

ADSORPTION DU BUTYLPARABÈNE SUR DU CHARBON ACTIVÉ À BASE DES COQUES DE COCO PROVENANT DE COTE D'IVOIRE

[BUTYL PARABEN ADSORPTION ON COAL BASED ON LOW COST OF COCONUT SHELLS FROM CÔTE D'IVOIRE]

*ATHEBA Grah Patrick¹⁻³, ALLOU N'guadi Blaise¹, DONGUI Bini Kouamé², KRA Drissa Ouattara¹, Gbassi K. Gildas⁴,
and TROKOUREY Albert¹*

¹Laboratoire de Chimie Physique,
Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22,
Abidjan, Cote d'Ivoire

²Laboratoire de Chimie et Environnement,
Université Jean Lorougnon Guédé, BP 150 Daloa,
Daloa, Côte d'Ivoire

³Institut National de Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement),
Université du Québec,
Québec, Canada

⁴Département de Chimie Générale et Analytique (UFR des Sciences Pharmaceutiques),
Université Félix Houphouët Boigny, BPV 34 Abidjan,
Abidjan, Cote d'Ivoire

Copyright © 2015 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the ***Creative Commons Attribution License***, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: The adsorption of an endocrine disruptor in the paraben family, (butyl paraben), from water resources on activated carbon has been studied. The activated carbon was prepared based on coconut shells considered "agricultural waste" in Côte d'Ivoire. The influence of both parameters on the effect of adsorption (the mass of the activated carbon and the pH of the reaction medium) has been studied. It is clear from these studies that the higher the amount of activated carbon is, the better is the amount of butyl paraben removed from water. Moreover, the adsorbed amount is much higher in an acid medium. Adsorption of activated carbon on butyl paraben follows the Langmuir, Freundlich and Temkin models because uptake is gradual monolayer to higher layers. The equilibrium parameters k and $1/n$ less than 1 indicate that the adsorption of butyl paraben on charcoal-based coconut shells is favorable. Adsorption of activated carbon on butyl paraben fits a second kinetic order as shown in representation of t/a versus time; with a thermodynamic constant of $0.1091 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

KEYWORDS: adsorption, activated carbon, butyl paraben, isotherm, kinetics.

RESUME: L'adsorption d'un perturbateur endocrinien de la famille des parabènes, le butylparabène, des ressources aquatiques sur charbon actif a fait l'objet de cette étude. Le charbon actif utilisé a été préparé à base de coques de coco considérées comme "déchets agricoles" en Côte d'Ivoire. L'influence de deux paramètres clés sur l'effet d'adsorption, la masse du charbon actif et le pH du milieu réactionnel, a été étudiée. Il ressort de ces études que plus la quantité de charbon actif est grande, meilleure est la quantité de butylparabène retenue, dans les conditions expérimentales utilisées. Par

ailleurs, la quantité adsorbée est la plus élevée en milieu acide. L'adsorption du butylparabène sur le charbon actif suit les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, car la captation se fait progressivement de la monocouche vers les couches supérieures. Les paramètres d'équilibre k et $1/n$ inférieurs à 1, indiquent que l'adsorption du butylparabène sur charbon actif à base de coques de coco est favorable. L'adsorption du butylparabène sur le charbon actif suit une réaction d'ordre 2 comme le montre la représentation de t/a en fonction du temps ; avec une constante thermodynamique de $0,1091 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

MOTS-CLEFS: adsorption, charbon actif, butylparabène, isotherme, cinétique.

1 INTRODUCTION

Les produits chimiques occupent une place de plus en plus importante dans la vie moderne et sont essentiels à beaucoup d'économies nationales, mais leur gestion irrationnelle remet en cause la réalisation d'objectifs de développement essentiels [1]. En effet, la santé dépend du bon fonctionnement du système endocrinien, qui régule la sécrétion d'hormones essentielles, par exemple, au métabolisme, à la croissance, au développement, au sommeil et à l'humeur. Certaines substances, connues sous le nom de perturbateurs endocriniens, notamment les résidus de produits pharmaceutiques tels que les parabènes, peuvent menacer une ou plusieurs fonctions du système endocrinien et ainsi accroître le risque de problèmes de santé. Ils peuvent notamment contribuer à l'apparition de la cryptorchidie, c'est-à-dire l'absence d'un ou des deux testicules dans le scrotum, chez le jeune garçon, du cancer du sein chez la femme, du cancer de la prostate, de troubles du développement du système nerveux et d'un déficit de l'attention d'une hyperactivité chez l'enfant, ainsi que du cancer de la thyroïde.

