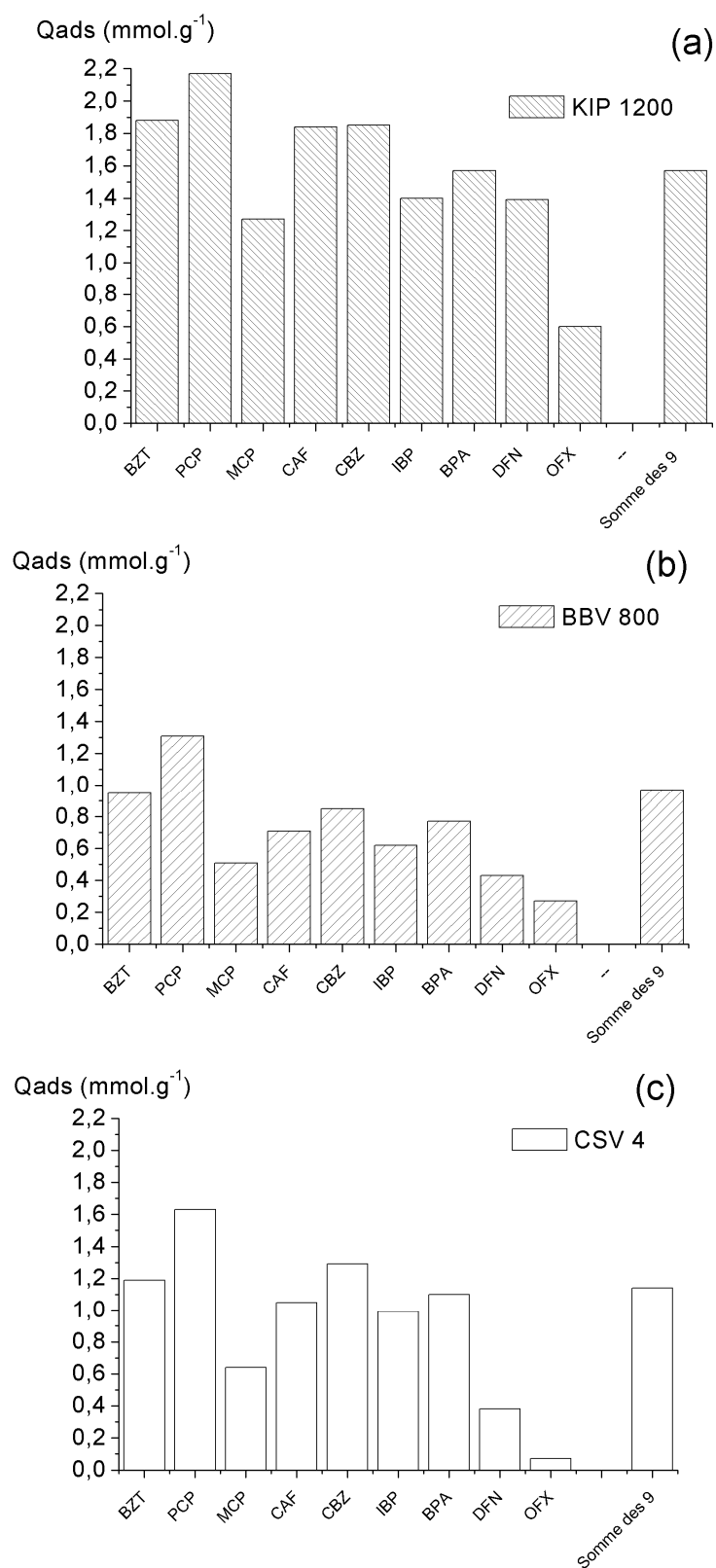


Figure 67. Quantité adsorbée maximale en monocomposé et en mélange 9 composés pour le tissu KIP 1200 (a), le tissu BBV 800 (b) et le feutre CSV 4 (c).

On observe que les cinétiques d'adsorption du PCP, du MCP, de la CAF, de la CBZ et du BPA sont plus lentes en mélange des 9 composés qu'en adsorption monocomposé sur le tissu KIP 1200. Pour le tissu BBV 800, une remarque identique peut être faite pour le MCP et l'IBP. Pour le feutre CSV 4, c'est

la cinétique de l'OFX qui est plus lente en mélange 9 composés qu'en adsorption monocomposé. Les sites d'adsorption pourraient alors être occupés par d'autres molécules qui ralentissent leur adsorption. Ces molécules pourraient être du BZT, du PCP et du BPA pour l'adsorption sur le tissu KIP 1200 et sur le tissu BBV 800 et du BZT, du PCP, du BPA et de la CAF pour l'adsorption sur le tissu BBV 800 pour lesquelles les quantités adsorbées sont plus grandes en mélange 9 composés qu'en monocomposé.

Pour l'adsorption en mélange 9 composés, la quantité adsorbée décroît globalement de manière plus ou moins linéaire lorsque le volume des molécules augmente (Figure 68). La corrélation linéaire est meilleure pour le tissu KIP 1200 ($R^2 = 0,61$) que pour le feutre CSV 4 ($R^2 = 0,40$) et que pour tissu BBV 800 ($R^2 = 0,29$). La quantité adsorbée maximale est donc plus dépendante de la taille des molécules pour le tissu KIP 1200 que pour les autres adsorbants. Cela pourrait s'expliquer par un effet de tamis moléculaire dû à l'ultramicroporosité du tissu KIP 1200. De plus, la diminution de la dépendance de la quantité adsorbée avec le volume est en partie due à une grande quantité adsorbée par le BPA qui peut être expliquée par son hydrophobicité importante (Chapitre B 1)), une diffusion rapide aux temps courts (Chapitre 1c)) ainsi que des interactions de Van der Waals avec le carbone plus fortes que celles des autres molécules (Chapitre D 3)). La corrélation linéaire est aussi diminuée par la forte adsorption du PCP. Ainsi, sans le BPA et le PCP, la quantité adsorbée sur KIP 1200 décroît globalement de manière linéaire lorsque le volume des molécules augmente avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,89$.

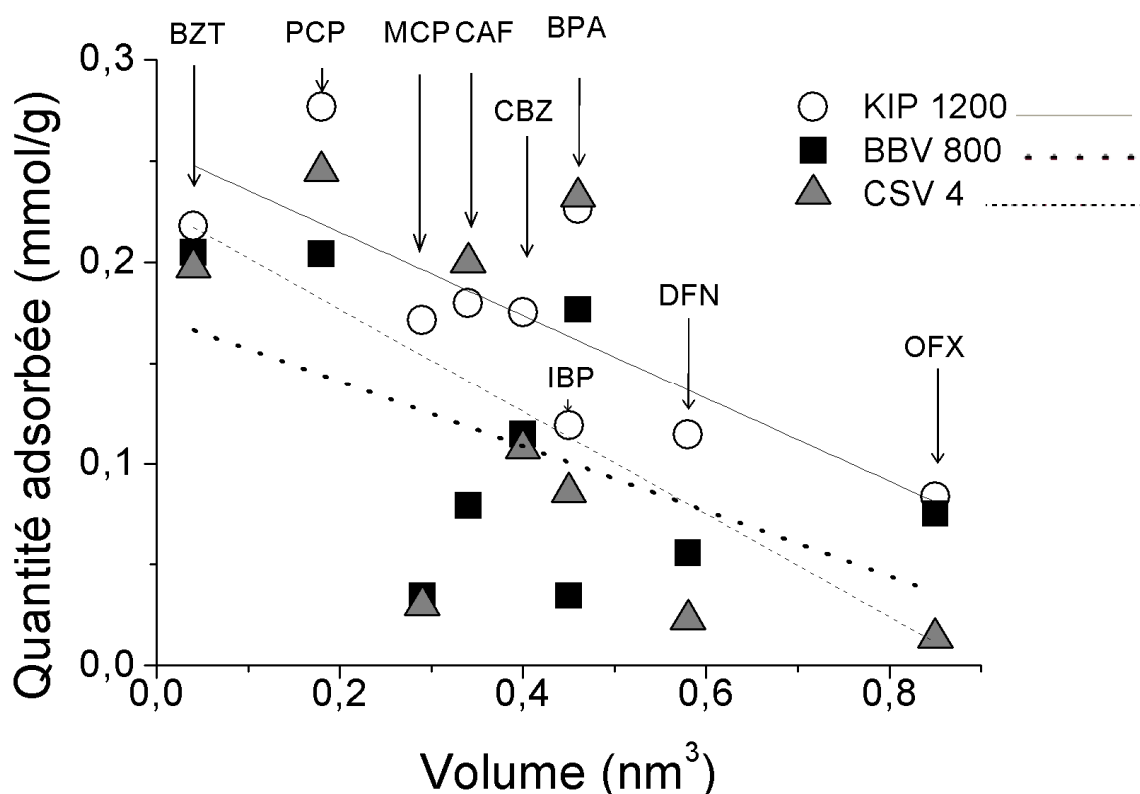


Figure 68. Quantité adsorbée d'adsorbat en fonction du volume des molécules en mélange 9 composés sur le tissu KIP 1200 (cercle), le tissu BBV 800 (carré) et le feutre CSV 4 (triangle) et leur corrélation linéaire.

3) Calculs des volumes occupés par les molécules suite aux adsorptions en monocomposé et en mélanges

Les volumes occupés par les molécules à l'intérieur des pores ont été calculés pour les cinétiques d'adsorption en monocomposé, en mélanges binaires et pour les mélanges 9 composés dans le but de déterminer dans quelle porosité les molécules s'adsorbent ainsi que de détecter des effets compétitifs éventuels. Les volumes occupés par les molécules à l'intérieur des pores ont été obtenus en calculant le produit du volume de chaque molécule (Chapitre B 6)) par la quantité adsorbée pour chaque adsorbant. Pour les mélanges de molécules, les quantités adsorbées ont été obtenues par la somme des quantités adsorbées mesurées pour chaque molécule du mélange. Les volumes occupés ont alors été comparés aux volumes poreux et ultramicroporeux de chaque adsorbant (Figure 69).

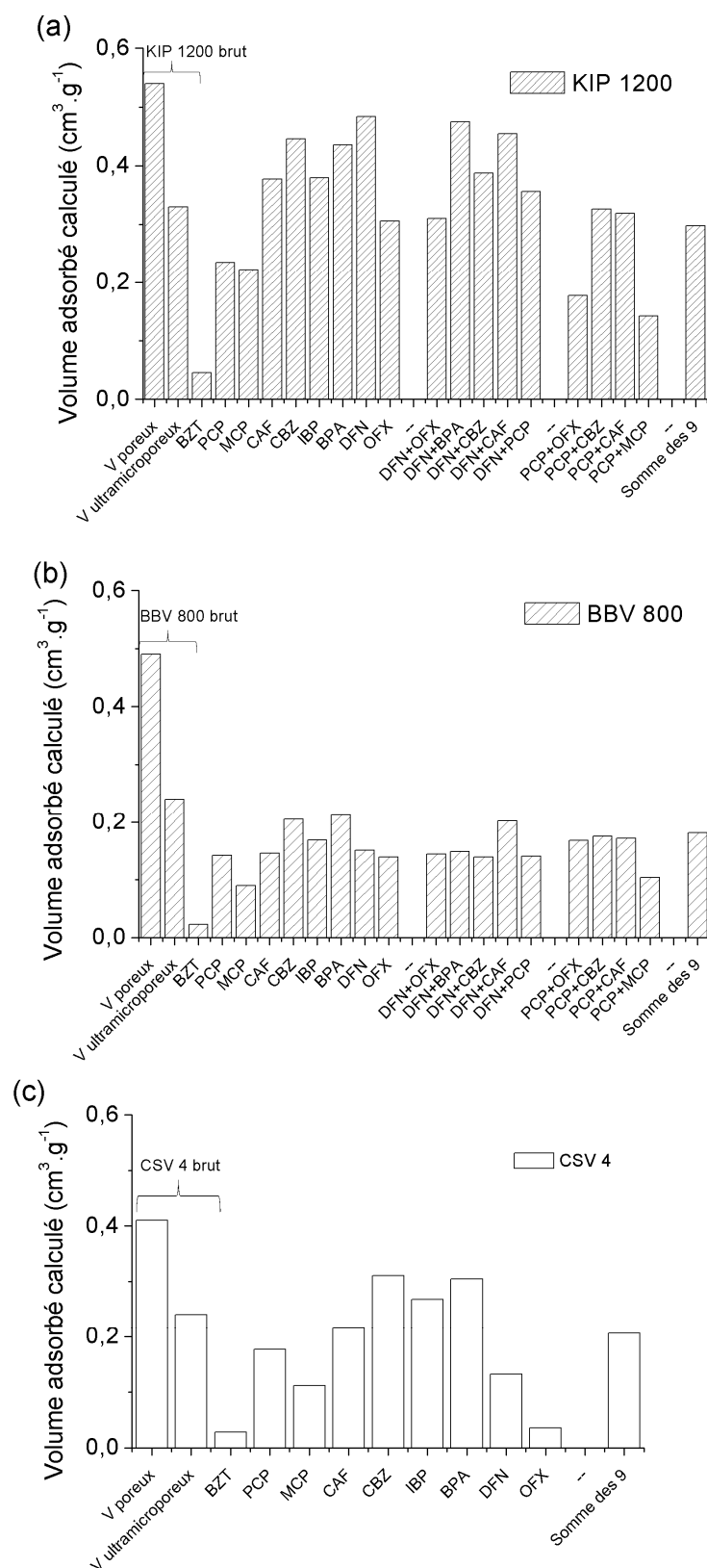


Figure 69. Volume poreux (V poreux) et ultramicroporeux (V ultramicroporeux) comparés aux volumes adsorbés calculés pour les cinétiques monocomposé, en mélanges binaires et en mélanges de 9 composés sur les tissu KIP 1200 (a), BBV 800 (b) et le feutre CSV 4 (c).

Le calcul des volumes adsorbés pour les cinétiques d'adsorption monocomposé révèle que les plus grands volumes occupés correspondent à l'adsorption du DFN, de la CBZ et du BPA sur le tissu KIP 1200 et du BPA, de la CBZ et de l'IBP pour le tissu BBV 800 et le feutre CSV 4. Certains volumes adsorbés sont supérieurs aux volumes ultramicro poreux (CAF, CBZ, IBP, BPA et DFN pour le tissu KIP 1200 et CBZ, IBP et BPA pour le feutre CSV 4). Cela signifie que les ultramicro pores s'ils sont remplis, ne sont pas suffisants en nombre. Les supermicro pores sont alors aussi utilisés pour l'adsorption de ces molécules dans ces adsorbants. Pour le tissu BBV 800, les volumes adsorbés sont tous inférieurs au volume ultramicro poreux ($0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$). L'adsorption pourrait donc se faire soit majoritairement dans l'ultramicro porosité, soit dans toute la porosité de l'adsorbant ce qui rend une partie de l'ultramicro porosité vide après l'adsorption. Ce phénomène pourrait être dû à la formation de clusters d'eau autour des fonctions de surfaces du tissu BBV 800 qui empêcherait une adsorption importante à l'intérieur des très petits pores. En effet, Yao et al. (2014) ont montré que les sites hydrophiles de la micro porosité d'un carbone activé préparé à partir de bitume servent de sites de nucléation pour des clusters d'eau. Ces clusters d'eau peuvent limiter l'adsorption d'après Pendleton et al. (1997) qui ont montré que le 2-Methylisoborneol s'adsorbe en plus grande quantité sur des carbones activés hydrophobes que des carbones activés hydrophiles.

Les volumes adsorbés calculés pour les mélanges binaires (par exemple $V_{\text{adsorbé},1+2}$) sont proches des volumes adsorbés calculés pour les adsorptions monocomposé (addition des deux volumes adsorbés des molécules en monocomposé V_1 et V_2 divisé par deux : $\frac{V_{\text{adsorbé},1} + V_{\text{adsorbé},2}}{2}$) excepté pour les mélanges PCP+MCP pour le tissu KIP 1200 et le tissu BBV 800 et pour le mélange PCP+OFX pour le tissu KIP 1200. Les volumes adsorbés en mélange sont donc généralement similaires à l'adsorption monocomposé ce qui semble montrer que les sites d'adsorption en mélange binaires sont les mêmes que ceux pour les adsorptions des composés seuls. L'arrangement des molécules en monocomposé serait donc aussi compact dans les pores qu'en mélange, montrant ainsi que les adsorbants permettent un arrangement de deux molécules de différentes tailles et de différentes propriétés physico-chimiques permettant de saturer l'ultramicro porosité. Ainsi, comme en mélange binaire, la compétition des sites d'adsorption à demi-saturation (à $C_0 = 10^{-4} \text{ mol/L}$) n'engendre pas une diminution de la quantité adsorbée totale contrairement à ce qui a été observé par Sotelo et al. (2012) à saturation où la quantité adsorbée peut être diminuée de 30 % en mélange binaire.

Ces conclusions sont extrapolables pour les mélanges neuf composés dans la mesure où les volumes adsorbés en mélange neuf composés sont similaires aux volumes adsorbés en monocomposé (addition des neuf volumes adsorbés des molécules en monocomposé divisé par neuf : $\frac{\sum_{i=1}^{i=9} V_i}{9}$) : les sites d'adsorption en mélange neuf composés sont les mêmes que ceux des mélanges binaires et des monocomposé et l'arrangement des molécules est aussi compact en mélange neuf composés qu'en mélanges binaires et monocomposé.

Le volume moins important du système binaire PCP+OFX sur le tissu KIP 1200 pourrait s'expliquer par une complexation du zwitterion OFX avec l'anion PCP diminuant l'accès du complexe à la porosité et qui rendrait moins dense la couche de molécules adsorbées. Shih et Chen (2010) ont par exemple montré la formation de complexes entre l'anion PCP et un cation Cu^{2+} en étudiant la dégradation du PCP dans différents sols. Boyd et al. (1988) ont montré que le PCP s'adsorbe en quantité importante sur des argiles greffées de cations grâce à des interactions favorables avec ces cations (le triméthylphenylammonium, dioctodecyldiméthylammonium etc.).

La diminution de la quantité adsorbée en mélange binaire par rapport aux quantités adsorbées en monocomposé engendrée par la complexation de molécules de charges opposées a été avancée par Zhang et al. (2005). Ils ont suggéré que la diminution de l'adsorption sur des carbones activés commerciaux d'un mélange de phénol (sous forme anionique) et d'aniline (sous forme cationique) en mélange binaire provient de l'augmentation de la taille du phénol lié à l'aniline par rapport aux molécules seules qui les empêche d'accéder à une certaine porosité du matériau.