Il apparaît donc important, même nécessaire de trouver des moyens pour éliminer ces substances chimiques.

Les parabènes sont des agents antimicrobiens, agents anti fongicides et des antioxydants largement utilisés dans les cosmétiques, les médicaments et les industries agro-alimentaires [2],[3],[4]. D'où leur abondance dans les ressources aquatiques. Les parabènes sont fréquemment trouvés dans les environnements aquatiques à cause de leur application générale [5] et leurs concentrations dans les ressources aquatiques sont dans l'ordre du ng/L au µg/L [6]. Des études récentes ont montré l'effet oestrogénique des parabènes; en particulier, le propyl-parabène et le butylparabène (BPB) affectant de façon défavorable la sécrétion de la testostérone et la fonction mâle du système reproducteur chez les rats et les souris [7]. Par ailleurs des études ont montré que certains parabènes présentent une toxicité sur les mitochondries des testicules à de faibles concentrations [8].

Une large gamme de procédés tels que la précipitation chimique, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, les procédés électrolytiques, la coagulation, l'osmose inverse et l'adsorption sont utilisés pour éliminer les composés organiques des ressources aquatiques. Parmi ces procédés, le plus prometteur et techniquement efficace est l'adsorption avec un adsorbant approprié. Les charbons actifs sont des adsorbants polyvalents en raison de la disponibilité d'une vaste surface, leur structure poreuse et leur haute capacité d'adsorption. Mais le coût élevé limite leur utilisation. D'où la nécessité de produire du charbon actif à partir de matériaux moins chers pour le traitement des eaux usées dans les pays en développement.

Cette étude présente donc un double aspect environnemental. D'une part, éliminer un perturbateur endocrinien, en l'occurrence, le butylparabène, et d'autre part, valoriser la biomasse en transformant les résidus agricoles (coques de noix de coco) en charbon actif [9].

2 MATERIELS ET METHODES

2.1 LE CHARBON ACTIF ET LES PRODUITS CHIMIQUES

Les charbons actifs utilisés au cours de cette étude proviennent du charbon de coques de noix de coco ivoiriennes, préparé de façon artisanale. L'objectif de cette étude étant de minimiser les intrants chimiques, l'activation physique a été privilégiée. Les étapes de la préparation du charbon actif utilisé dans les tests ainsi que ses caractéristiques sont résumées dans les tableaux I et II.

Le BPB utilisé est un réactif de qualité analytique (pureté > 99%, Sigma Aldrich). Les solutions de BPB ont été préparées dans de l'eau déminéralisée. Le pH initial des solutions de BPB a été ajusté par du NaOH et du HCl fourni par Fisher Scientific (Canada).

L'adsorption du BPB a été surveillée par les mesures d'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Carry 50, Varian Canada Inc) à la longueur d'onde de 256 nm.

La quantité de BPB adsorbée a été déterminée en mesurant les concentrations résiduelles du BPB dans la phase liquide. Et cela se fait à travers la loi de Beer-Lambert:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (1)$$

Avec :

- A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- C (en mol.m⁻³) est la concentration de la substance absorbante ;
- l (en cm) est la longueur du trajet optique ;
- ε_{λ} (en m³.mol⁻¹.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

2.2 MÉTHODES

2.2.1 EQUILIBRE D'ADSORPTION

Cette étude permet de déterminer le temps nécessaire qu'il faut pour atteindre l'équilibre. Pour cela, différents flacons qui contiennent 200 mL d'eau distillée et 5 g/L de charbon actif ont été contaminés par 10 mg/L de butylparabène (BPB). Les flacons ont été agités à 150 tr/min à 25 ± 2°C, pH = 7,0 ± 0,5 pendant 24 heures. Des échantillons de ces flacons sont analysés par spectrophotométrie au cours de l'expérience pour déterminer l'absorbance. L'expérience s'arrêtera lorsque la concentration résiduelle ne variera pratiquement plus. Le temps d'équilibre sera le temps à partir duquel la concentration résiduelle reste constante.