Pour le système PCP+MCP sur le tissu KIP 1200 et le tissu BBV 800, le volume adsorbé est moins important que la moyenne des volumes du PCP et du MCP en monocomposé. La valeur de l'enthalpie libre standard d'adsorption du MCP est plus élevée que pour les autres molécules en adsorption monocomposé. Le MCP pourrait donc se désorber (non visible sur les cinétiques d'adsorption si la quantité qui s'adsorbe est supérieure à la quantité qui se désorbe), ce qui laisserait des sites d'adsorption au PCP dont la valeur d'enthalpie standard d'adsorption est inférieure à la valeur du MCP. Lors de la désorption du MCP, des pores de taille supérieure aux ultramicropores pourraient se remplir plus vite ce qui entraînerait un blocage d'une partie de la porosité, limitant ainsi l'adsorption. Une complexation par interaction π -anions rendant une partie de la porosité non accessible pourrait être également envisageable.

4) Conclusion

L'étude des cinétiques d'adsorption en mélange binaire à une concentration totale $C_0 = 10^{-4}$ mol/L a montré que l'adsorption est contrôlée par un processus thermodynamique après 5 jours ou plus. Les molécules pour lesquelles l'enthalpie isostérique libre d'adsorption est faible (en valeur absolue) en système monocomposé (CAF, MCP et BZT) se désorbent de leurs sites d'adsorption dans les systèmes bicomposés. Elles sont remplacées par les molécules pour lesquelles les variations d'enthalpies libres d'adsorption ΔG^0 sont négatives et avec lesquelles elles sont en compétition.

Nous avons également observé une dépendance de la quantité adsorbée avec le volume des molécules. Plus le volume augmente, moins la quantité adsorbée est importante. Cet effet qui est plus marqué pour le tissu microporeux KIP 1200 que pour le tissu micro/mésoporeux BBV 800, révèle la sélectivité du KIP 1200 du fait de pores plus étroits.

Pour les mélanges 9 composés, la désorption de molécules pour lesquelles les variations d'enthalpies libres d'adsorption ΔG^0 sont faibles en valeur absolue (MCP et BZT) a été confirmée. Ces molécules semblent avoir une plus faible interaction avec l'adsorbant que les molécules pour lesquelles les variations d'enthalpies libres d'adsorption ΔG^0 sont plus négatives. La comparaison des cinétiques d'adsorption en mélange 9 composés avec les cinétiques d'adsorption en monocomposé a montré que les molécules s'adsorbent plus lentement en mélange pour le tissu KIP 1200 et plus rapidement pour le tissu BBV 800 et le feutre CSV 4.

Pour tous les mélanges (à part pour les mélanges binaires PCP+MCP et PCP+OFX pour le tissu KIP 1200 et PCP+MCP pour le tissu BBV 800), les volumes adsorbés calculés (par addition des volumes adsorbés des molécules en monocomposé divisé par deux pour les mélanges binaires et par neuf pour les mélanges 9 composés) et les quantités adsorbées sont très proches de ceux calculés et mesurés pour les adsorptions monocomposé. Ainsi, en supposant que le nombre de molécules en

monocomposé et en mélange soit le même par rapport au nombre de sites d'adsorption, la quantité adsorbée des molécules en mélange n'a pas été diminuée par une compétition et atteint des niveaux similaires à ceux des cinétiques monocomposé. Les sites d'adsorption sont donc assez nombreux à demi-saturation (i.e. $C_0 = 10^{-4}$ mol/L) pour que les molécules du mélange s'adsorbent sans se concurrencer de manière importante.

Enfin, le comportement particulier du PCP permet de mettre en évidence des interactions avec les autres molécules menant à de l'adsorption multi couches ou l'adsorption de complexes PCP avec une autre molécule.

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse étaient de comprendre les mécanismes d'adsorption de micropolluants sur des tissus de carbones activés, de comprendre l'effet de la solvation sur l'adsorption et également d'étudier d'éventuels effets compétitifs entre molécules dans un mélange.

L'adsorption de neuf micropolluants (PCP, BZT, CAF, MCP, CBZ, IBP, BPA, DFN et OFX) a été étudiée sur deux adsorbants microporeux (le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4) contenant peu de fonctions de surface et légèrement chargés positivement à pH de travail 7,4 ainsi qu'un tissu mésoporeux (le BBV 800) qui a des fonctions de surfaces oxygénées et est globalement neutre à pH 7,4.

Nous avons vu dans le chapitre consacré à l'adsorption monocomposé que le temps pour atteindre l'équilibre dépend du volume des molécules, mais également de l'affinité avec l'adsorbant. Les taux de recouvrement des molécules dépendent du volume microporeux et de la surface spécifique de l'adsorbant. La quantité adsorbée est donc la plus importante pour le KIP 1200 puis pour le feutre CSV 4. Inversement la vitesse de diffusion est lente pour les adsorbants qui ont des volumes microporeux importants. Le tissu mésoporeux BBV 800 par exemple offre des pores plus larges qui permettent un accès plus rapide à la porosité ce qui accélère la cinétique d'adsorption et diminue le temps pour atteindre l'équilibre.

Une étude d'adsorption-désorption de N_2 et de CO_2 sur des tissus KIP 1200 chargés en PCP, BZT, CAF et OFX a permis de mieux localiser le lieu de l'adsorption dans la porosité. Il semblerait que les molécules s'adsorbent prioritairement dans les ultramicropores (pores les plus énergétiques) puis bouchent entièrement la supermicroporosité (sauf pour l'OFX) laissant une partie de l'ultramicroporosité non accessible. Il a été montré également par cette méthode et par des mesures thermiques que l'eau est fortement liée aux micropolluants adsorbés dans la porosité.

L'étude thermodynamique a permis de mettre en évidence un phénomène d'adsorption physique et spontané. Il existe au moins deux types de sites d'adsorption pour les adsorbants.

La corrélation linéaire de ΔG^0 de l'adsorption des molécules et de l'énergie de Van der Waals entre adsorbat et adsorbant simulée par CosmoTherm ainsi que de ΔG^0 de l'adsorption et de la polarisabilité des molécules a montré que l'adsorption se fait principalement par les forces inductives et dispersives. Cependant l'étude thermodynamique par méthode de Van't Hoff couplée aux mesures de calorimétrie d'adsorption sur le PCP, le BZT, la CAF et l'OFX a montré l'importance du paramètre ΔS^0 lors de l'adsorption et des effets de solvation qui gouvernent l'adsorption. L'étude des paramètres thermodynamiques contrôlant l'adsorption a été approfondie par la mesure de la variation de capacité thermique d'adsorption par calorimétrie différentielle.

Une étude thermomécanique a été menée dans le but de comprendre les phénomènes endothermiques de l'adsorption de l'OFX, du BPA et du DFN à forte concentration. Il a été trouvé que l'adsorption est meilleure à forte température pour les grosses molécules dans la mesure où le nombre de conformères qui ont une moins bonne affinité avec l'eau augmente avec la température, ce qui favorise l'adsorption de ces molécules avec l'augmentation de la température.

Dans une dernière partie consacrée à l'étude des cinétiques d'adsorption en mélange, des phénomènes de compétition ont été mis en évidence et ont montré que l'adsorption est contrôlée par un processus thermodynamique au bout de quelques jours. Certaines molécules pour lesquelles les valeurs d'enthalpies standard d'adsorption ΔG^0 sont les moins négatives ou positives (MCP et BZT) se désorbent et laissent la place aux molécules pour lesquelles les valeurs mesurées d'enthalpies standard d'adsorption sont les plus négatives. La quantité adsorbée dépend principalement du volume et n'est cependant pas diminuée par la présence de co-adsorbats.

Le PCP présente un comportement particulier pour l'adsorption. Il semble qu'il s'adsorbe préférentiellement perpendiculairement à la surface par interactions π -anions avec l'adsorbant. En mélange il peut interagir avec les co-adsorbats, réduisant ainsi la quantité adsorbée.

Enfin, ces travaux ont permis de répondre à certaines problématiques posées par le projet PARME visant à développer un procédé d'adsorption/désorption de tissus de carbones activés à l'aide d'une polarisation électrochimique.

- L'adsorption de micropolluant est gouvernée principalement par des phénomènes entropiques. Comme il ne semble pas possible d'influer sur cette grandeur, la variation d'enthalpie d'adsorption est le paramètre à faire varier pour contrôler l'adsorption.
- Les premiers sites d'adsorption (pour une quantité adsorbée $Q_e \approx 10^{-9}$ à 10^{-7} mmol/g) sont très énergétiques (plusieurs dizaines de kJ) ce qui pourrait rendre la désorption difficile sur le tissu KIP 1200.
- L'adsorption aux faibles concentrations (pour une quantité adsorbée $Q_e \approx 10^{-4}$ mmol/g) se fait indifféremment dans les ultra et les supermicropores, l'influence des volumes ultra et microporeux ne serait donc pas primordiale pour l'adsorption aux faibles concentrations. A plus fortes concentrations (pour une quantité adsorbée $Q_e \approx 10^{-3}$ mmol/g), les micropolluants s'adsorbent principalement dans les supermicropores, l'utilisation du CSV 4 qui possède un plus petit volume ultramicroporeux que le tissu KIP 1200 permet une accélération de l'adsorption au détriment de la quantité adsorbée.
- Il a été mis en évidence que la mésoporosité du tissu BBV 800 accélère la diffusion (donc la vitesse d'adsorption et de désorption) des micropolluants à l'intérieur du matériau, ce qui le désigne comme candidat idéal pour des applications d'adsorption et de régénération par polarisation électrochimique. Il pourrait cependant être plus sensible aux compétitions avec les matières organiques naturelles du fait de sa mésoporosité qui le rend moins sélectif.
- La compétition de molécule ne réduit pas la quantité adsorbée sur le tissu KIP 1200 ni sur le tissu BBV 800. La quantité adsorbée moyenne en mélange semble être la même que pour l'adsorption de composés seuls (sauf pour le PCP). Certaines molécules peuvent cependant se désorber (BZT et MCP), en présence de coadsorbats, ces molécules sont identifiables par une faible valeur d'enthalpie libre d'adsorption.

- A saturation, la quantité de micropolluant adsorbée est optimale à plus haute température pour les grosses molécules. Ces molécules possèdent un plus grand nombre de conformères présentant une moins bonne affinité avec l'eau à plus haute température.

Pour conclure, les travaux présentés dans cette thèse permettent d'optimiser et de mieux comprendre l'adsorption de micropolluants sur des tissus de carbones activés. Les études de calorimétrie d'adsorption, bien que longues, pourraient être réalisées sur un tissu principalement mésoporeux. L'étude d'un mélange de molécules pourrait également être intéressante pour mettre en évidence des effets compétitifs ou synergiques à très faibles concentrations.

L'utilisation du logiciel CosmoTherm pourrait être élargie en modélisant le carbone activé par des pores en fentes plutôt que par des feuillets de graphène. La modélisation des interactions pourrait être améliorée par la simulation d'un mélange de feuillets de carbone présentant différentes quantités de fonctions de surface.

Les travaux réalisés sur les processus de solvation mériteraient d'être poursuivis pour mieux comprendre les phénomènes d'adsorption en général. Cette étude pourrait être réalisée en mesurant différentes variations d'enthalpies d'adsorption en fonction de la température par calorimétrie d'adsorption pour obtenir directement la variation de capacité thermique d'adsorption. Ces résultats pourraient aider à la fabrication de nouveaux carbones activés et améliorer l'élimination de micropolluants dans les eaux.

Enfin, il serait intéressant de régénérer différents carbones activés mésoporeux présentant différentes quantités de fonctions de surfaces oxygénés et de déterminer les propriétés optimales de désorption. D'autres adsorbants comme les résines macroporeuses magnétiques, périodiquement utilisées pour l'élimination de micropolluants, pourraient également être testées et comparées aux performances des tissus de carbones activés.

Annexes

1) Chapitre A : étude bibliographie

LISTES DES SUBSTANCES TOXIQUES REGLEMENTEES DANS L'EAU

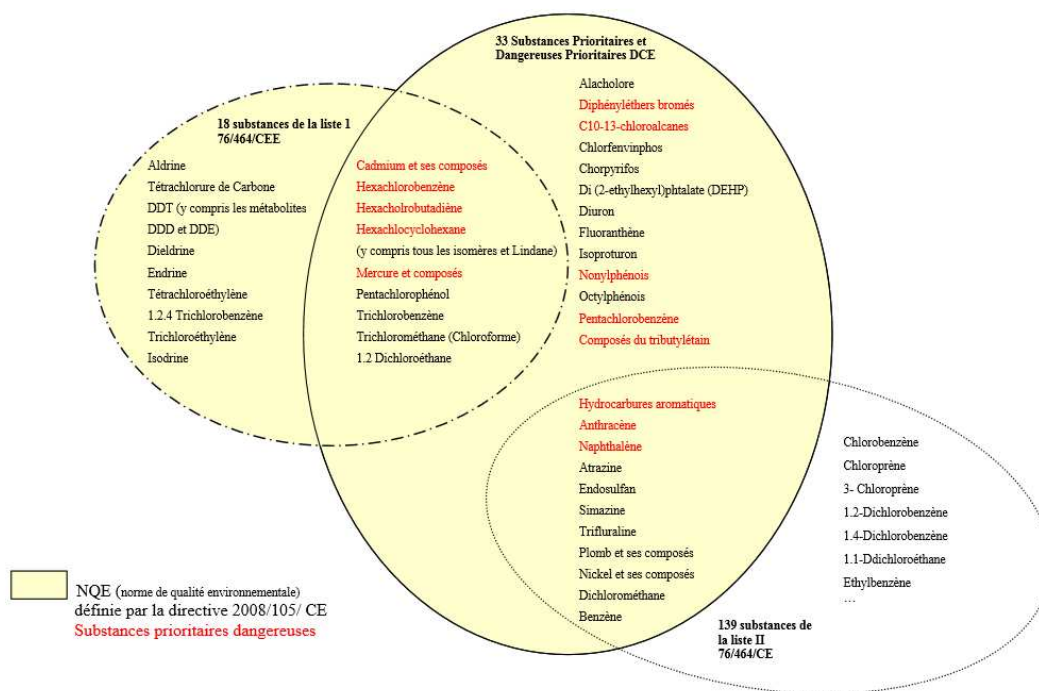


Figure 70. Schéma récapitulatif des directives pour réglementer les substances toxiques dans l'eau. (participation.lacub.fr/IMG/pdf/eau_assainissement_010910/5.Diagnostic/eau_assainissement_010910_30_sante_substances_dangereuse.pdf)

2) Chapitre B : matériel et méthodes

a) Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77K des adsorbants bruts

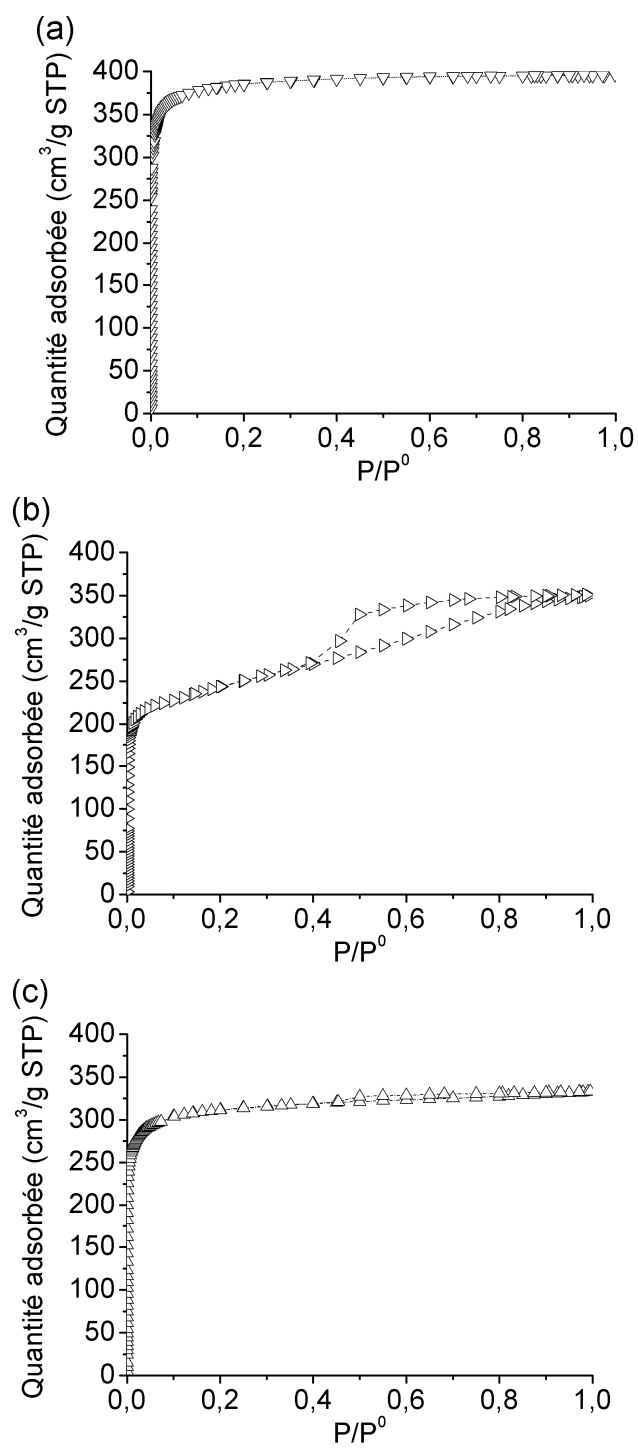


Figure 71. Isothermes d'adsorption-désorption par adsorption de N₂ à 77K (Echantillons 206, 230 et 272) pour le tissu KIP 1200 (a), le tissu BBV 800 (b) et le feutre CSV 4 (c).

b) Pics d'énergie et de concentration après adsorption par calorimétrie et spectrométrie

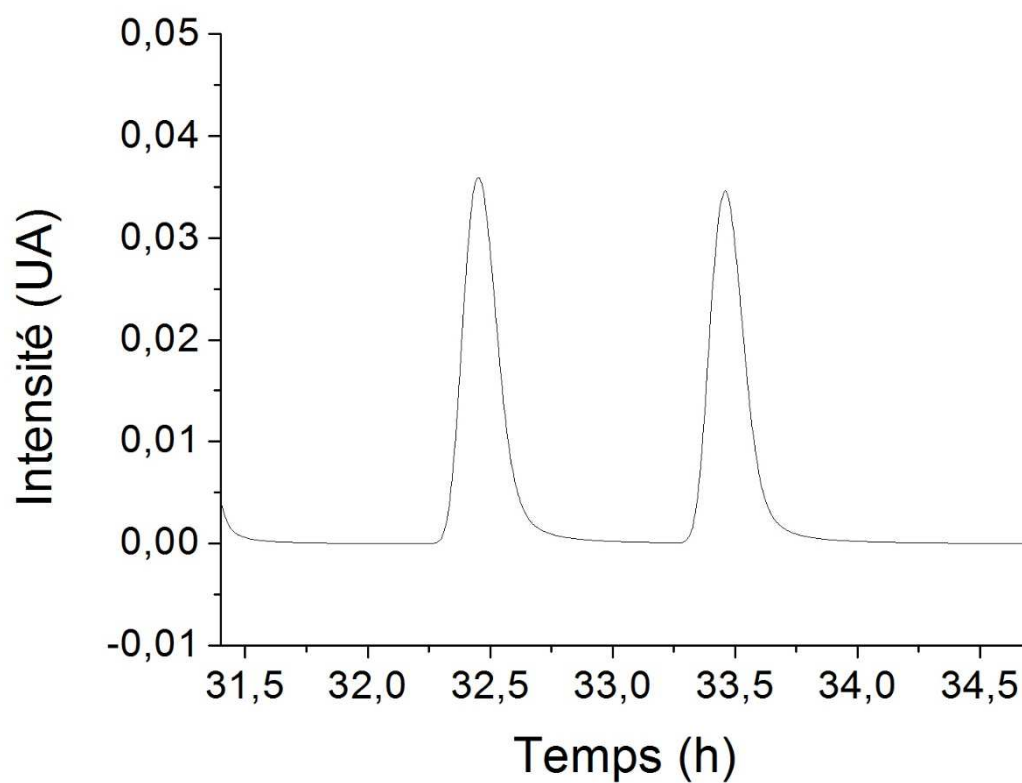


Figure 72. Signal de calorimétrie d'adsorption de deux injections séparées d'environ 1 heure de 500 μ L d'OFX de $C_0=100$ ppm sur le tissu KIP 1200.

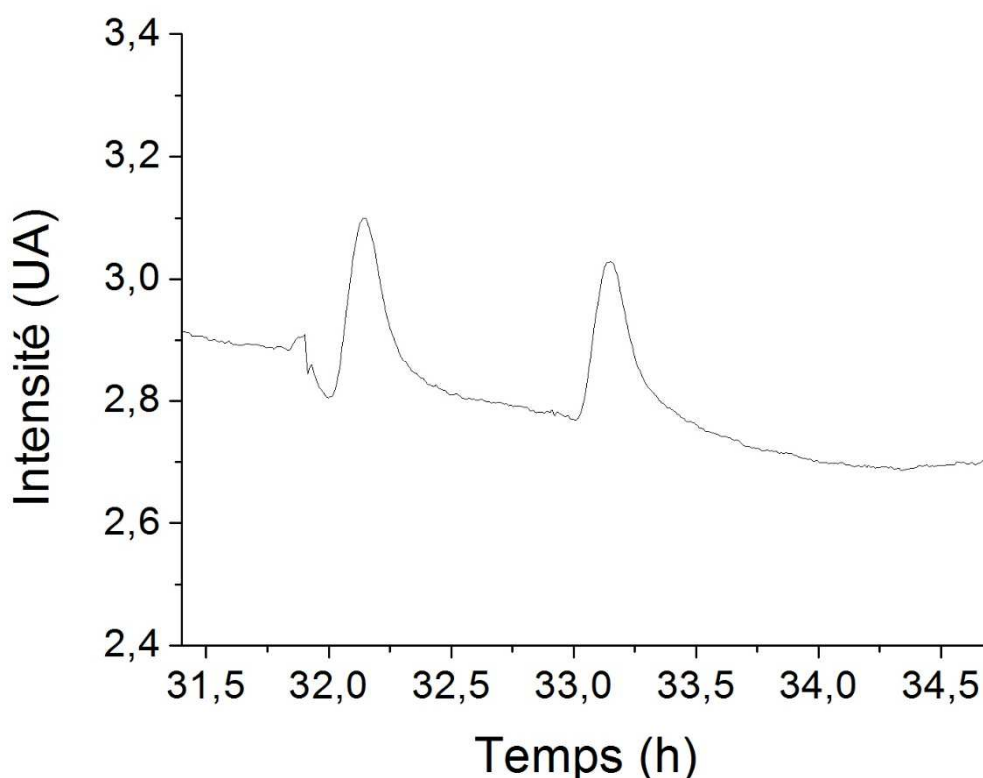


Figure 73. Signal du spectromètre UV après adsorption de deux injections séparées d'environ 1 heure de 500 μ L d'OFX de $C_0=100$ ppm sur le tissu KIP 1200.

3) Chapitre C : adsorption monocomposés

1) Incertitude sur les cinétiques d'adsorption à 10^{-4} mol/L

Pour les cinétiques à $C_0 = 10^{-4}$ mol/L l'incertitude absolue sur la mesure de C_t/C_0 a été calculée par propagation des incertitudes, pour laquelle l'incertitude absolue pour une fonction qui dépend de plusieurs variables $f(x_1, x_2, x_3, \dots)$ se calcule comme suit :

$$\text{Equation (34) :} \quad \Delta f = \left(\left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_3} \right| \Delta x_3 + \dots \right)$$

Ainsi, l'incertitude absolue sur la mesure de C_t/C_0 est donnée par :

$$\text{Equation (35) :} \quad \Delta \frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{\Delta C_t}{C_t} + \frac{\Delta C_0}{C_0} \right) * \frac{C_t}{C_0}$$

L'incertitude absolue sur le volume de la solution a été prise à 1 mL (sur 500 mL), et à 10^{-4} g sur la masse du carbone.

Concernant les incertitudes absolue sur la concentration initiale et la concentration à l'instant t, elles ont été calculées comme suit :

Equation (36) :
$$\Delta C_0 = \left(\frac{\Delta m_{\text{polluant}}}{m_{\text{polluant}}} + \frac{\Delta V_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \right) * C_0$$

Les résultats de calcul d'incertitude sont présentés Tableau 34 :

	BZT	PCP	MCP	CAF	CBZ	IBP	BPA	DFN	OFX
ΔC_0 (mmol/L)	0,002	0,0006	0,0007	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007	0,0006	0,0005

Tableau 34. Incertitude absolue sur la concentration à l'équilibre pour neufs composés ($C_0 = 10^{-4}$ mol/L ; $V = 500$ mL ; $m_{\text{adsorbant}} \approx 20$ mg ; pH 7,4 ; 250 tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$).

L'incertitude absolue sur la concentration à l'instant t ΔC_t est calculée par une estimation d'un intervalle de confiance à 95% de la valeur de la pente de la droite d'étalonnage du composé servant à la mesure de sa concentration avec le temps et d'une détermination de la limite de confiance à 95% de la concentration du composé.

	BZT	PCP	MCP	CAF	CBZ	IBP	BPA	DFN	OFX
ΔC_t (mmol/L)	0,0005	0,002	0,0003	0,006	0,00001	0,007	0,0003	0,004	0,003

Tableau 35. Incertitude absolue sur la concentration à l'instant t pour neufs composés ($C_0 = 10^{-4}$ mol/L ; $V = 500$ mL ; $m_{\text{adsorbant}} \approx 20$ mg ; pH 7,4 ; 250 tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$).

On trouve les incertitudes absolues maximales suivantes pour les 9 molécules sur les 3 adsorbants :

	BZT	PCP	MCP	CAF	CBZ	IBP	BPA	DFN	OFX
$\Delta(C_t/C_0)$	0,03	0,03	0,01	0,07	0,001	0,08	0,02	0,05	0,04

Tableau 36. Incertitude absolue sur le rapport entre la concentration à l'instant t et la concentration initiale pour neufs composés ($C_0 = 10^{-4}$ mol/L ; $V = 500$ mL ; $m_{\text{adsorbant}} \approx 20$ mg ; pH 7,4 ; 250 tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$).

2) Incertitude sur les isothermes d'adsorption

a) Intervalle de confiance à 95 % des simulations des isothermes d'adsorption par Langmuir-Freundlich

Les isothermes d'adsorption à 25°C sont simulées par un modèle de Langmuir-Freundlich suivant un algorithme itératif utilisant la méthode des moindres carrés non linéaire. Cette simulation nous permet d'obtenir les paramètres du modèle (Q_{max} , K_{lf} et n) ainsi que l'intervalle de confiance à 95 % des paramètres simulés (Tableau 37). Le modèle de Langmuir-Freundlich semble difficilement ajuster avec précision les paramètres K_{lf} et n simultanément.

Molécule	Q_{max} (mmol/g)		K_{lf} (L/mg)		n	
	KIP 1200	CSV 4	KIP 1200	CSV 4	KIP 1200	CSV 4

PCP	2,5 (2,35, 2,73)	2,1 (2, 2,2)	927 (-171, 4862)	626 (30, 1405)	0,75 (0,59, 0,91)	0,8 (0,68, 0,93)
BZT	3,6 (2,35, 4,79)	2,8 (2,27, 3,41)	38 (-9,5 233)	21 (0,8, 60)	0,51 (0,30, 0,71)	0,6 (0,44, 0,70)
MCP	1,5 (1,44, 1,57)	1 (0,92, 1,12)	237 (95, 420)	190 (9, 372)	0,64 (0,58, 0,71)	0,6 (0,45, 0,67)
CAF	1,9 (1,54, 2,66)	1,4 (1,35, 1,53)	819 (-3109, 5571)	269 (17, 668)	0,85 (0,32, 1,38)	0,7 (0,55, 0,80)
CBZ	1,6 (1,46, 1,72)	1,3 (1,16, 1,44)	2733 (-5450, 9504)	4137 (-11192, 30239)	1,2 (0,76, 1,55)	0,7 (0,38, 1,01)
IBP	2,6 (2,17, 2,87)	1,7 (1,53, 1,78)	85 (4, 217)	190 (24, 453)	0,67 (0,30, 0,71)	0,6 (0,52, 0,73)
BPA	1,7 (1,63, 1,82)	1,3 (1,15, 1,35)	7553 (-4566, 17127)	12076 (-30345, 54453)	1,0 (0,86, 1,20)	1 (0,65, 1,35)
DFN	1,3 (1,26, 1,44)	0,8 (0,78, 0,9)	23 (0,9, 42)	16592 (-37967, 119625)	1,1 (0,85, 1,39)	0,7 (0,41, 0,93)
OFX	0,7 (0,56, 0,85)	0,4 (0,22, 0,51)	11082 (-283500, 211678)	1211 (- 27954, 43504)	1,0 (-1,01, 3,07)	0,6 (-0,28, 1,48)

Tableau 37. Quantité maximale adsorbée, constante et exposant de Langmuir-Freundlich pour les différents micropolluants et leurs intervalles de confiances correspondant.

b) Incertitudes sur un point de l'isotherme d'adsorption par mesures successives de la quantité adsorbée

Un intervalle de confiance à 95 % sur un point de l'isotherme d'adsorption a été déterminé expérimentalement en appliquant un test de Student à une série 9 échantillons (Tableau 38) de concentration initiale $C_0 = 99,9$ mg/g et préparés dans les mêmes conditions expérimentales décrites dans le Chapitre B 5)a). La moyenne des quantités adsorbées est de $\mu = 204,38$ mg/g, l'écart type de $\sigma = 5,97$ mg/g, le nombre d'individus est 9. Un test bilatéral de Student pour un niveau de confiance de 95 % a été utilisé avec pour valeur de t de 2,262.

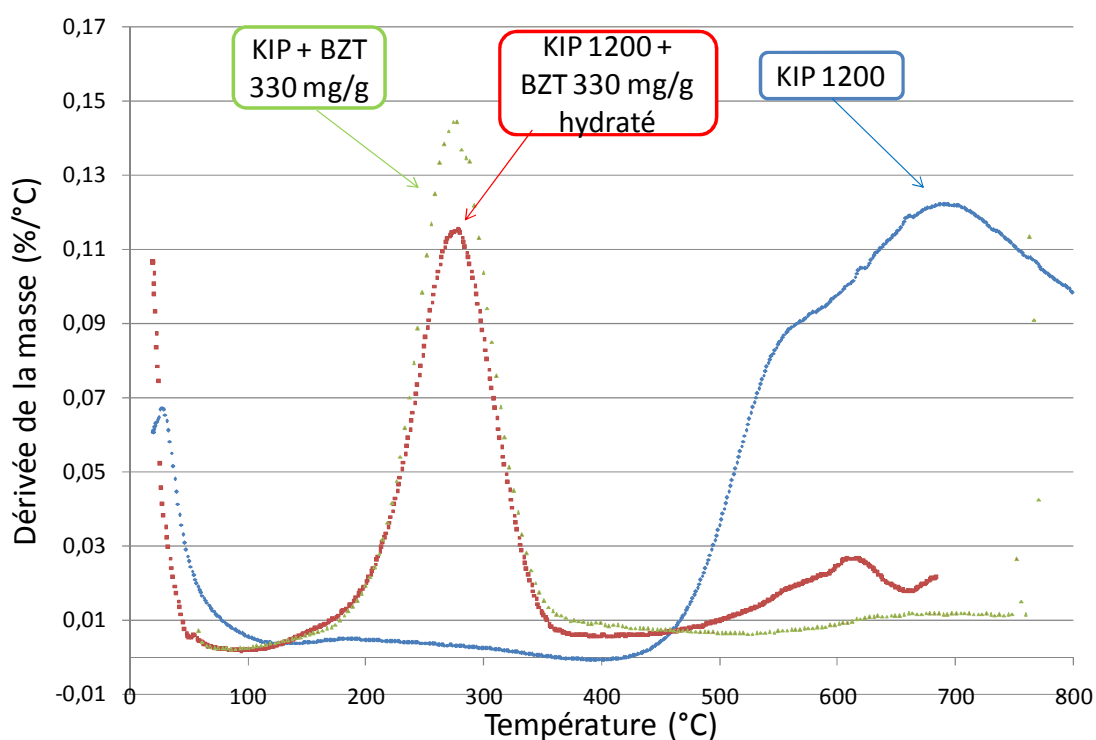
Les résultats du test donnent un intervalle de confiance à 95 % de ± 5 mg/g.

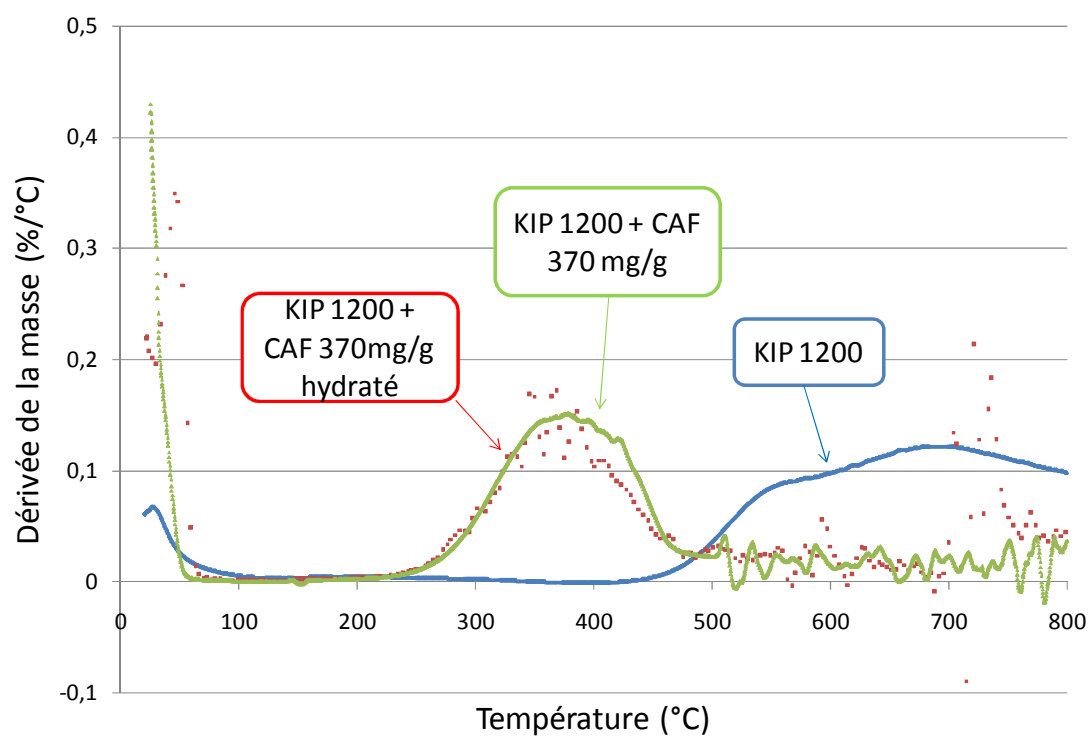
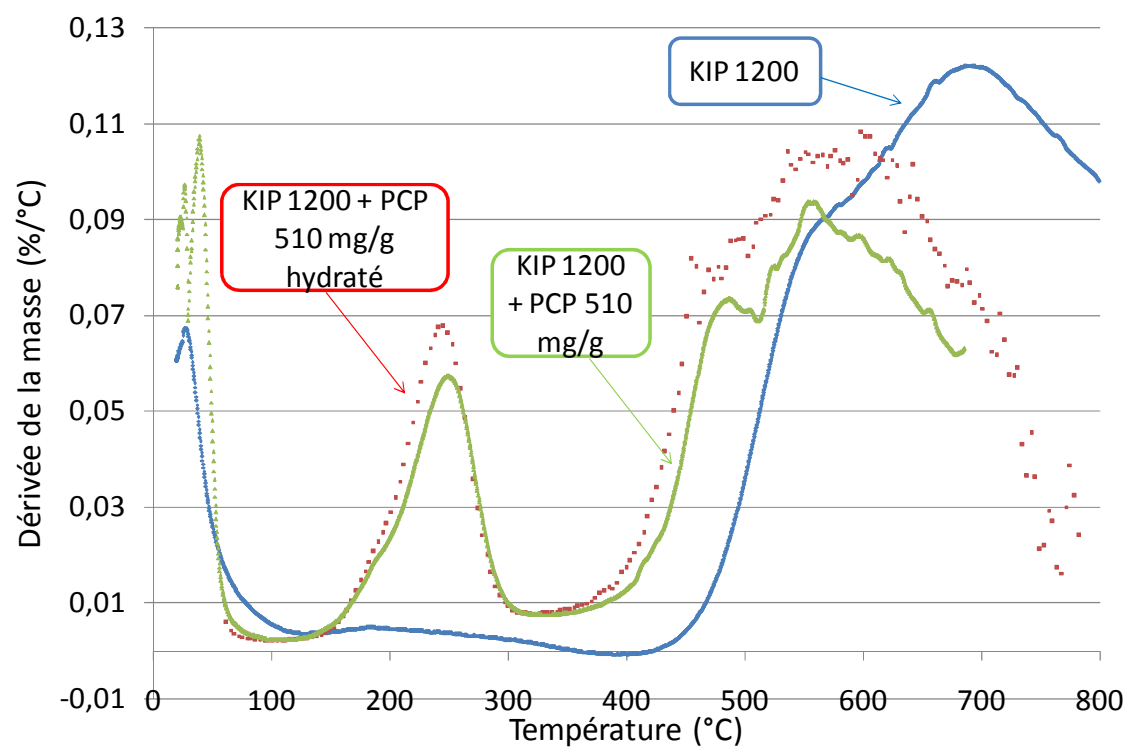
Nom de l'échantillon	Concentration finale (mg/g)	Masse du carbone (mg)	Quantité adsorbée (mg/g)
1F3	70,46	7,52	191,12
2F3	68,80	7,70	197,43
3F3	67,90	7,54	207,58
4F3	68,69	7,44	205,04
5F3	67,91	7,49	208,88
6F3	68,16	7,41	209,49
7F3	67,97	7,46	209,36
8F3	67,36	7,66	207,86
9F3	69,04	7,44	202,72