2.2.2 EFFET DE MASSE DU CHARBON ACTIF

Il s'agit de déterminer la meilleure dose qu'il faut pour éliminer une quantité donnée de BPB. L'expérience est réalisée à pH neutre. Quatre flacons contenant 200 mL d'eau distillée et respectivement 1g/L, 2g/L, 3g/L et 4g/L de charbon actif. Chaque erlenmeyer est contaminé par 10 mg/L de BPB. Des échantillons de ces flacons sont ensuite placés dans le spectrophotomètre afin de mesurer l'absorbance. Le temps de prélèvement dépendra du temps d'équilibre.

2.2.3 EFFET DU PH

Le but est de déterminer les effets du pH sur le processus d'adsorption du BPB. L'expérience est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celle faite pendant l'effet de masse. Il faudra utiliser la meilleure dose de charbon actif retenue lors de l'effet de masse ainsi que la meilleure dose de charbon actif. L'adsorption est étudiée pour les valeurs de pH comprises entre 3 et 11. Le pH de la solution est ajusté en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Son évolution est contrôlée en fonction du temps.

2.2.4 TEST D'ADSORPTION

Cette expérience est réalisée afin de déterminer les isothermes d'adsorption. Elle consiste à utiliser des concentrations initiales différentes de BPB et la même masse de charbon actif. La masse de charbon actif a été arrangée d'après les résultats des épreuves de détermination de l'effet de dose du charbon actif. La température et le pH ont été maintenus à 25 ± 2 °C, et 7.0 ± 0.5, respectivement. Quant au temps de prélèvement, il dépendra du temps d'équilibre. Des échantillons de ces mélanges sont analysés par spectrophotométrie au cours de l'expérience.

2.2.5 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La dernière épreuve a concerné la cinétique d'adsorption. L'expérience a porté sur 200 mL de solution contaminée à 10 g/mL de concentration initiale du BPB et une concentration fixe de 5g/L de charbon actif. Les flacons ont subi une agitation à 150 tr/min; à 25 ± 2 °C, et à $\text{pH} = 7.0 \pm 0.5$. Les échantillons ont été pris à intervalle de temps régulier puis portés au spectrophotomètre pour déterminer l'absorbance.

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 ETUDE DE L'ADSORPTION DU BPB

Le but de cette étude est d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du charbon actif, et de déterminer le temps nécessaire au charbon actif pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire.

La **figure 1** montre que la capacité d'adsorption augmente avec le temps d'adsorption jusqu'à atteindre une valeur maximale qui ne change plus malgré l'augmentation du temps. Les sites d'adsorption sont occupés progressivement par les molécules de BPB jusqu'à leur saturation. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 180 minutes. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du BPB sur des sites facilement accessibles, suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité du charbon actif à la rétention du BPB. Des résultats similaires ont également été observés par Monarrez [10].

3.2 EFFET DE LA MASSE DU CHARBON ACTIF

L'étude de l'influence de la masse du charbon actif sur la capacité d'adsorption du BPB, a consisté à faire varier la quantité initiale du charbon actif tout en conservant la concentration initiale du BPB en solution.

La **figure 2** montre que l'augmentation de la masse du charbon actif influe sur la quantité du BPB adsorbée. Autrement dit, plus la masse en charbon actif augmente, plus le BPB est adsorbé. Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible dû aux valeurs élevées des doses appliquées en charbon actif. En effet si la masse du charbon actif dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité d'interaction (molécule-site) augmente également ; ce qui conduit à une meilleure rétention du BPB. Ces mêmes observations ont été faites par Djilani et al. [11], lors d'une étude de l'adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif.

3.3 EFFET DU PH

L'étude de l'adsorption du BPB sur le charbon actif est effectuée pendant 3 heures, à des valeurs de pH comprises entre 3 et 11 et sur des solutions contaminées à 10 mg/L du BPB. Cette gamme de pH permet d'examiner l'évolution de l'adsorption du BPB sous ces deux formes chimiques.

L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du BPB (**Figure 3**) indique que le pH joue un rôle important dans la cinétique d'adsorption. En effet, la concentration du BPB diminue considérablement en milieu acide qu'en milieu basique. La forme moléculaire présenterait une meilleure rétention que la forme anionique. Ceci est dû aux interactions chimiques à la surface du charbon actif. Plusieurs auteurs ont montré que la solubilité des composés organiques augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composés organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte. Ceci concorde avec les résultats de Peterson [12].

3.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION DU BPB

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption, et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans cette étude de les déterminer.

D'après la classification proposée par Gilles et al. [13] l'isotherme obtenue (**figure 4**) est de type L; type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores < 20 Å). Ceci signifie donc une diminution des sites d'adsorption disponibles,

quand la concentration de la solution augmente. L'adsorption du BPB serait de type mono moléculaire, le charbon étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait de faibles interactions adsorbant/adsorbé à la surface de ces supports, comme l'ont signalée J. Avom et al. [14], avec d'autres composés organiques. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs qui étudièrent l'adsorption d'autres molécules organiques sur d'autres adsorbants [15].

3.4.1 ISOTHERME DE LANGMUIR

La modélisation des isothermes d'adsorption est faite en recourant aux isothermes de Langmuir et de Freundlich dans la majorité des cas. Le modèle de Langmuir permet de calculer la capacité d'adsorption maximale des matériaux adsorbants [16]. Il est représenté mathématiquement par l'équation suivante :

$$a = \frac{a_m b C}{1 + b C} \quad (2)$$

La linéarisation de cette équation (l.1) permet d'écrire :

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \left(\frac{1}{a_m b} \right) \times \frac{1}{C} \quad (3)$$

Avec :

b , la constante thermodynamique de Langmuir liée au système adsorbé-adsorbant ;

a (mol/g) la quantité d'espèces adsorbées par gramme de solide à l'équilibre et a_m (mol/g) la quantité d'espèces adsorbées par gramme de solide nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche mono moléculaire ;

C (mg/L) représente la concentration résiduelle du liquide à l'équilibre [17],[18].

La pente de la représentation graphique de $\frac{1}{a}$ en fonction de $\frac{1}{C}$ permet de calculer les constantes a_m et b .

Le tableau III indique que le coefficient de corrélation se rapproche de la valeur 1. L'adsorption du butylparabène sur ce charbon actif peut être décrite par le modèle de Langmuir. L'application du modèle de Langmuir a permis de calculer la capacité d'adsorption maximale a_m nécessaire pour recouvrir la surface du charbon actif, et la constante thermodynamique de Langmuir b . La valeur de $a_m = 7,47$ mg/g indique que la quantité adsorbée à l'équilibre est assez faible. Cette faible capacité d'adsorption est due au fait qu'en présence d'une concentration faible en adsorbé, les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbé deviennent plus faibles [19]. Ce résultat a déjà été démontré par d'autres études [20].

3.4.2 ISOTHERME DE FREUNDLICH

Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (k et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés :

$$a = k C^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

où C (mg/L) est la concentration de l'adsorbé à l'équilibre ;

k et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de l'équation (4) est obtenue par passage en échelle logarithmique:

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \quad (5)$$

Si la représentation graphique de $\ln a$ en fonction de $\ln C$ donne une droite, on peut conclure que l'équation de Freundlich est applicable. Ce qui permet de calculer les constantes k et n [21]. L'isotherme d'adsorption du BPB sur le charbon actif peut aussi être décrite par le modèle de Freundlich car le coefficient de corrélation est supérieur à 0,9 (Tableau III). Les constantes de Freundlich, k et n respectivement associées à la capacité d'adsorption et à l'affinité d'adsorption, sont en accord avec celles déterminées par Ateba [20].