Tableau 38. Echantillons préparés et analysés pour réaliser un test de répétabilité.

c) Analyses thermiques

Les thermogrammes d'échantillons de tissu KIP 1200 chargés de PCP, OFX, CAF et BZT sec (non hydraté) et des échantillons entreposés pendant 3 semaines en atmosphère hydratante à 60 % d'humidité relative sont présentés (Figure 74)





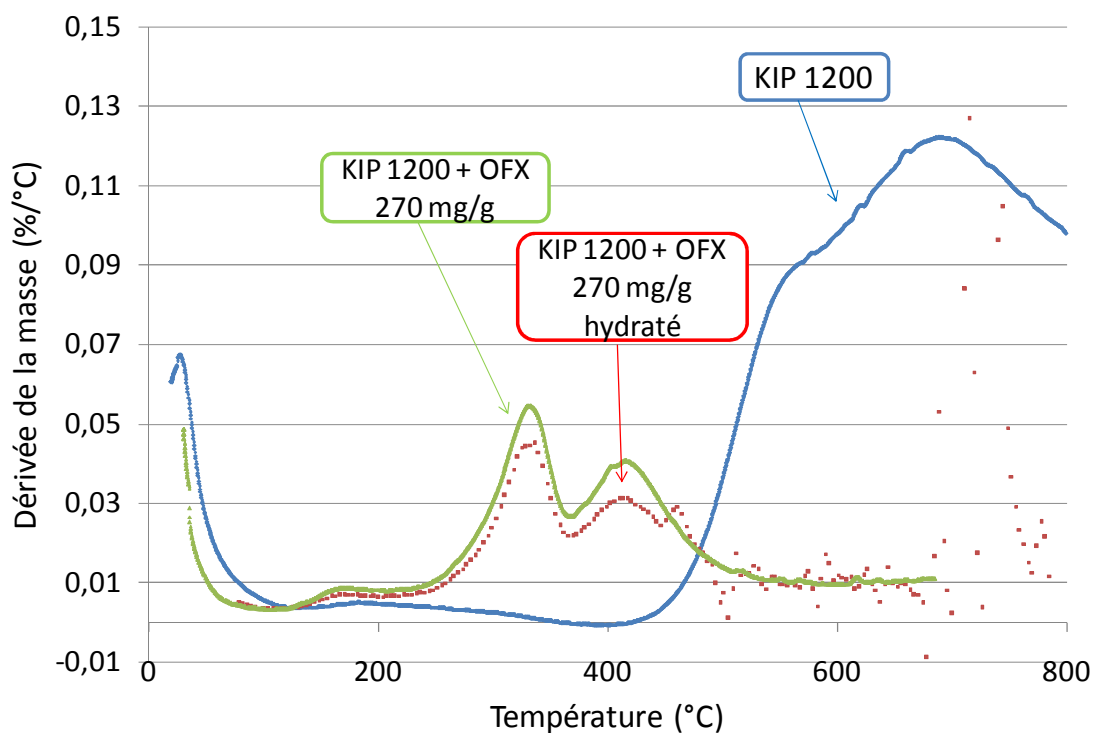


Figure 74. Dérivée de la variation de masse en fonction de la température pour KIP 1200 chargé de PCP, OFX, CAF et BZT non hydratés et hydratés à 60 % et KIP 1200 brut.

d) Analyse thermogravimétriques de tissus KIP 1200 chargés en micropolluants

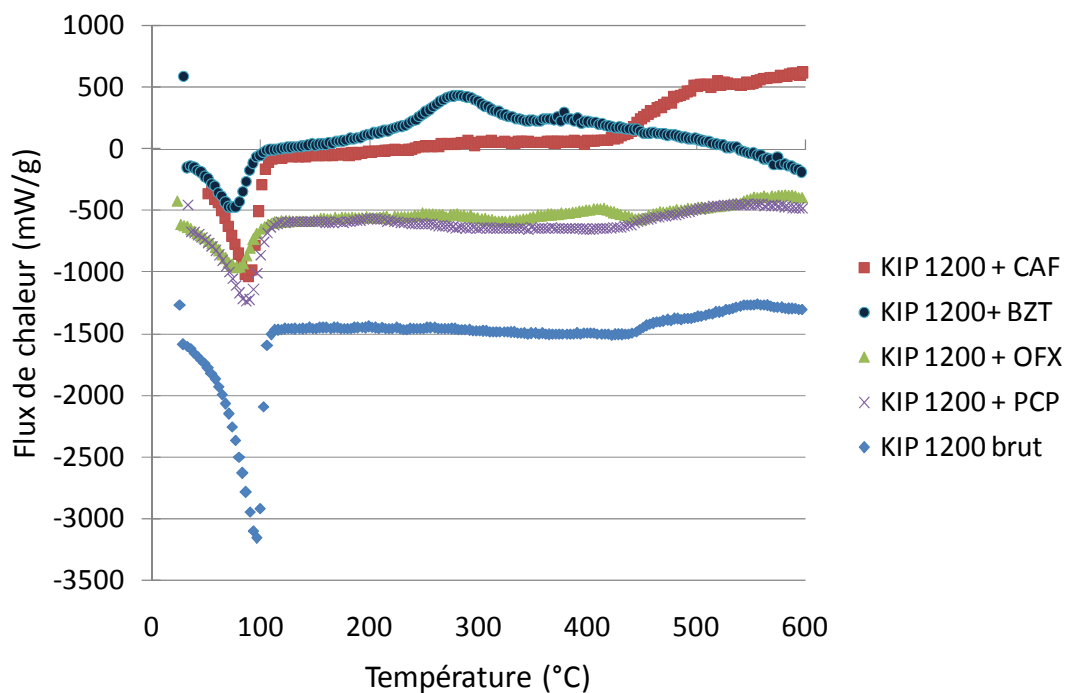


Figure 75. Flux de chaleur en fonction de la température pour les tissus KIP 1200 chargés de PCP, OFX, CAF et BZT hydratés et KIP 1200 brut.

4) Chapitre D : étude thermodynamique de l'adsorption monocomposé

1) Incertitudes sur les isothermes d'adsorption

Pour les isothermes d'adsorption, l'incertitude absolue sur la mesure de Q_e a été calculée par la méthode des logarithmes :

$$\text{Equation (37) : } \Delta Q_e = \left(\frac{\Delta V_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} + \frac{\Delta \text{masse}_{\text{carbone}}}{\text{masse}_{\text{carbone}}} + \frac{\Delta C_0 + \Delta C_e}{C_0 - C_e} \right) * Q_e$$

L'incertitude absolue sur le volume de la solution ΔV a été prise à 0,25 mL, sur la masse du carbone à 10^{-4} g.

Concernant les incertitudes absolues sur la concentration initiale et la concentration à l'instant t, elles ont été calculées comme suit :

$$\text{Equation (38) : } \Delta C_0 = \left(\frac{\Delta m_{\text{polluant}}}{m_{\text{polluant}}} + \frac{\Delta V_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \right) * C_0$$

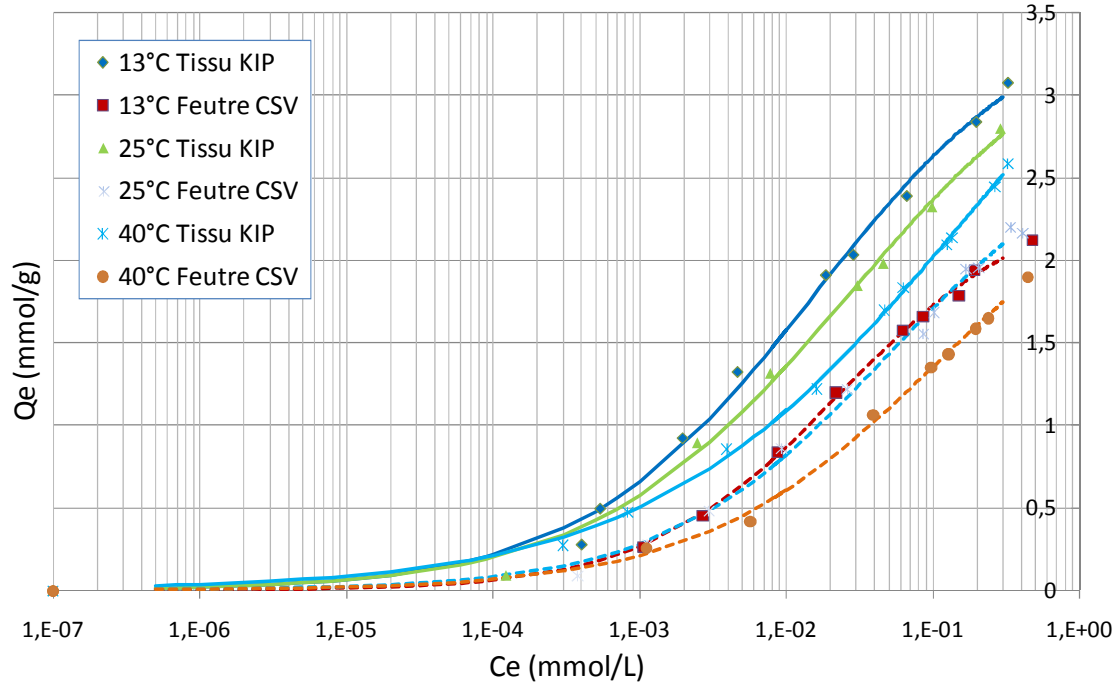
Pour la caféine, on trouve ΔC_0 qui varie de 0,001 à 0,04 mmol/L.

L'incertitude absolue sur la concentration à l'équilibre ΔC_e est calculée par analyse de régression par la méthode des moindres carrés suivit d'une estimation d'une limite de confiance à 95 % de la valeur de la pente de la droite d'étalonnage et d'une détermination de la limite de confiance à 95 % de la concentration.

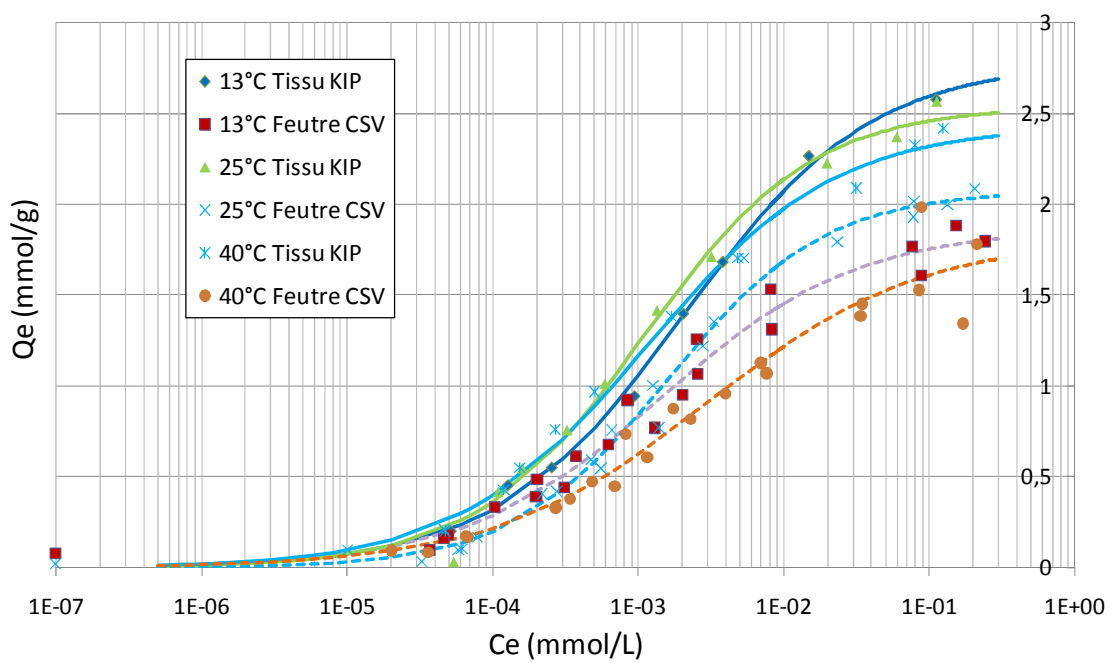
Pour la caféine, on trouve $\Delta C_e = 0,0036$ mmol/L.

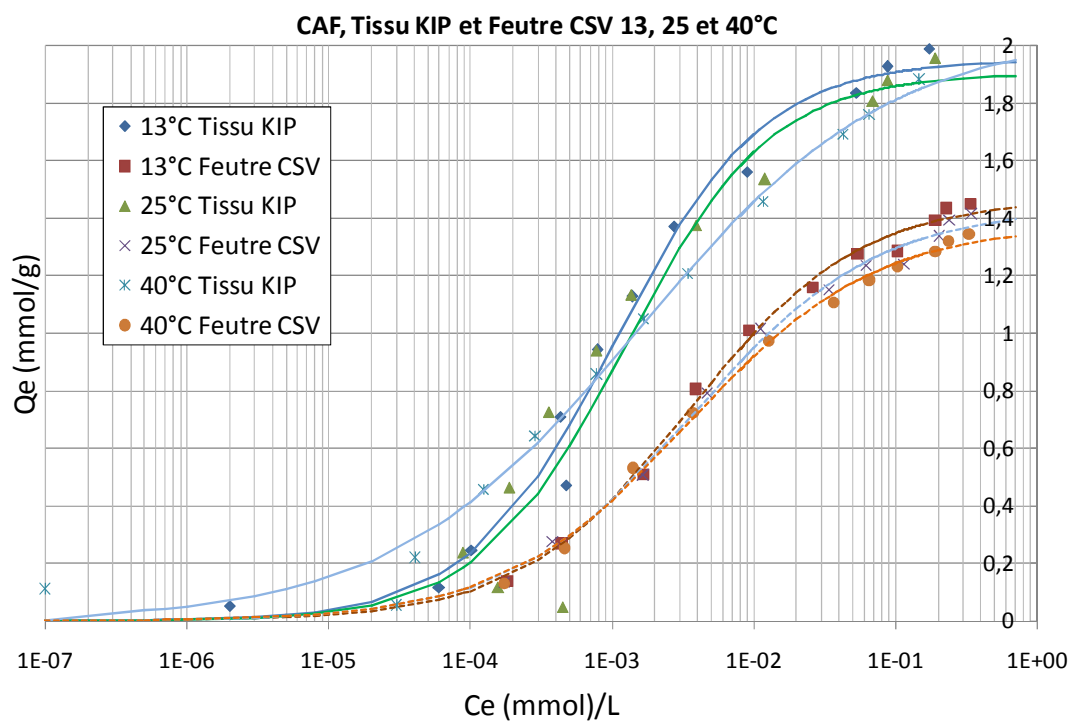
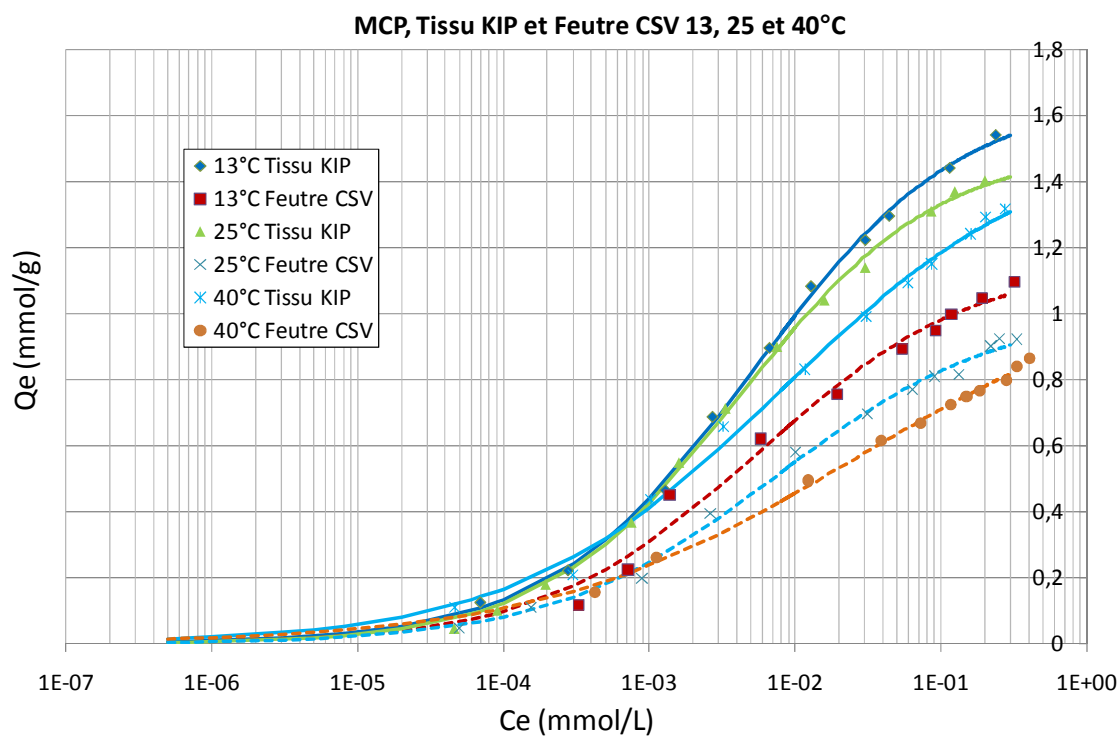
2) Isothermes d'adsorption à 13, 25 et 40°C