Ces deux informations confirment l'allure de l'isotherme (type L), ce qui montre l'existence d'une multicouche à la surface du charbon actif. La monocouche étant saturée, les couches supérieures aussi sont occupées par la molécule de BPB. C'est un phénomène lié aussi à la nature des pores et de la chimie de surface de notre charbon actif.

3.4.3 ISOTHERME D'ADSORPTION DE TEMKIN

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'équation de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [22]:

$$a = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \cdot \ln(A_T C_r) \quad (6)$$

avec:

a la quantité adsorbée (mg/g) ;

b_T la variation de l'énergie d'adsorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) ;

A_T la constante d'équilibre ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) ;

R la constante de gaz ($8,314 \text{ kJ/mol}$) ;

C_r la concentration résiduelle en mg/L ;

T la température absolue (K).

3.4.4 ISOTHERME DE DUBININ-RADUSHKEVICH

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 [23]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [24]. L'équation est exprimée comme suit :

$$a = a_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (7)$$

Cette équation peut être linéarisée sous la forme :

$$\ln a = \ln a_m - \beta \varepsilon^2 \quad (8)$$

Avec a_m , la capacité maximum théorique d'adsorbant adsorbé à la surface du solide et ε , le potentiel de Polanyi, correspondant à : $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{c_e})$ (9)

La constante β représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution. β et E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont liés par la relation : $E = 1/(2\beta)^{1/2}$, énergie d'adsorption.

Ainsi, en traçant $\ln(a)$ en fonction de ε^2 il est possible d'obtenir la valeur de a_m et de β . E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ le processus est dominé par la diffusion intra particule.

Les paramètres correspondant aux isothermes de Temkin et de Dubinin-Radushkevich sont repris consignés dans les Tableaux IV.

Au regard de ces résultats il ressort que l'adsorption du BPB sur charbon actif peut être décrite par le modèle de Temkin (coefficient de corrélation proche de 1) mais pas par le modèle de Dubinin-Radushkevich, car le coefficient est moins de 80%.

3.5 MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La modélisation de la cinétique d'adsorption du BPB a été faite à l'aide des équations cinétiques du premier ordre (modèle Lagergren) et du second ordre.

3.5.1 EQUATION DU PREMIER ORDRE

Lagergren a proposé en 1898 [25] un modèle cinétique du premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{da}{dt} = k_{ad1}(a_m - a) \quad (10)$$

Avec a_m , déterminée expérimentalement, représentant la quantité maximale adsorbée (mg/g), a la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) et k_{ad1} la constante du taux d'adsorption du premier ordre (min^{-1}).

L'équation (10) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{da}{(a_m - a)} = k_{ad1} dt \quad (11)$$

L'intégration de l'équation (11) donne [26] :

$$\ln(a_m - a) = \ln a_m - k_{ad1} t \quad (12)$$

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, la représentation graphique de l'équation (8) sera une droite avec k_{ad1} la pente de cette droite et $\ln a_m$ l'ordonnée à l'origine. Les paramètres cinétiques de ce modèle pourront être déduits.

3.5.2 EQUATION DU DEUXIÈME ORDRE

Le modèle du deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [27] :

$$\frac{da}{dt} = k_{ad2}(a_m - a)^2 \quad (13)$$

Où a et a_m représentent les mêmes grandeurs que dans l'équation (6), k_{ad2} est la constante du taux d'adsorption du pseudo-deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (13) donne :

$$\frac{1}{a_m - a} - \frac{1}{a_m} = k_{ad2} t \quad (14)$$

La forme modifiée de l'équation (14) est utilisée pour les études d'adsorption :

$$\frac{a_m - (a_m - a)}{a_m(a_m - a)} = k_{ad2} t \quad (15)$$

$$k_{ad2} t = \frac{a}{a_m^2 - a.a_m} \quad (16)$$

$$\frac{1}{k_{ad2} t} = \frac{a_m^2 - a.a_m}{a} \quad (17)$$

$$\frac{1}{k_{ad2} t} = \frac{a_m^2}{a} - a_m \quad (18)$$

$$\frac{a_m^2}{a} = \frac{1}{k_{ad2} t} + a_m \quad (19)$$

La multiplication de tous les termes de l'équation (19) par $\frac{t}{a_m^2}$ donne [28]:

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_{ad2} (a_m)^2} + \frac{t}{a_m} \quad (20)$$

La représentation graphique de $\frac{t}{a} = f(t)$, où $\frac{1}{a_m}$ est la pente et $\frac{1}{k_{ad2} (a_m)^2}$ est l'ordonnée à l'origine, permet de déterminer les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique k_{ad2} et la capacité d'adsorption à l'équilibre a_m .

Les paramètres associés aux modèles du premier et du second ordre sont consignés dans le tableau V.

Les coefficients de corrélation sont proche de 1 (Tableau V) mais l'écart relatif au niveau de la réaction d'ordre 2 est faible (10,22%) par rapport à l'ordre 1 (20,41%). La réaction d'adsorption du BPB sur le charbon actif serait d'ordre 2. Kifuni et al. [29] ont déterminé aussi une réaction d'ordre 2 lors d'une étude de l'adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif à base de la Bagasse de canne à sucre.

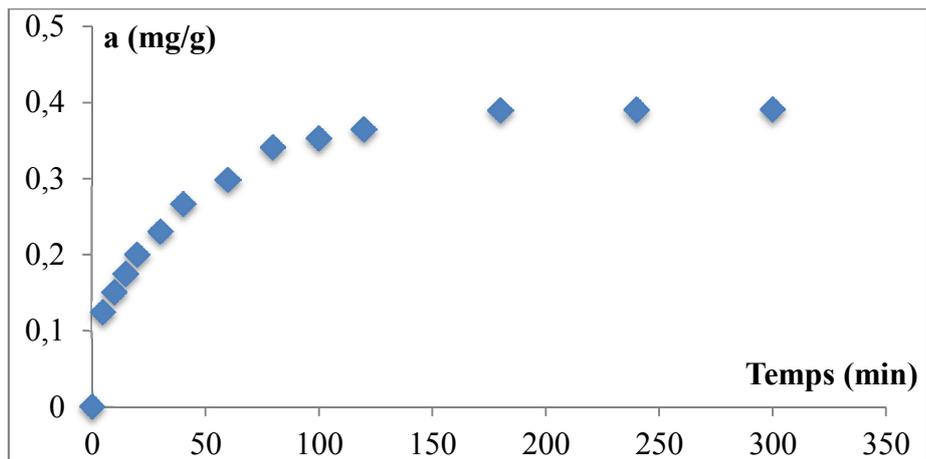


Figure 1: Capacité d'adsorption du BPB sur le charbon actif