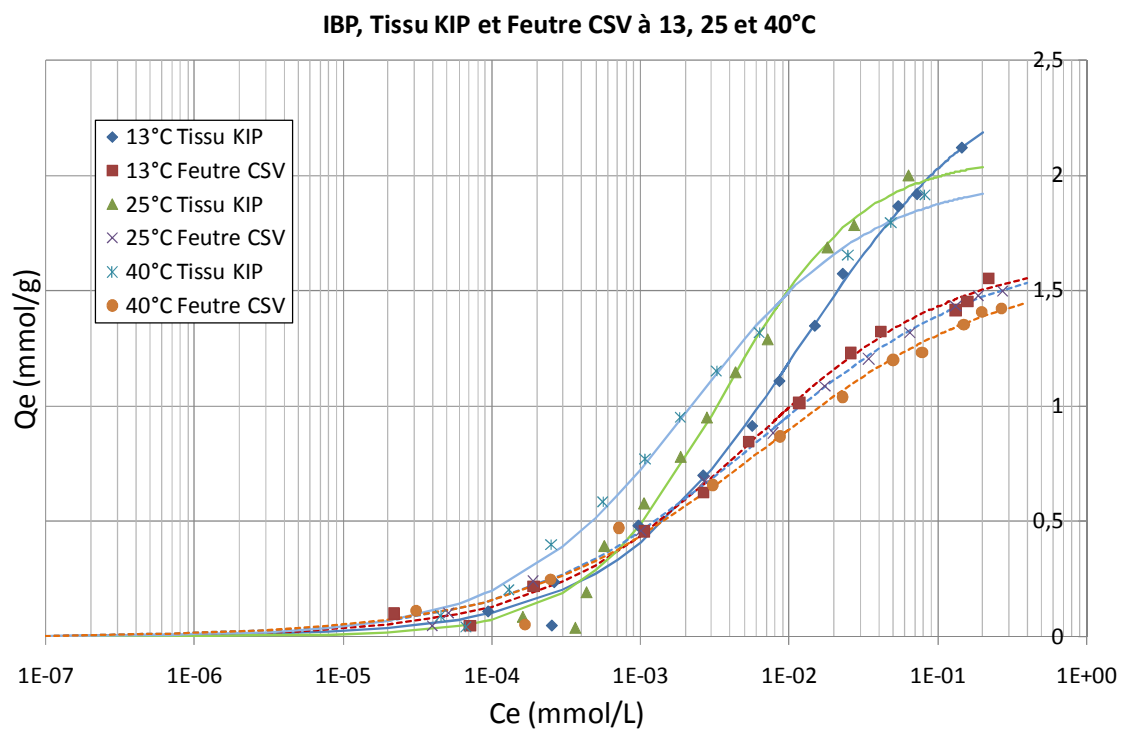
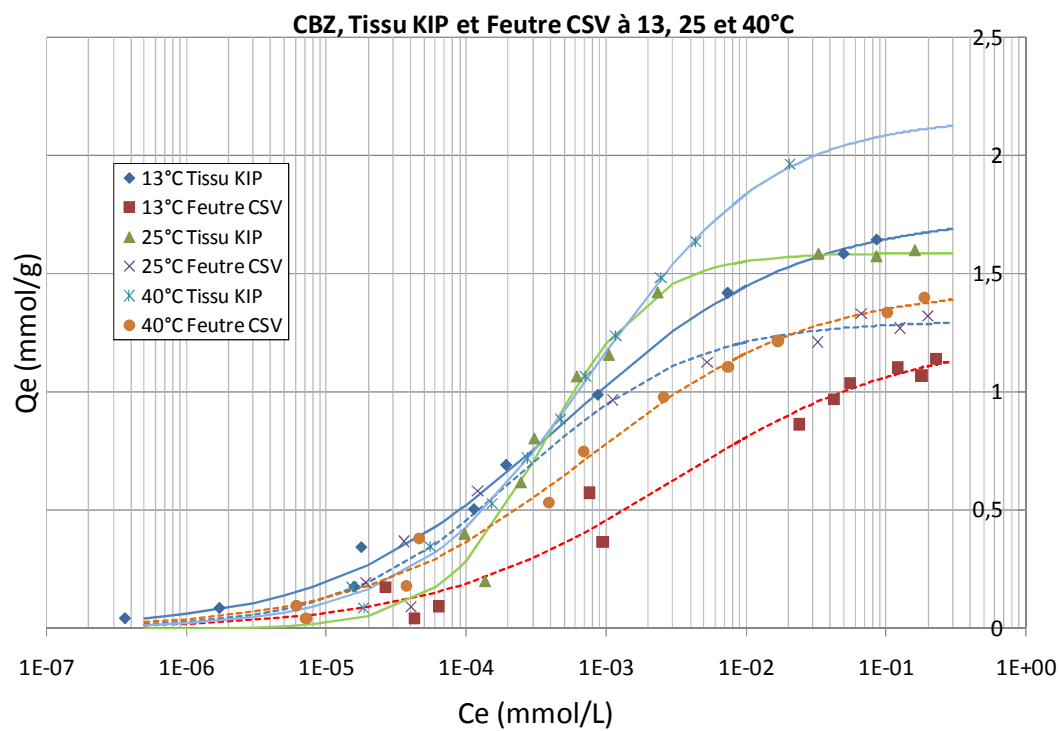
BZT, Tissu KIP et Feutre à 13, 25 et 40°C



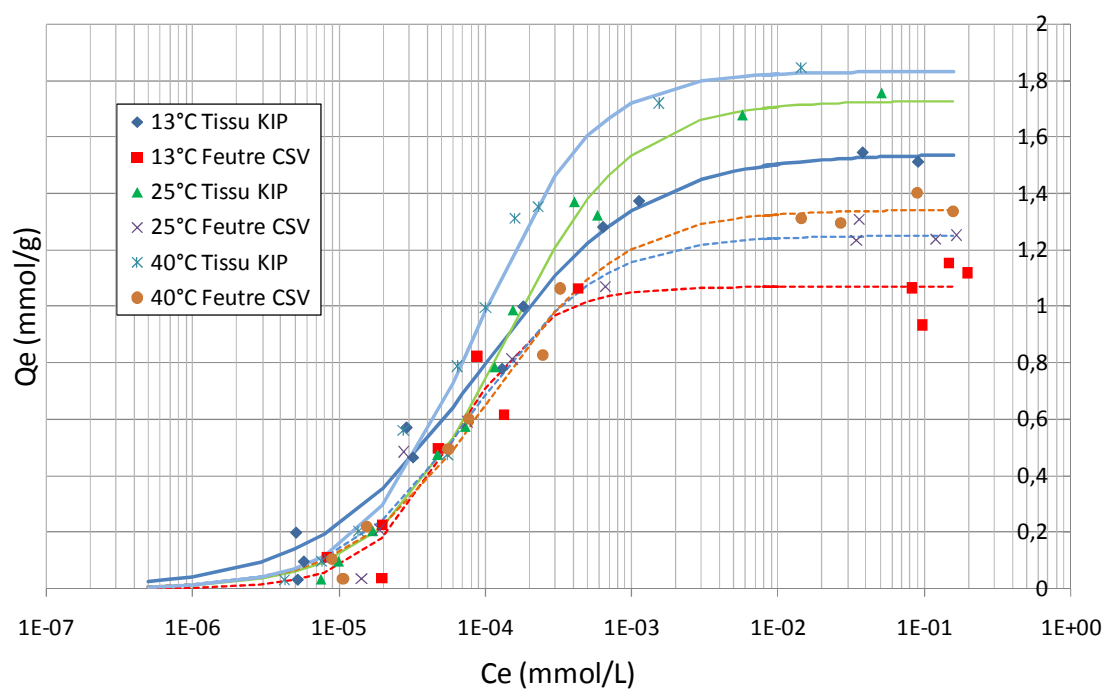
PCP Tissu, Feutre 13, 25 et 40°C



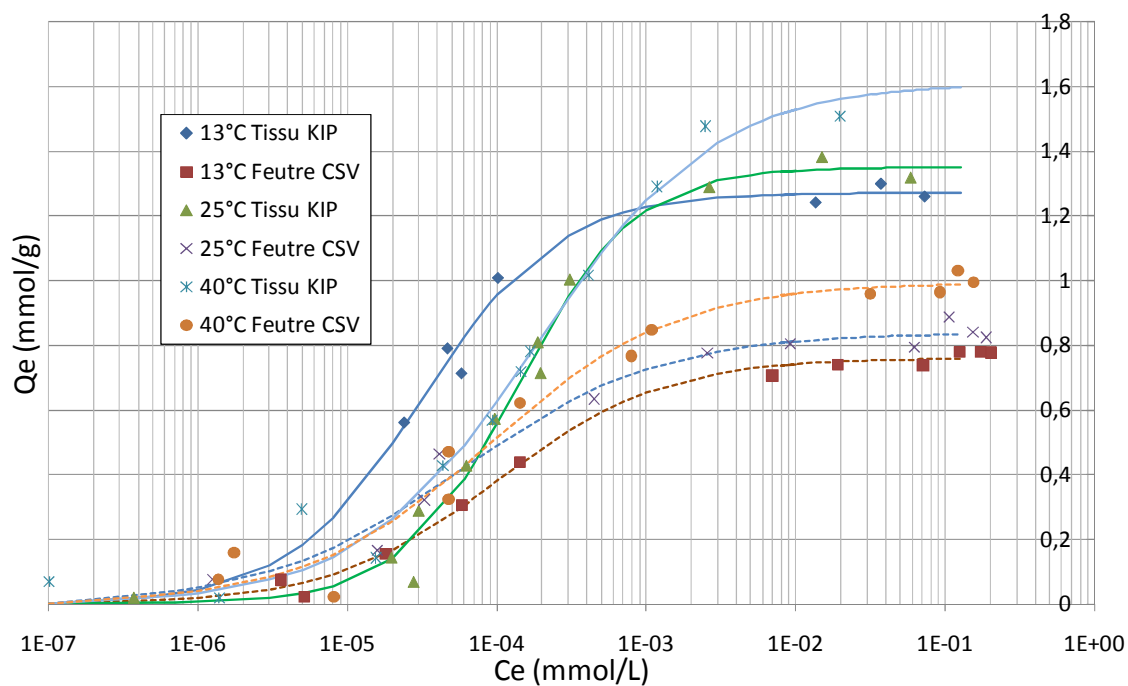




BPA, Tissu KIP et Feutre CSV à 13, 25 et 40°C



DFN, Tissu KIP et Feutre CSV à 13, 25 et 40°C



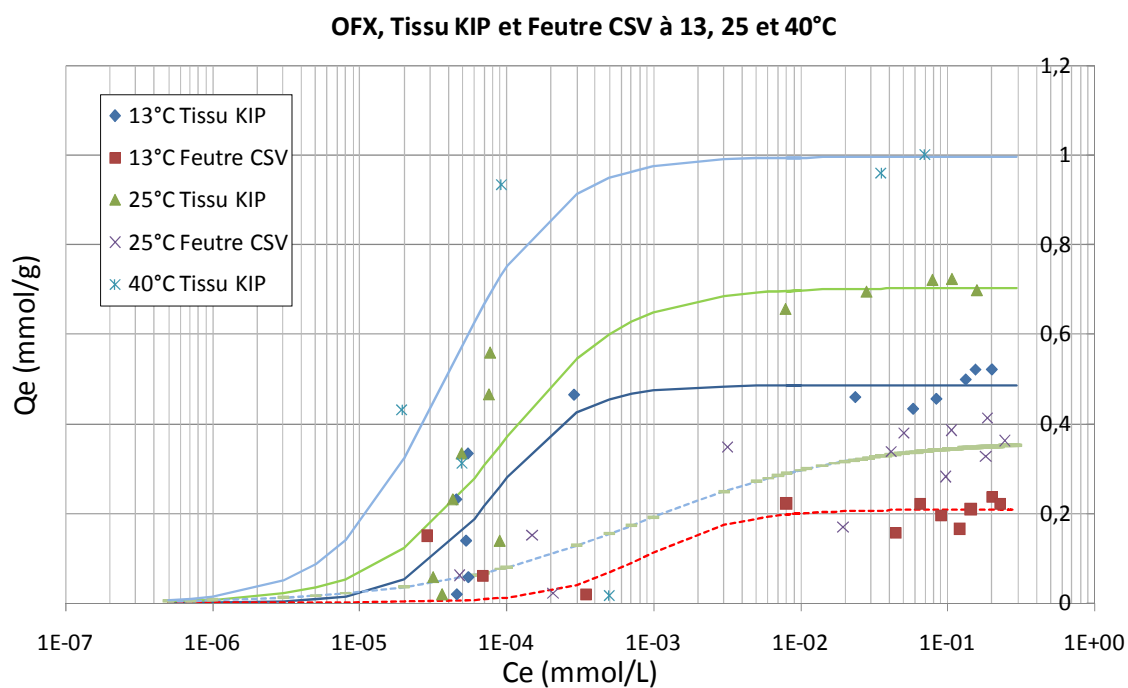


Figure 76. Isothermes à trois 13°C, 25°C et 40°C pour la CAF sur le tissu KIP 1200 (trait plein) et le feutre CSV 4 (pointillés). Les points expérimentaux sont représentés par des symboles. Les traits et pointillés représentent les courbes simulées par un modèle de Langmuir-Freundlich.

3) Vérification de la linéarité de Log K en fonction de 1/T et incertitudes

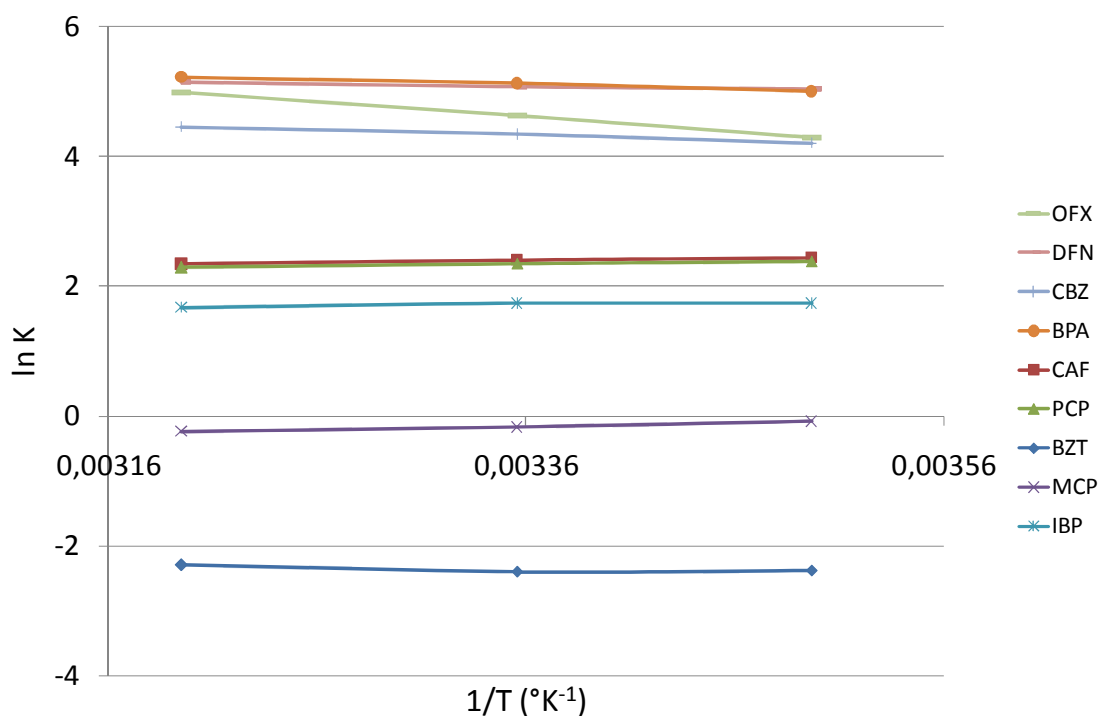


Figure 77. Logarithme népérien de la constante d'équilibre en fonction de 1/T sur KIP 1200 pour les 9 adsorbants à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$.

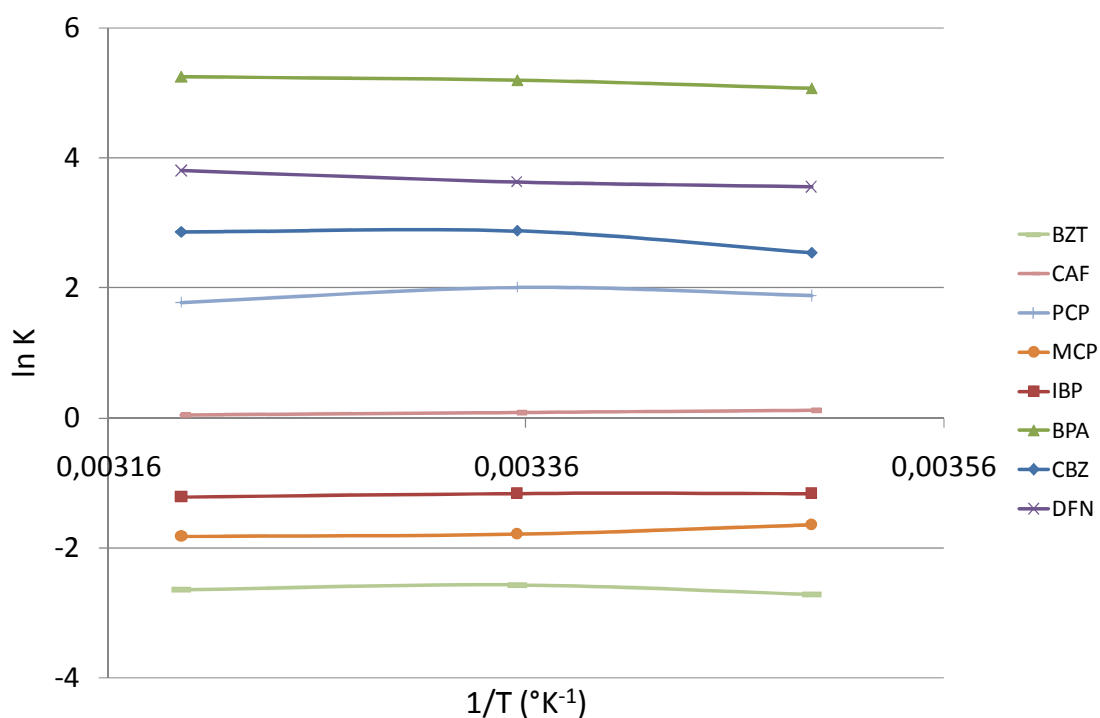


Figure 78. Logarithme népérien de la constante d'équilibre en fonction de 1/T sur CSV 4 pour 8 adsorbants à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$.

Pour les isothermes d'adsorption à trois températures, l'incertitude absolue sur la mesure de $\ln K$ a été calculée par propagation des incertitudes (Pernot, 2013) :

$$\text{Equation (39) : } \Delta \ln K = \frac{\left(\frac{\Delta Q_{ads}}{Q_{ads}} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta C_e}{C_e} + \frac{\Delta V}{V} \right)}{K}$$

L'incertitude absolue sur le volume de la solution a été prise à 0,25 mL (sur 25 mL), et à 10^{-4} g sur la masse du carbone. Pour l'adsorption de la caféine à $\frac{Q_e}{Q_{max}} = 0,95$ sur le KIP 1200 à 13°C on trouve $\ln K = 2,439 \pm 0,013$, à 25°C $\ln K = 2,412 \pm 0,012$ et à 40°C $\ln K = 2,348 \pm 0,023$. L'incertitude sur $\ln K$ est donc assez faible pour pouvoir appliquer la méthode de Van't Hoff.

4) Comparaison entre le flux de chaleur dégagé par le tampon et par une solution de CAF à 100 ppm liquide

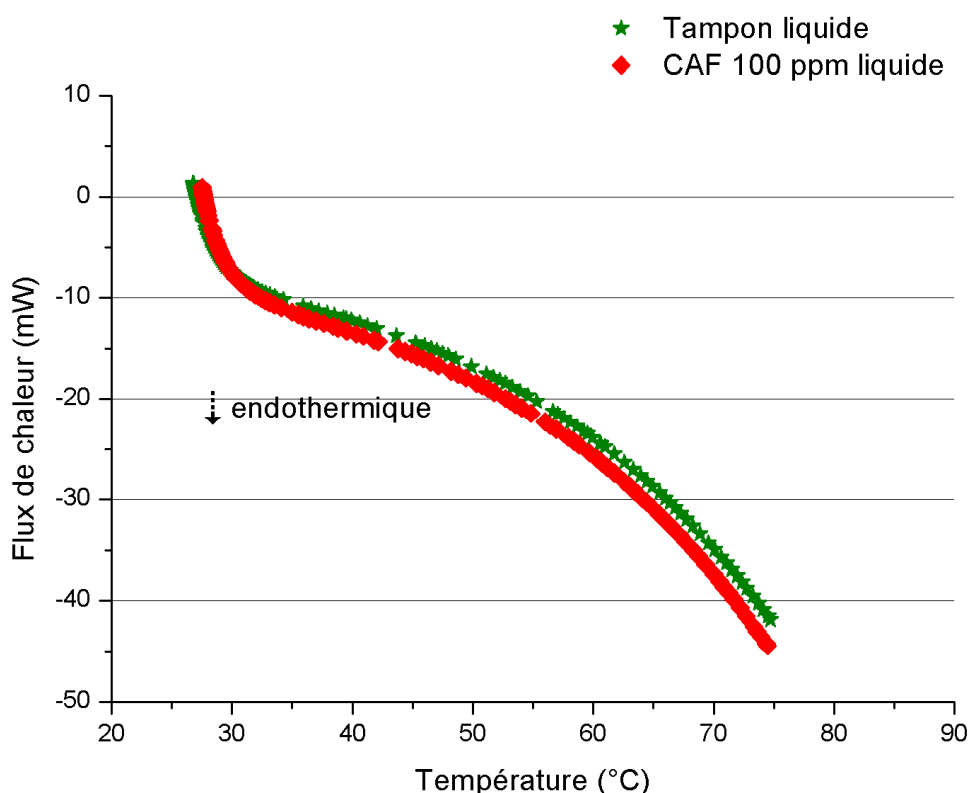


Figure 79. Flux de chaleur pour le tampon liquide et la CAF à 100 ppm dans le tampon, pour une montée en température à 5°C/min de 25°C à 75°C.

5) Etude de l'influence de la variation de la capacité thermique sur les valeurs de ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0

Il est important de déterminer l'influence des valeurs de $\Delta C_p^0(T - T_{ref} - T \ln \frac{T}{T_{ref}})$ sur les valeurs de ΔG^0 face aux valeurs de ΔH^0 et $T \times \Delta S^0$.

Pour ce faire, la mesure de ΔC_p^0 (Tableau 29) a été multipliée par l'Equation 33 pour le BZT, PCP, CAF et OFX pour $T_{ref} = 285$ K et $T = 315$ K. Les valeurs de $\Delta C_p^0(T - T_{ref} - T \ln \frac{T}{T_{ref}})$ pour les couples $(T_{ref}, T) = (285, 315)$ sont données Tableau 39.

	$\Delta C_p^0(T - T_{ref} - T \ln \frac{T}{T_{ref}})$ (kJ/mol)
BZT	1,56
PCP	-0,12
CAF	0,87
OFX	2,75

Tableau 39. Variation de la capacité calorifique multipliée par $(T - T_{ref} - T \ln \frac{T}{T_{ref}})$ pour des couples $(T_{ref}, T) = (285, 315)$.

6) Etude des énergies d'interaction calculées par Cosmotherm et de la polarisabilité en fonction de ΔG^0 sur le feutre CSV 4

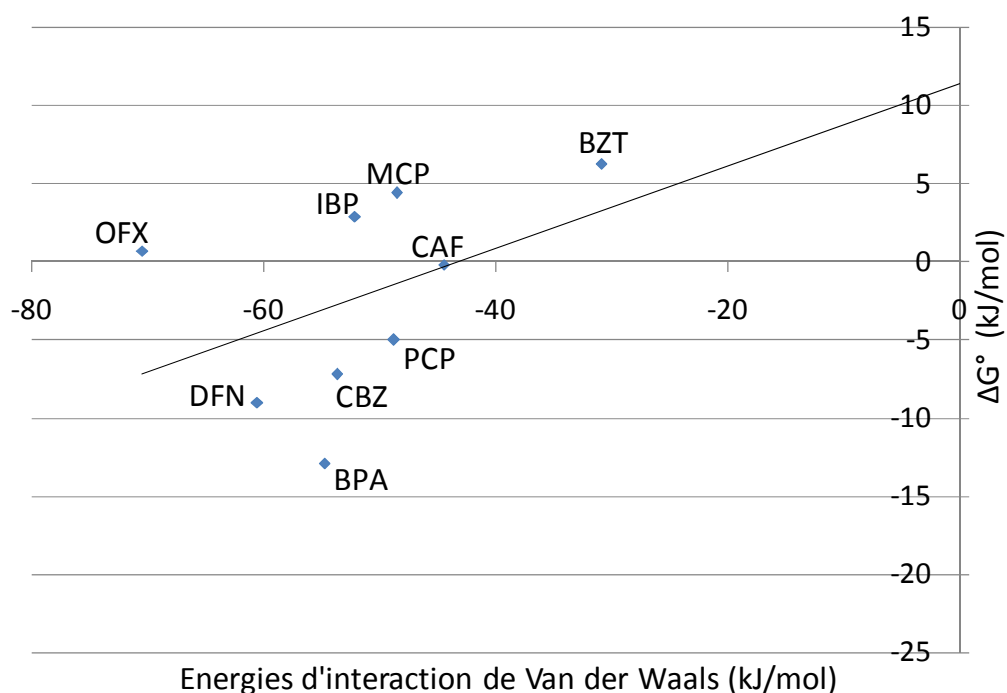


Figure 80. Enthalpies libres d'adsorption déterminées expérimentalement sur CSV 4 en fonction des énergies d'interactions de Van der Waals calculées entre les molécules et la feuille de graphène par COSMO-RS ($R^2=0,19$).

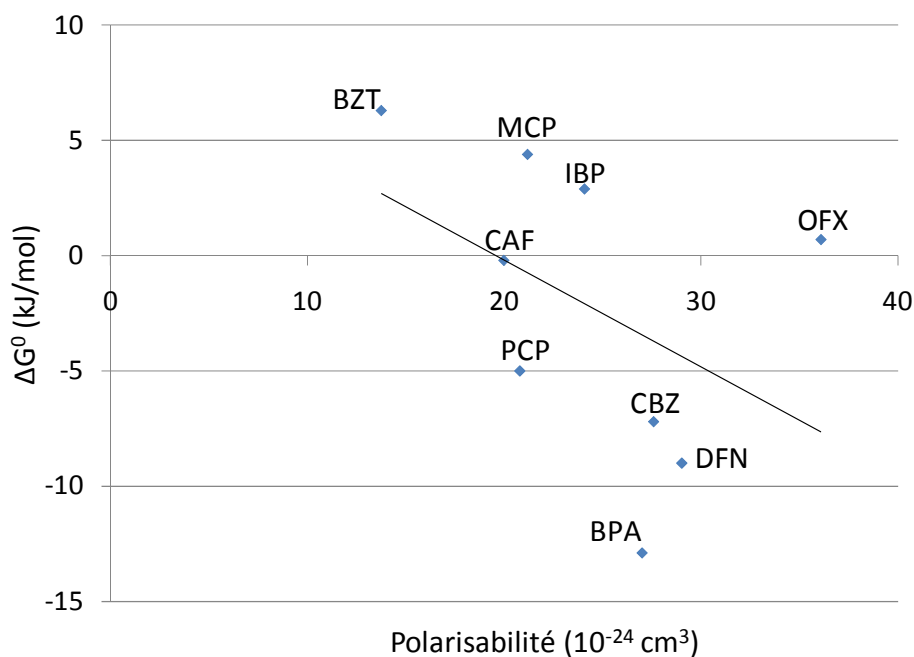


Figure 81. Enthalpies libres d'adsorption déterminées expérimentalement pour l'adsorption sur CSV 4 en fonction de la polarisabilité des molécules ($R^2=0,20$).

7) Etude de la quantité adsorbée en fonction du volume des molécules sur le tissu KIP 1200 et le feutre CSV 4

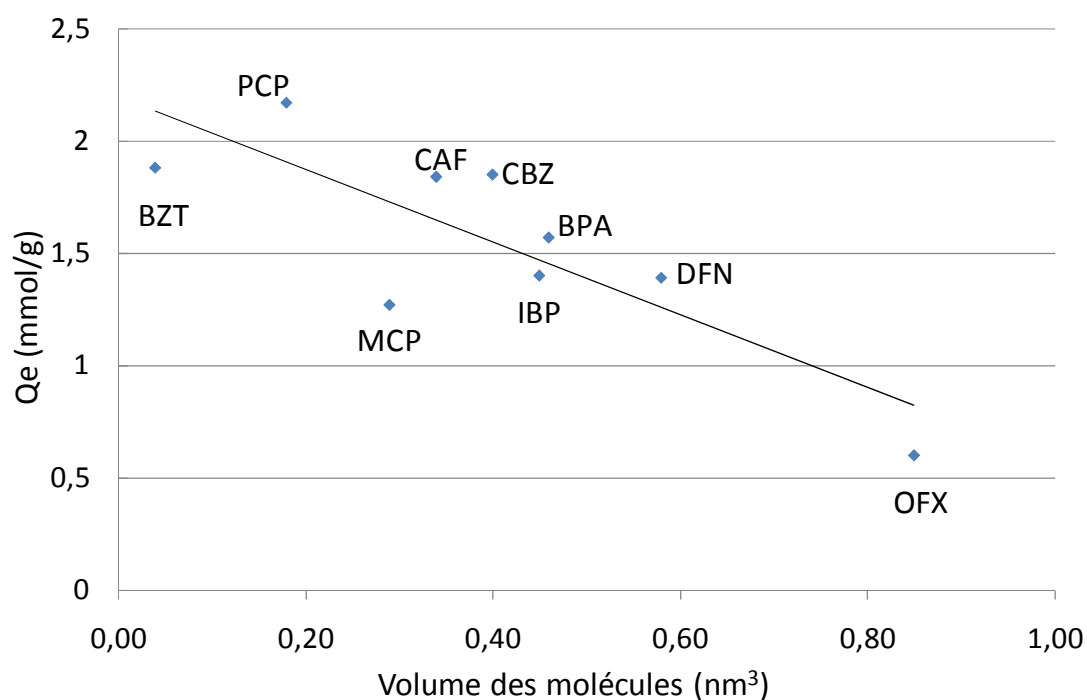


Figure 82. Quantité adsorbée sur le tissu KIP 1200 à 10^{-4} mol/L en fonction du volume des molécules ($R^2=0,67$).

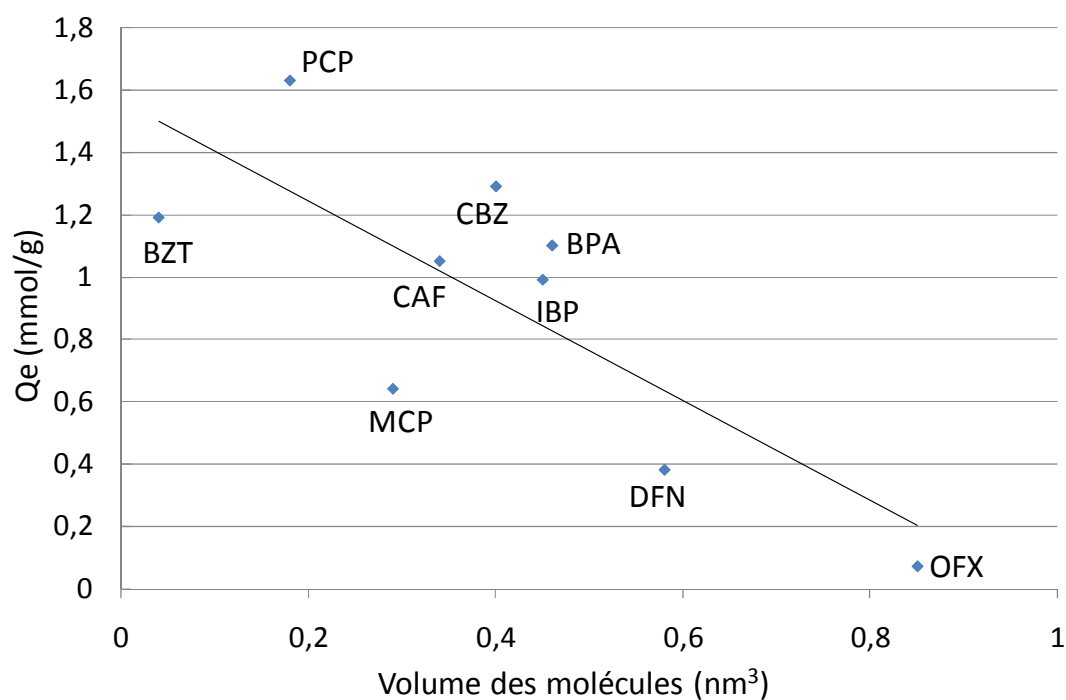


Figure 83. Quantité adsorbée sur le feutre CSV 4 à 10^{-4} mol/L en fonction du volume des molécules ($R^2=0,60$).

8) Etude par analyses en composantes principales (ACP)

	F1	F2	F3	F4	F5
Interactions de Van der Waals	-0,94	-0,08	0,32	0,01	0,01
Surface polaire	0,63	-0,59	0,42	-0,16	0,21
Volume	0,97	-0,10	-0,14	-0,06	0,02
Log D	-0,24	0,92	0,16	0,15	-0,04
Nombre de double liaison	0,68	0,44	0,39	-0,34	-0,27
Q _e	-0,77	0,53	0,11	-0,06	0,27
k ₂	-0,91	-0,16	0,36	-0,08	0,05
ΔH^0	0,83	-0,06	0,39	0,38	-0,01
ΔS^0	0,94	0,24	0,16	0,15	0,11
ΔG^0	-0,79	-0,52	0,15	0,17	-0,23

Tableau 40. Corrélations entre les variables et les facteurs de l'ACP sur le tissu KIP 1200.

Variables	Interact-ions de Van der Waals	Surface polaire	Volume	Log D	Nom-bre de double liaison	Q _e	k ₂	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0
Interactions de Van der Waals	1,00	-0,41	-0,94	0,21	-0,56	0,65	-0,65	-0,72	-0,80	0,44
Surface polaire	-0,41	1,00	0,62	-0,65	0,33	-0,70	0,73	0,69	0,44	0,25
Volume	-0,94	0,62	1,00	-0,34	0,57	-0,77	0,73	0,79	0,79	-0,29
Log D	0,21	-0,65	-0,34	1,00	0,25	0,70	-0,62	-0,28	0,10	-0,68
Nombre de double liaison	-0,56	0,33	0,57	0,25	1,00	-0,35	0,17	0,58	0,76	-0,59
Q _e	0,65	-0,70	-0,77	0,70	-0,35	1,00	-0,73	-0,64	-0,46	-0,14
k ₂	-0,65	0,73	0,73	-0,62	0,17	-0,73	1,00	0,87	0,59	0,23
ΔH^0	-0,72	0,69	0,79	-0,28	0,58	-0,64	0,87	1,00	0,87	-0,13
ΔS^0	-0,80	0,44	0,79	0,10	0,76	-0,46	0,59	0,87	1,00	-0,60
ΔG^0	0,44	0,25	-0,29	-0,68	-0,59	-0,14	0,23	-0,13	-0,60	1,00

Tableau 41. Matrice de corrélation de l'ACP sur le feutre CSV 4.

5) Chapitre E : ADSORPTION MULTICOMPOSES

1) Cinétiques d'adsorption de l'ofloxacine et du pentachlorophénol sur le tissu BBV 800

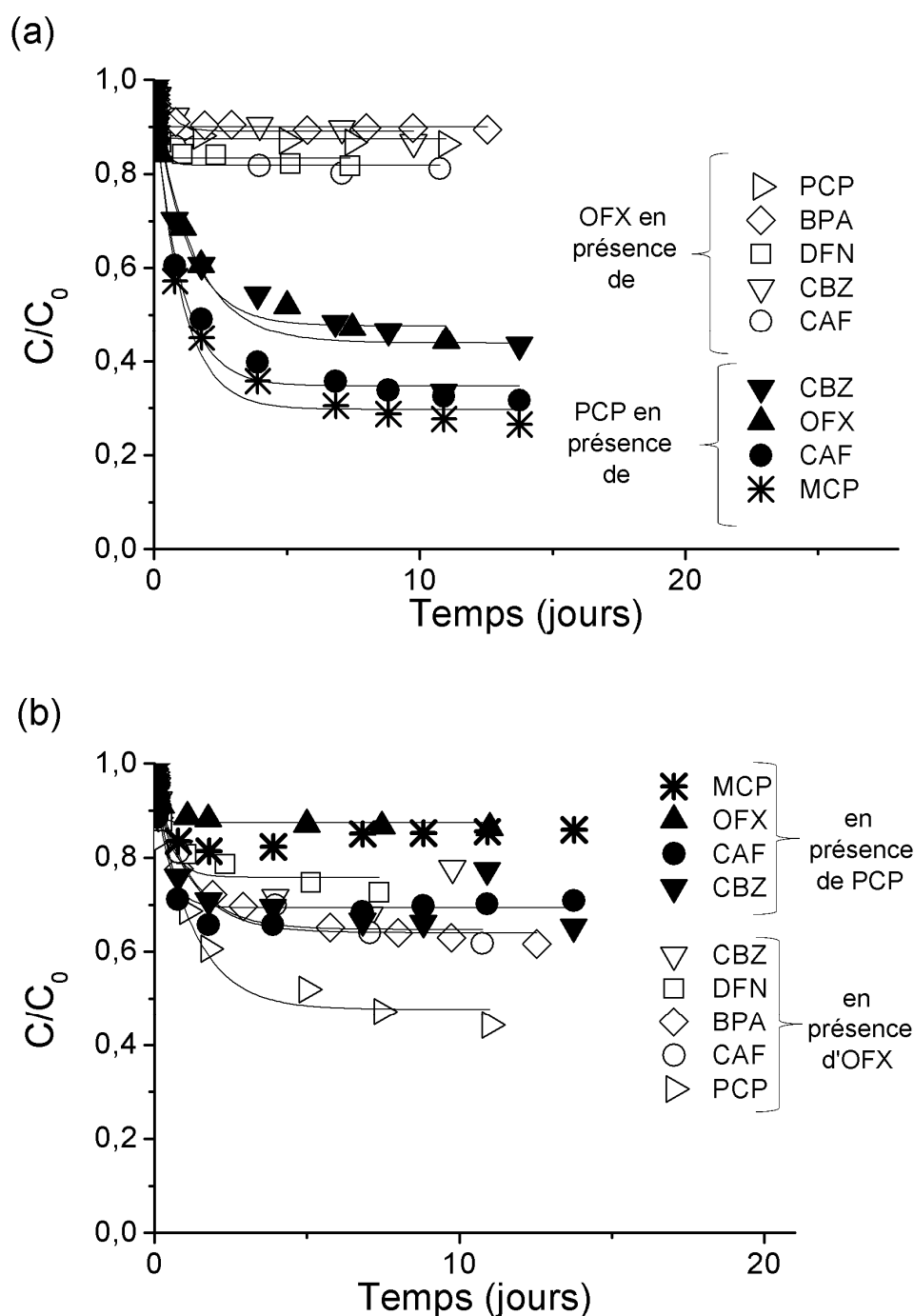


Figure 84. Cinétiques d'adsorption sur le tissu BBV 800 de : l'OFX (symboles vides) et du PCP (symboles pleins) en mélange binaire avec différents co-adsorbats (a), et des co-adsorbats en mélange binaire avec l'OFX (symboles vides) et le PCP (symboles pleins) (b), à concentration initiale $C_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/L.