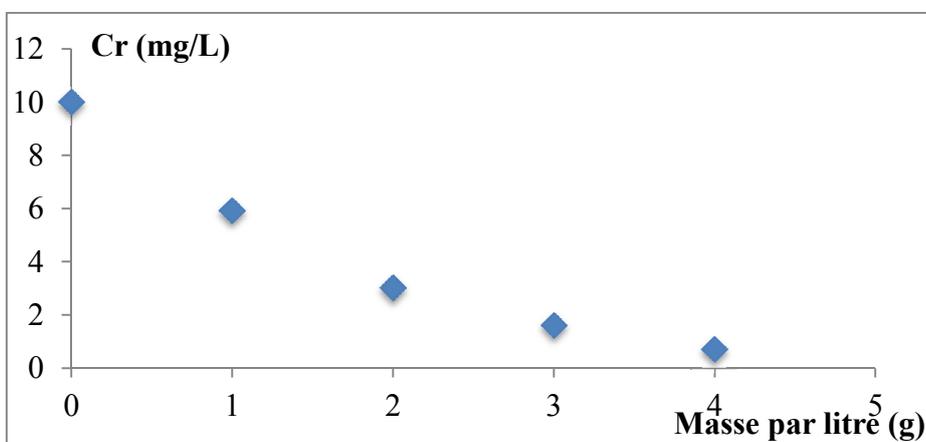


Figure 2: Effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption du BPB

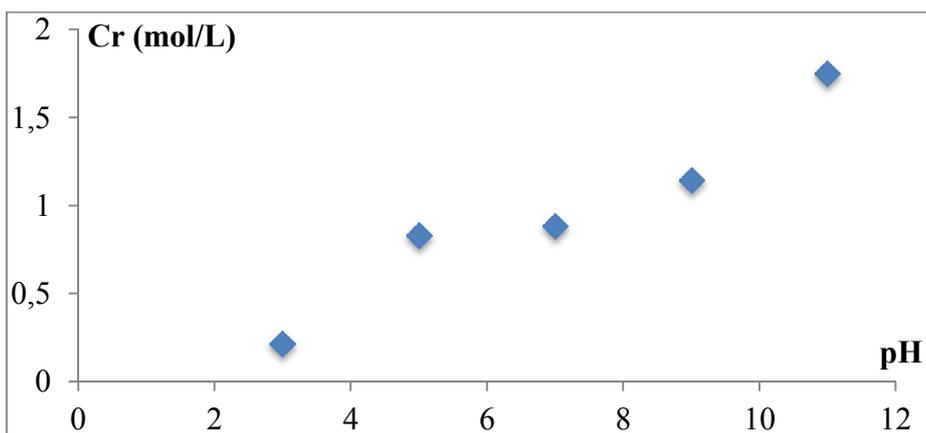


Figure 3: Effet du pH de la solution aqueuse sur l'adsorption du BPB

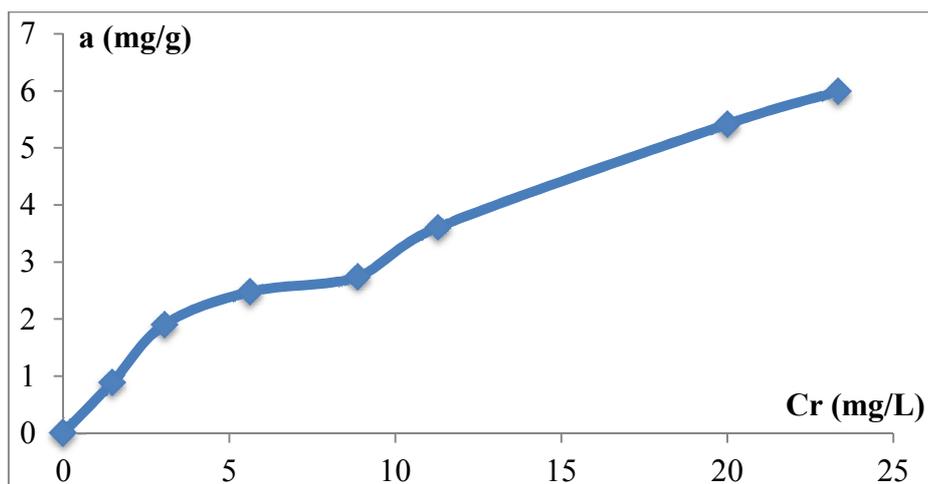


Figure 4: Isotherme d'adsorption du butylparabène

Tableau I: Caractéristiques des étapes de la préparation du charbon (carbonisation artisanale) actif utilisé dans les tests.

ECHANTILLON DU CHARBON ACTIF PREPARE		
PYROLYSE	Paramètres (gaz, débit de gaz, température du four, temps de pyrolyse)	VARIABLES
ACTIVATION	Durée du plateau	3 heures
	Gaz utilisés	N ₂ + CO ₂
	Débit du gaz (mL/min)	100
	Température du plateau (°C)	800
	Vitesse de montée en température	20°C/min (de 20°C à 800°C)

Tableau II: Quelques caractéristiques du charbon actif préparé à partir de coque de coco d'origine ivoirienne (masse de départ : 500g et masse de charbon actif obtenu après traitements: 215g) [20]