2) Quantité adsorbée d'ofloxacine en mélange binaire

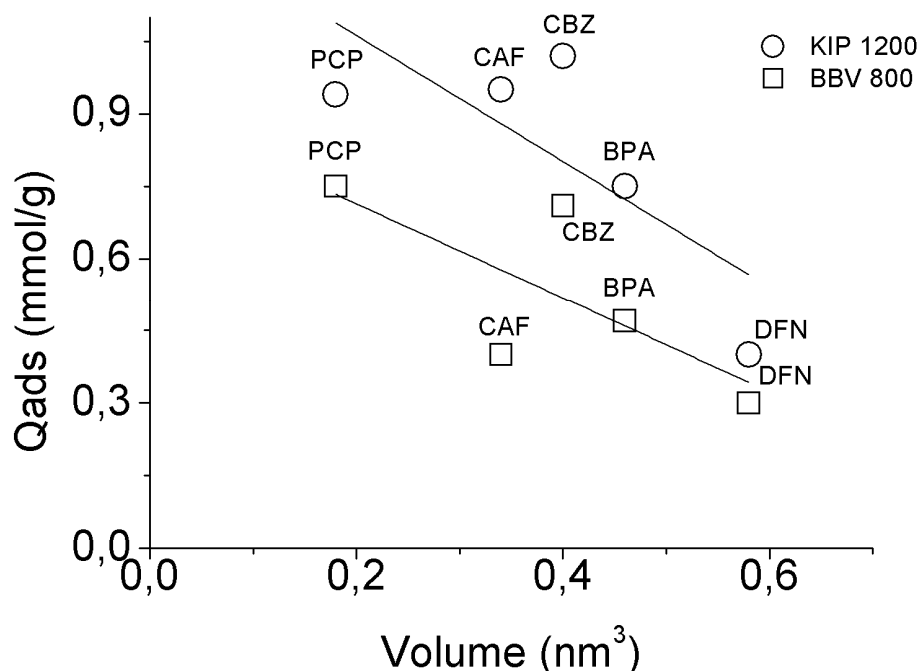


Figure 85. Quantité adsorbée du co-adsorbé en fonction du volume des molécules pour les cinétiques d'adsorption binaires avec l'OFX sur le tissu KIP 1200 (cercles) et sur le tissu BBV 800 (carrés) et leurs corrélations linéaires.

3) Quantités adsorbées pour les cinétiques d'adsorption en monoc composés et de mélanges 9 composés

Molécule	Q _e , monocomposé (mmol/g)			Q _e , mélange 9 composés (mmol/g)			Q _e multiplié par 9, mélange 9 composés (mmol/g)		
	KIP1200 /	BBV800 /	CSV4	KIP1200 /	BBV800 /	CSV4	KIP1200 /	BBV800 /	CSV4
BZT	1,88	0,95	1,19	0,22	0,20	0,20	1,98	1,8	1,8
PCP	2,17	1,31	1,63	0,28	0,20	0,25	2,52	1,8	2,25
MCP	1,27	0,51	0,64	0,17	0,03	0,03	1,53	0,27	0,27
CAF	1,84	0,71	1,05	0,18	0,08	0,20	1,62	0,72	1,8
CBZ	1,85	0,85	1,29	0,18	0,11	0,11	1,62	0,99	0,99
IBP	1,40	0,62	0,99	0,12	0,03	0,09	1,08	0,27	0,81
BPA	1,57	0,77	1,10	0,23	0,18	0,23	2,07	1,62	2,07
DFN	1,39	0,43	0,38	0,11	0,06	0,02	0,99	0,54	0,18
OFX	0,60	0,27	0,07	0,08	0,08	0,01	0,72	0,72	0,09

Tableau 42. Quantité adsorbée pour les cinétiques en monocomposé ($C_i=10^{-4}$ mol/L) et mélange 9 composés ($C_{\text{totale}}=10^{-4}$ mol/L). La dernière colonne représente les quantités adsorbées en mélange multipliée par un facteur 9.

4) Paramètres cinétiques pour les mélanges 9 composés

		OFX	DFN	BPA	IBP	CBZ	CAF	MCP	PCP	BZT
KIP 1200	Q _e (mmol/g)	0,08	0,11	0,21	0,1	0,17	0,18	0,1	0,25	0,2
	k ₂ (g/(mmol.jour))	25,32	10,55	4,47	68,89	4,41	3	24,37	2,58	16
BBV 800	Q _e (mmol/g)	0,07	0,05	0,17	0,04	0,1	0,07	0,03	0,2	0,2
	k ₂ (g/(mmol.jour))	84,33	111,8	4,87	4269	17,39	85,59	819,8	4,43	5,51
CSV 4	Q _e (mmol/g)	0,01	0,02	0,22	0,07	0,09	0,20	0,03	0,02	0,18
	k ₂ (g/(mmol.jour))	1747	561,4	5,8	52800	13,5	3,56	922,4	561,4	44,87

Tableau 43. Paramètres des cinétiques d'adsorption en mélange 9 composés sur le tissu KIP 1200 et le tissu BBV 800.

Références

- Abdel Salam, M., Burk, R.C., 2008. Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 255, 1975–1981. doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.168
- ACD/ChemSketch, 2010. . Advanced Chemistry Development, Inc.
- Ajeegah, G., Njine, T., Foto, S., 2010. Monitoring of organic load in a tropical urban river basin (Cameroon) by means of BOD and oxydability measurements. *Ecohydrol. Hydrobiol.* 10, 71–80. doi:10.2478/v10104-009-0049-1
- Alarcón, L.M., Malaspina, D.C., Schulz, E.P., Frechero, M.A., Appignanesi, G.A., 2011. Structure and orientation of water molecules at model hydrophobic surfaces with curvature: From graphene sheets to carbon nanotubes and fullerenes. *Chem. Phys.* 388, 47–56. doi:10.1016/j.chemphys.2011.07.019
- Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2012. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *Chem. Eng. J.* 203, 348–356. doi:10.1016/j.cej.2012.07.053
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., Walker, G.M., 2007. Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chem. Eng. J.* 128, 163–167. doi:10.1016/j.cej.2006.10.009
- Al-Degs, Y.S., Abu-El-Halawa, R., Abu-Alrub, S.S., 2012. Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis. *Chem. Eng. J.* 191, 185–194. doi:10.1016/j.cej.2012.03.002
- Almendra, A.R.P., 2011. The effect of water inorganic matrix in ibuprofen adsorption onto activated carbon for water and wastewater treatment. Licenciada Em Ciênc. Eng. Quím. E Bioquímica Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55, 185–193.
- Álvarez-Merino, M.A., Fontecha-Cámara, M.A., López-Ramón, M.V., Moreno-Castilla, C., 2008. Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons. *Carbon* 46, 778–787. doi:10.1016/j.carbon.2008.02.002
- Álvarez, S., Ribeiro, R.S., Gomes, H.T., Sotelo, J.L., García, J., 2014. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. *Chem. Eng. Res. Des.* doi:10.1016/j.cherd.2014.11.001
- Anses, 2011, Campagne nationale d’occurrence des résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine, <http://www.afssa.fr/Documents/LABO-Ra-EtudeMedicamentsEaux.pdf>
- Asu Ziylan, N.H.I., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.* 187, 24–36. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.057
- Ayranci, E., Hoda, N., 2004. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere* 57, 755–762. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.08.042
- Azais, P., 2003. Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés. Université d’Orléans.
- Babić, S., Horvat, A.J.M., Mutavdžić Pavlović, D., Kaštelan-Macan, M., 2007. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *TrAC Trends Anal. Chem., Emerging contaminants in wastewaters* 26, 1043–1061. doi:10.1016/j.trac.2007.09.004

- Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., Blázquez, P., 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211–212, 310–317. doi:10.1016/j.cej.2012.09.099
- Bagreev, A., Bashkova, S., Bandosz, T.J., 2002. Dual Role of Water in the Process of Methyl Mercaptan Adsorption on Activated Carbons. *Langmuir* 18, 8553–8559. doi:10.1021/la020583l
- Bahri, M.A., Calvo, L., Lemus, J., Gilarranz, M.A., Palomar, J., Rodriguez, J.J., 2012. Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon. *Chem. Eng. J.* 198–199, 346–354. doi:10.1016/j.cej.2012.06.011
- Bansal R. C., Donnet J. B., Stoeckli F., 1988. *Active carbon*. Marcel Decker.
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press.
- Baudu, M., Le Cloirec, P., Martin, G., 1993. First approach of desorption energies of water and organic molecules onto activated carbon by differential scanning calorimetry studies. *Water Res.* 27, 69–76. doi:10.1016/0043-1354(93)90196-O
- Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas Fernández, F.J., 2005. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6246–6250. doi:10.1021/es0481169
- Becktel, W.J., Schellman, J.A., 1987. Protein stability curves. *Biopolymers* 26, 1859–1877. doi:10.1002/bip.360261104
- Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L., 2002. *Chemical Bonds in Biochemistry*.
- Berry, R.S., Rice, S.A., Ross, J., 1980. *Physical Chemistry*. N. Y. John Wiley.
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32, 759–769. doi:10.1016/0008-6223(94)90031-0
- Bottani, E.J., Tascón, J.M.D., 2011. *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents*. Elsevier.
- Boyd, S.A., Shaobai, S., Lee, J., Max, Mortland, M., 1988. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays Clay Minerals* 125–130.
- Brasquet, C., Le Cloirec, P., 1999. QSAR for organics adsorption onto activated carbon in water: what about the use of neural networks? *Water Res.* 33, 3603–3608.
- Brasquet, C., Le Cloirec, P., 1997. Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments. *Carbon* 35, 1307–1313.
- Brenner, H., 2013. *Adsorption Calculations and Modelling*. Elsevier.
- Bundschuh, M., Schulz, R., 2011. Ozonation of secondary treated wastewater reduces ecotoxicity to *Gammarus fossarum* (Crustacea; Amphipoda): Are loads of (micro)pollutants responsible? *Water Res.* 45, 3999–4007. doi:10.1016/j.watres.2011.05.007
- Bunmahotama, W., Hung, W.-N., Lin, T.-F., 2015. Predicting the adsorption of organic pollutants from water onto activated carbons based on the pore size distribution and molecular connectivity index. *Water Res.* 85, 521–531. doi:10.1016/j.watres.2015.08.008
- Caturla, F., Martín-Martínez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Torregrosa, R., 1988. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 124, 528–534. doi:10.1016/0021-9797(88)90189-0
- Chandler, D., 2005. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature* 437, 640–647. doi:10.1038/nature04162
- Chang, R., 2005. *Physical Chemistry for the Biosciences*, University Science Books, California.
- Chen, W., Duan, L., Zhu, D., 2007. Adsorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8295–8300. doi:10.1021/es071230h
- Chiad, K., 2011. Adsorption of macromolecules on interfaces studied by isothermal titration calorimetry [WWW Document]. URL <http://ubm.opus.hbz-nrw.de/volltexte/2012/3050/> (accessed 4.15.15).
- Choi, J., Aomine, S., 1974. Mechanisms of pentachlorophenol adsorption by soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* - SOIL SCI PLANT NUTR 20, 371–379. doi:10.1080/00380768.1974.10432608
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor

- and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.* 39, 4797–4807.
doi:10.1016/j.watres.2005.09.015
- Daïan, J.-F., 2010. *Equilibre et transferts en milieux poreux I- Etats d'équilibre*, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C., 2012. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Sci. Total Environ.* 435–436, 509–525. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.046
- Delpeux-Ouldriane, S., 2010. *Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux*. Université d'Orléans.
- De Ridder, D.J., 2012. *Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites*. Delft University, Civil Engineering and Geosciences.
- De Ridder, D.J., Verliefde, A.R.D., Schoutteten, K., van der Linden, B., Heijman, S.G.J., Beurroies, I., Denoyel, R., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2013. Relation between interfacial energy and adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Carbon* 53, 153–160.
doi:10.1016/j.carbon.2012.10.042
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manage.* 85, 833–846. doi:10.1016/j.jenvman.2007.07.031
- Dong, J.-X., Li, Q., Tan, Z.-C., Zhang, Z.-H., Liu, Y., 2007. The standard molar enthalpy of formation, molar heat capacities, and thermal stability of anhydrous caffeine. *J. Chem. Thermodyn.* 39, 108–114. doi:10.1016/j.jct.2006.05.009
- Dougherty, D.A., 2007. Cation- π Interactions Involving Aromatic Amino Acids. *J. Nutr.* 137, 1504S–1508S.
- Dudamel, W.J.D., Wolbert, D., Cazeaudumec, Y.R. de, 2010. Modelado De La Cinética De Adsorción De Plaguicidas En Fase Acuosa Sobre Carbón Activado Considerando Efectos De La Temperatura. *Interciencia* 35, 255–262.
- Ecker, F., Klamt, A., 2014. COSMOtherm. COSMO logic GmbH & Co. KG, Leverkusen.
- Economy, J., Daley, M., Mangun, C., 1996. activated carbon fibers - past, present, and future. *Am. Chem. Soc.* 41, 321–5.
- Eissa, A.S., Khan, S.A., 2006. Modulation of hydrophobic interactions in denatured whey proteins by transglutaminase enzyme. *Food Hydrocoll., Part Special issue: WCFS Food Summit 20*, 543–547. doi:10.1016/j.foodhyd.2005.07.005
- Fontecha-Cámara, M.A., López-Ramón, M.V., Alvarez-Merino, Moreno-Castilla, 2006. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Carbon* 44, 2335–2338. doi:10.1016/j.carbon.2006.05.031
- Freundlich, H., 1906. *Über die Adsorption in Lösungen*. Wilhelm Engelmann, Leipzig.
- Gangupomu, R.H., Sattler, M.L., Ramirez, D., 2015. Comparative Study of Carbon Nanotubes and Granular Activated Carbon: Physicochemical Properties and Adsorption Capacities. *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.002
- Garrett, R.H., Grisham, C.M., 2012. *Biochemistry*, Édition : 5th. ed. Wadsworth Publishing Co Inc, Belmont, CA.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. Resumed* 3973–3993. doi:10.1039/JR9600003973
- Goyne, K.W., Chorover, J., Kubicki, J.D., Zimmerman, A.R., Brantley, S.L., 2005. Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and silica. *J. Colloid Interface Sci.* 283, 160–170. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.150
- Groszek, A.J., 1998. Flow adsorption microcalorimetry. *Thermochim. Acta* 312, 133–143.
doi:10.1016/S0040-6031(97)00447-4

- Guedidi, H., Reinert, L., Soneda, Y., Bellakhal, N., Duclaux, L., 2013. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. *Arab. J. Chem.* doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.007
- Ha, J.H., Spolar, R.S., Record, M.T., 1989. Role of the hydrophobic effect in stability of site-specific protein-DNA complexes. *J. Mol. Biol.* 209, 801–816.
- Horn, J.R., Russell, D., Lewis, E.A., Murphy, K.P., 2001. Van't Hoff and calorimetric enthalpies from isothermal titration calorimetry: are there significant discrepancies ? *Biochemistry (Mosc.)* 40, 1774–1778. doi:10.1021/bi002408e
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Huang, X., GAO, N., ZHANG, Q., 2007. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. *J. Environ. Sci.* 19, 1287–1292. doi:10.1016/S1001-0742(07)60210-1
- Hübner, U., Seiwert, B., Reemtsma, T., Jekel, M., 2014. Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment--indications from column experiments. *Water Res.* 49, 34–43. doi:10.1016/j.watres.2013.11.016
- Hu, J., Aizawa, T., Magara, Y., 1997. Evaluation of adsorbability of pesticides in water on powdered activated carbon using octanol-water partition coefficient. *Water Sci. Technol., Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes* Selected Proceedings of the 1st International Specialized Conference on Adsorption in the Water Environment and Treatment Processes 35, 219–226. doi:10.1016/S0273-1223(97)00134-0
- Hunter, C.A., Singh, J., Thornton, J.M., 1991. π - π interactions: the geometry and energetics of phenylalanine-phenylalanine interactions in proteins. *J. Mol. Biol.* 218, 837–846. doi:10.1016/0022-2836(91)90271-7
- Israelachvili, J. 2011. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd Edition. ed. Academic Press.
- Jagiello, J., Olivier, J.P., 2013. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon* 55, 70–80. doi:10.1016/j.carbon.2012.12.011
- Jagiello, J., Thommes, M., 2004a. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon, Carbon '03 Conference* 42, 1227–1232. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.022
- Jagiello, J., Thommes, M., 2004b. Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon, Carbon '03 Conference* 42, 1227–1232. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.022
- Jain, S.K., Pellencq, R.J.-M., Pikunic, J.P., Gubbins, K.E., 2006. Molecular Modeling of Porous Carbons Using the Hybrid Reverse Monte Carlo Method. *Langmuir* 22, 9942–9948. doi:10.1021/la053402z
- Jodeh, S., Abdelwahab, F., Jaradat, N., Warad, I., Jodeh, W., 2015. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* doi:10.1016/j.jaubas.2014.11.002
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43, 363–380. doi:10.1016/j.watres.2008.10.047
- Katritzky, A.R., Wang, Z., Tsikolia, M., Hall, C.D., Carman, M., 2006. Benzotriazole is thermally more stable than 1,2,3-triazole. *Tetrahedron Lett.* 47, 7653–7654. doi:10.1016/j.tetlet.2006.08.021
- Khan, A.M., Choi, C.-L., Lee, D.-H., Park, M., Lim, B.-K., Lee, J.-Y., Choi, J., 2007. Synthesis and properties of mecoprop-intercalated layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. Solids* 68, 1591–1597. doi:10.1016/j.jpcs.2007.03.045
- Klamt, A., 1995. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.* 99, 2224–2235. doi:10.1021/j100007a062

- Klamt, A., Eckert, F., 2000. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria* 172, 43–72. doi:10.1016/S0378-3812(00)00357-5
- Klamt, A., Diedenhofen, M., 2010. COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures - A review. *Fluid Phase Equilibria* 294, 1-2, pp. 31-38
- Knappe, D.R.U., Matsui, Y., Snoeyink, V.L., Roche, P., Prados, M.J., Bourbigot, M.-M., 1998. Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1694–1698. doi:10.1021/es970833y
- Knowles, R., 2005, Aromatic Interactions, MacMillan Group Meeting, <http://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/cation%20pi.pdf>
- Kryger, G., Silman, I., Sussman, J.L., 1999. Structure of acetylcholinesterase complexed with E2020 (Aricept®): implications for the design of new anti-Alzheimer drugs. *Structure* 7, 297–307. doi:10.1016/S0969-2126(99)80040-9
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004
- Lazar, P., Karlický, F., Jurečka, P., Kocman, M., Otyepková, E., Šafářová, K., Otyepka, M., 2013. Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 6372–6377. doi:10.1021/ja403162r
- Leenheer, J.A., Rostad, C.E., 2004. Fractionation and characterization of organic matter in wastewater from a swine waste-retention basin. DIANE Publishing.
- Lerbret, A., 2010. Etude de l'action bioprotectrice des sucres: une investigation par dynamique moléculaire et spectroscopie Raman. Editions universitaires europeennes EUE.
- Lerdkanchanaporn, S., Dollimore, D., Evans, S.J., 2001. Phase diagram for the mixtures of ibuprofen and stearic acid. *Thermochim. Acta, Material Characterization by Thermal Analytical Methods* 367–368, 1–8. doi:10.1016/S0040-6031(00)00656-0
- Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A., Mendoza-Barron, J., Hernandez-Orta, M.M.G., 2009. Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption onto granular activated carbon. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40, 622–629.
- Leyva-Ramos, R., Diaz-Flores, P.E., Leyva-Ramos, J., Femat-Flores, R.A., 2007. Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers. *Carbon* 45, 2280–2289. doi:10.1016/j.carbon.2007.06.010
- Leyva-Ramos, R., Geankoplis, C.J., 1985. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chem. Eng. Sci.* 40, 799–807.
- Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., Mendoza-Barron, J., 2012. External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chem. Eng. J.* 183, 141–151. doi:10.1016/j.cej.2011.12.046
- Li, J.-H., Zhou, B.-X., Cai, W.-M., 2007. The Solubility Behavior of Bisphenol A in the Presence of Surfactants. *J. Chem. Eng. Data* 52, 2511–2513. doi:10.1021/je700235x
- Li, K., Li, Y., Zheng, Z., 2010. Kinetics and mechanism studies of p-nitroaniline adsorption on activated carbon fibers prepared from cotton stalk by $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ activation and subsequent gasification with steam. *J. Hazard. Mater.* 178, 553–559.
- Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40, 2085–2100. doi:10.1016/S0008-6223(02)00069-6
- Li, Q., Snoeyink, V.L., Mariñas, B.J., Campos, C., 2003. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. *Water Res.* 37, 773–784. doi:10.1016/S0043-1354(02)00390-1
- Liu, Y., Sturtevant, J.M., 1995. Significant discrepancies between van't Hoff and calorimetric enthalpies. II. *Protein Sci. Publ. Protein Soc.* 4, 2559–2561. doi:10.1002/pro.5560041212
- Lodish, H., Berk, A., Zipursky, S.L., Matsudaira, P., Baltimore, D., Darnell, J., 2000. *Molecular Cell Biology*. N. Y. W H Freeman 4.

- Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 37, 1215–1221. doi:10.1016/S0008-6223(98)00317-0
- Lorena Bautista-Ibañez, K.R.-G., 2008. Calorimetric measurement of the CH/ π interaction involved in the molecular recognition of saccharides by aromatic compounds. *J. Org. Chem.* 73, 849–57. doi:10.1021/jo701926r
- Loska, K., Wiechula, D., 2003. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere* 51, 723–733. doi:10.1016/S0045-6535(03)00187-5
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641.
- Magnuson, M.L., Speth, T.F., 2005. Quantitative Structure–Property Relationships for Enhancing Predictions of Synthetic Organic Chemical Removal from Drinking Water by Granular Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7706–7711. doi:10.1021/es0508018
- Majoli, L., 2005. Elaboration, characterization and performances of new hydrophobic adsorbents : application to malodorous atmospheres and/or loaded in volatile organic compounds, Sciences de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462, 480–498. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.034
- Marsh, H., Reinoso, F.R., 2006. Activated Carbon. Elsevier.
- Mathews, A.P., Weber, W.J., 1976. Effects of External Mass Transfer and Intraparticle Diffusion on Adsorption Rates in Slurry Reactors. *AIChE Symp Ser* 73.
- Mehler, C., Klamt, A., Peukert, W., 2002. Use of COSMO-RS for the prediction of adsorption equilibria. *AIChE J.* 48, 1093–1099.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P., 2007. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon* 45, 1979–1988.
- Meyer, E.E., Rosenberg, K.J., Israelachvili, J., 2006. Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 15739–15746. doi:10.1073/pnas.0606422103
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Pollut., Special Issue Section: Ozone and Mediterranean Ecology: Plants, People, Problems* 157, 1721–1726. doi:10.1016/j.envpol.2008.11.045
- Miller, K.J., Savchik, J., 1979. A new empirical method to calculate average molecular polarizabilities. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7206–7213. doi:10.1021/ja00518a014
- Miteva, M., Guyon, F., Tufféry, P., 2010. Frog2 : Efficient 3D conformation ensemble generator for small compounds., *Nucleic Acids Res.* <http://www.mti.univ-paris-diderot.fr/>.
- Mittal, A., Kurup (Krishnan), L., Gupta, V.K., 2005. Use of waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 117, 171–178. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.09.016
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83–94. doi:10.1016/j.carbon.2003.09.022
- Mortazavi Manesh, S., 2014. Application of Ionic Liquids for Gas Sweetening (Thesis). University of Calgary.
- Motohiro, N., Hirota, M., 1998. Wiley: The CH/ π Interaction: Evidence, Nature, and Consequences - Motohiro Nishio, Minoru Hirota, Yoji Umezawa [WWW Document]. URL <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471252905.html> (accessed 4.3.15).
- Navarrete Casas, R., García Rodríguez, A., 2006. Interactions of xanthenes with activated carbon: I. Kinetics of the adsorption process. *Appl. Surf. Sci.* 252, 6022–6025. doi:10.1016/j.apsusc.2005.11.020

- Neves, C.M.S.S., Lemus, J., Freire, M.G., Palomar, J., Coutinho, J.A.P., 2014. Enhancing the adsorption of ionic liquids onto activated carbon by the addition of inorganic salts. *Chem. Eng. J.* 252, 305–310. doi:10.1016/j.cej.2014.05.009
- Nichols, E.M., Beadle, S.C., Einarson, M.D., 2000. Strategies For Characterizing Subsurface Release Of Gasoline Containing MTBE. American Petroleum Institute. Publication No. 4699. Washington DC
- Ocampo-Pérez, R., Abdel daïem, M.M., Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J.D., Sánchez-Polo, M., 2012. Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 385, 174–182.
- O'Connor, K.M., Corrigan, O.I., 2001. Preparation and characterisation of a range of diclofenac salts. *Int. J. Pharm.* 226, 163–179. doi:10.1016/S0378-5173(01)00800-6
- Ohba, T., Kanoh, H., Kaneko, K., 2004. Cluster-growth-induced water adsorption in hydrophobic carbon nanopores. *J. Phys. Chem. B* 108, 14964–14969.
- Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç., 2007. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. *J. Hazard. Mater.* 148, 727–734. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.037
- Paloma Arranz-Mascarós, C.B., 2012. Thermodynamics of Anion- π Interactions in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* doi:10.1021/ja311389z
- Palomar, J., Lemus, J., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2009. Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. *Carbon* 47, 1846–1856. doi:10.1016/j.carbon.2009.03.028
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L., 2000. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* 38, 1423–1436. doi:10.1016/S0008-6223(99)00261-4
- Pendleton, P., Wong, S.H., Schumann, R., Levay, G., Denoyel, R., Rouquero, J., 1997. Properties of activated carbon controlling 2-Methylisoborneol adsorption. *Carbon* 35, 1141–1149. doi:10.1016/S0008-6223(97)00086-9
- Pernot, P., 2013, Gestion des incertitudes en modélisation chimique, Laboratoire de Chimie Physique, Groupe Théosim, UMR8000 CNRS - Université Paris Sud, http://pagesperso.lcp.u-psud.fr/pernot/Downloads/M2_UE9_TP_Pernot.pdf
- Pillai, K.V., Renneckar, S., 2009. Cation- π interactions as a mechanism in technical lignin adsorption to cationic surfaces. *Biomacromolecules* 10, 798–804. doi:10.1021/bm801284y
- Prabhu, N.V., Sharp, K.A., 2005. Heat capacity in proteins. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 56, 521–548. doi:10.1146/annurev.physchem.56.092503.141202
- Punyapalakul, P., Sitthisorn, T., 2010. Removal of Ciprofloxacin and Carbamazepine by Adsorption on Functionalized Mesoporous Silicates. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 466 – 470.
- Qiao, W.M., Yoon, S.H., Korai, Y., Mochida, I., Inoue, S., Sakurai, T., Shimohara, T., 2004. Preparation of activated carbon fibers from polyvinyl chloride. *Carbon, Carbon '03 Conference* 42, 1327–1331. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.035
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 10, 716–724.
- Quinlivan, P.A., Li, L., Knappe, D.R.U., 2005. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* 39, 1663–1673. doi:10.1016/j.watres.2005.01.029
- Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*.
- Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., Leon, C.A.L.Y., Scaroni, A.W., 1997. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* 35, 1339–1348. doi:10.1016/S0008-6223(97)00072-9
- Ramukutty, S., Ramachandran, E., 2014. Reaction Rate Models for the Thermal Decomposition of Ibuprofen Crystals. *J. Cryst. Process Technol.* 4, 71–78.

- Rappé, A.K., Bernstein, E.R., 2000. Ab Initio Calculation of Nonbonded Interactions: Are We There Yet? *J. Phys. Chem. A* 104, 6117–6128. doi:10.1021/jp0008997
- Ravikovitch, P.I., Vishnyakov, A., Russo, R., Neimark, A.V., 2000. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms†. *Langmuir* 16, 2311–2320. doi:10.1021/la991011c
- Reza, R.A., Ahmaruzzaman, M., Sil, A.K., Gupta, V.K., 2014. Comparative Adsorption Behavior of Ibuprofen and Clofibric Acid onto Microwave Assisted Activated Bamboo Waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 9331–9339. doi:10.1021/ie404162p
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2003. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C pi-cation interactions. *Water Res.* 37, 3335–40. doi:10.1016/S0043-1354(03)00177-5
- Schottel, B.L., Chifotides, H.T., Dunbar, K.R., 2007. Anion- π interactions. *Chem. Soc. Rev.* 37, 68–83. doi:10.1039/B614208G
- Schürer, G., Peukert, W., 2005. Prediction of Adsorption Equilibria from Physical Properties of the Pure Components. *Adsorption* 11, 43–47. doi:10.1007/s10450-005-5896-5
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 1994. Book Review. *Int. J. Environ. Health Res.* 4, 180–181. doi:10.1080/09603129409356816
- Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., 1981. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 136–142. doi:10.1016/0021-9797(81)90056-4
- Shiau, I.-L., McGinnis, G.D., 1991. Thermal reaction of pentachlorophenol and its salts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 18, 341–352. doi:10.1016/0165-2370(91)87011-A
- Shih, Y.-H., Chen, M.-Y., 2010. Effect of Cations on Degradation of Pentachlorophenol by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles.
- Sing, K.S.W., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57. doi:10.1351/pac198557040603
- Sinnokrot, M.O., Valeev, E.F., Sherrill, C.D., 2002. Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10887–10893. doi:10.1021/ja025896h
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J., 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chem. Eng. J.* 240, 443–453.
- Sotelo, J.L., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J., 2012. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 967–974.
- Sulaymon, A.H., Ahmed, K.W., 2007. Competitive Adsorption of Furfural and Phenolic Compounds onto Activated Carbon in Fixed Bed Column. *Environ. Sci. Technol.* 42, 392–397. doi:10.1021/es070516j
- Swarbrick, J., 1987. Clarke's isolation and identification of drugs. Second Edition. Edited by A. C. Moffatt. Pharmaceutical Press: London. 1986. 1248 pp. 24.6 × 18.9 cm. ISBN 0-85369-166-5. £88.00. *J. Pharm. Sci.* 76, 420–421. doi:10.1002/jps.2600760520
- Tang, G.C.C., 2007. Roles of Background Compound Molecular Size and Adsorbent Pore Size Distribution in Competitive Adsorption on Activated Carbon. ProQuest.
- Tellinghuisen, J., 2006. Van't Hoff analysis of $K^{\circ}(T)$: How good...or bad? *Biophys. Chem.* 120, 114–120. doi:10.1016/j.bpc.2005.10.012
- Terzyk, A.P., 2004. Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 275, 9–29. doi:10.1016/j.jcis.2004.02.011
- Terzyk, A.P., 2003. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268, 301–329. doi:10.1016/S0021-9797(03)00690-8

- Tudja, P., Khan, M.Z.I., Meštrovic, E., Horvat, M., Golja, P., 2001. Thermal Behaviour of Diclofenac Sodium: Decomposition and Melting Characteristics. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 49, 1245–1250. doi:10.1248/cpb.49.1245
- Turbomole, 2013. . University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.
- Vacher, L., 2004. Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens, chimie analytique et environnement, Université de Bordeaux I.
- Vaitheeswaran, S., Rasaiah, J.C., Hummer, G., 2004. Electric field and temperature effects on water in the narrow nonpolar pores of carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* 121, 7955–7965. doi:10.1063/1.1796271
- Vajda, A.M., Barber, L.B., Gray, J.L., Lopez, E.M., Bolden, A.M., Schoenfuss, H.L., Norris, D.O., 2011. Demasculinization of male fish by wastewater treatment plant effluent. *Aquat. Toxicol.* 103, 213–221. doi:10.1016/j.aquatox.2011.02.007
- Varma, M.M., 2014. Formulation, Physicochemical Evaluation, and Dissolution. *Studies of Carbamazepine Solid Dispersions. Intern. Journ. of Pharm. Sci. and Nano.* 5, 3.
- Villaescusa, I, Fiol, N, Poch, J, Bianchi, A and Bazzicalupi, C. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination.* 270(1-3): 135-142.
- Viswanathan, B., Indra Neel, P., Varadarajan, T. K., Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials, National Centre for Catalysis Research, Department of Chemistry, <https://nccr.iitm.ac.in/e%20book-Carbon%20Materials%20final.pdf>
- Wales, D., 2005. *Intermolecular Forces and Clusters I.* Springer Science & Business Media.
- Wang, C., Li, H., Liao, S., Zhang, D., Wu, M., Pan, B., Xing, B., 2014. Sorption affinities of sulfamethoxazole and carbamazepine to two sorbents under co-sorption systems. *Environ. Pollut.* 194, 203–209. doi:10.1016/j.envpol.2014.07.033
- Wang, J., Liu, Z., 2012. An efficient synthetic strategy for high performance polysulfone: ionic liquid/zwitterion as reaction medium. *Green Chem.* 14, 3204–3210. doi:10.1039/C2GC35704F
- Wang, L., Huang, Z., Zhang, M., Chai, B., 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition. *Chem. Eng. J.* 189–190, 168–174. doi:10.1016/j.cej.2012.02.049
- Wang, W., Zhang, Y., Wang, Y.-B., 2014. Noncovalent π ··· π interaction between graphene and aromatic molecule: Structure, energy, and nature. *J. Chem. Phys.* 140, 094302. doi:10.1063/1.4867071
- Weast, R., Lide, D., Astle, M., Beyer, W., 1990. *Handbook of Chemistry and Physics.* Boca Raton, Floride : CRC Press, p. D–144 à D–146.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Werner, A., Hackemann, E., Hasse, H., 2014. Temperature dependence of adsorption of PEGylated lysozyme and pure polyethylene glycol on a hydrophobic resin: Comparison of isothermal titration calorimetry and van't Hoff data. *J. Chromatogr. A* 1356, 188–196. doi:10.1016/j.chroma.2014.06.056
- Wigton, A., Kilduff, J.E., 2004. Modeling Trichloroethylene Adsorption by Activated Carbon Preloaded with Natural Dissolved Organic Matter Using a Modified IAST Approach. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5825–5833. doi:10.1021/es049676a
- Williams, D.H., Stephens, E., O'Brien, D.P., Zhou, M., 2004. Understanding noncovalent interactions: ligand binding energy and catalytic efficiency from ligand-induced reductions in motion within receptors and enzymes. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 43, 6596–6616. doi:10.1002/anie.200300644
- Wuana, R.A., Sha'Ato, R., Iorhen, S., 2015. Aqueous phase removal of ofloxacin using adsorbents from *Moringa oleifera* pod husks. *Adv. Environ. Res.* 4, 49–68. doi:10.12989/aer.2015.4.1.049
- Xu, J., Wang, L., Zhu, Y., 2012. Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption. *Langmuir* 28, 8418–8425. doi:10.1021/la301476p

- Yang, K., Wu, W., Jing, Q., Jiang, W., Xing, B., 2010. Competitive adsorption of naphthalene with 2,4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3021–3027. doi:10.1021/es100018a
- Yang, T., Lua, A.C., 2003. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation. *Microporous Mesoporous Mater.* 63, 113–124. doi:10.1016/S1387-1811(03)00456-6
- Yang, Z., 2008. Kinetics and mechanism of the adsorption of methylene blue onto ACFs. *J. China Univ. Min. Technol.* 18, 437–440. doi:10.1016/S1006-1266(08)60090-5
- Yao, X., Li, L., Li, H., He, S., Liu, Z., Ma, W., 2014. A new model for calculating the adsorption equilibrium constant of water vapor in micropores of activated carbon. *Comput. Mater. Sci.* 89, 137–141. doi:10.1016/j.commatsci.2014.03.037
- Yazaydin, A.O., 2007. Molecular simulation of the adsorption of organics from water.
- Zeng, G., Zhang, C., Huang, G., Yu, J., Wang, Q., Li, J., Xi, B., Liu, H., 2006. Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China. *Chemosphere* 65, 1490–1499. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.013
- Zhang, W.-M., Chen, J.-L., Pan, B.-C., Zhang, Q.-X., 2005. Competitive and cooperative adsorption behaviors of phenol and aniline onto nonpolar macroreticular adsorbents. *J. Environ. Sci. China* 17, 529–534.
- Zhi, H., Zheng, J., Chang, Y., Li, Q., Liao, G., Wang, Q., Sun, P., 2015. QSAR studies on triazole derivatives as sglt inhibitors via CoMFA and CoMSIA. *J. Mol. Struct.* 1098, 199–205. doi:10.1016/j.molstruc.2015.06.004
- Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M., 2014. Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Res.* 65, 297–306. doi:10.1016/j.watres.2014.07.043
- Žilnik, L.F., Jazbinšek, A., Hvala, A., Vrečer, F., Klamt, A., 2007. Solubility of sodium diclofenac in different solvents. *Fluid Phase Equilibria, Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design* 11th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design 261, 140–145. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.020
- Zordok, W.A., El-Shwiniy, W.H., El-Attar, M.S., Sadeek, S.A., 2013. Spectroscopic, thermal analyses, structural and antibacterial studies on the interaction of some metals with ofloxacin. *J. Mol. Struct.* 1047, 267–276. doi:10.1016/j.molstruc.2013.04.076