ECHANTILLON DE CHARBON ACTIF PREPARE			
PHYSIQUES	Rendement (%)	43	
	Q _m (mmol.g ⁻¹)	4,54	
	R ²	0,998	
	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	443	
CHIMIQUES (Boehm, pH)	Acides (méq/g)	-OH	0,172
		-COO-	1,038
		-COOH	2,780
	Bases (méq/g)	1,075	
	pH résiduel	10,2	
STRUCTURES	Taille des grains	1mm < φ < 2 mm	
	Aspect	Paillettes	

Tableau III : Paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich

Langmuir			Freundlich		
R ²	a _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	k (mg/g).(mg/L) ^{1/n}	n
0,9799	7,47	0,0939	0,973	0,7731	1,5516

Tableau IV : Paramètres des équations de Temkin et de Dubinin-Radushkevich

Temkin			Dubinin-Radushkevich		
R ²	A _T (L.mg ⁻¹)	b _T (J.mol ⁻¹ .g.mg ⁻¹)	R ²	a _m (mg/g)	β
0,9092	0,8743	1402,3728	0,7852	3,9287	10 ⁻⁶

Tableau V : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du BPB sur charbon actif.

a _m exp (mg/g)	Cinétique d'ordre 1				Cinétique d'ordre 2			
	a _m théo (mg/g)	k _{ad1} (min ⁻¹)	R ²	Δa _m (%)	a _m théo (mg/g)	k _{ad2} (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	Δa _m (%)
0,3896	0,3101	0,0216	0,988	20,41	0,4294	0,1091	0,995	10,22

4 CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'évaluer la capacité du butylparabène à s'adsorber sur un charbon activé à base de coques de coco d'origine ivoirienne. Et ainsi contribuer à l'élimination du butylparabène des ressources aquatiques. Toutefois, pour mener à bien cette recherche, non seulement le facteur temps, mais également certains paramètres opératoires dont l'impact est de première importance ont été pris en compte. Il s'agit de la masse du charbon actif et du pH de la solution.

Les expériences d'adsorption du BPB ont été menées sur du charbon activé fait à base de coques de coco de Côte d'Ivoire. L'équilibre d'adsorption du BPB sur ce charbon actif est atteint après un temps de contact de trois heures. Un temps de trois heures a donc été utilisé tout au long de cette étude. Concernant l'effet de la masse du charbon actif en solution, les expériences réalisées ont permis de montrer que plus la quantité du charbon actif est grande plus grande est la quantité du BPB retenue. Néanmoins en extrapolant les résultats, nous pouvons évaluer la quantité maximale, capable d'éliminer la quasi-totalité du polluant.

En outre, il a été montré que le pH de la solution présente un impact important dans le processus d'adsorption du BPB sur le charbon actif. En effet, pour des pH acides, la quantité du BPB adsorbée est beaucoup plus importante qu'en milieu neutre ou basique.

Trois modèles ont été utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption à savoir les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. Ces trois modèles étant valables, car la captation se fait progressivement de la monocouche aux couches supérieures.

Par ailleurs, la représentation linéaire de l'équation d'ordre 2 a permis de montrer que la réaction d'adsorption du BPB sur le charbon actif préparé est d'ordre 2 avec une constante thermodynamique de 0,1091 g.mg⁻¹.min⁻¹.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient sincèrement le Pr. GBASSI Gildas pour son aide au Laboratoire National de la Santé Publique de Côte d'Ivoire.

REFERENCES

- [¹] Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) (2013) : *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals*.
- [²] NICOLI, S., ZANI, F., BILZI, S., BETTINI, R. & SANTI, P. (2008): Association of nicotinamide with parabens: Effect on solubility, partition and transdermal permeation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 69, 613–621.
- [³] GRYGLIK, D., LACH, M. & MILLER, J. S. (2009): The aqueous photosensitized degradation of butylparaben. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8, 549–555.
- [⁴] TAY, K. S., RAHMAN, N. ABD. & ABAS, MHD. R. B. (2010): Kinetic studies of the degradation of parabens in aqueous solution by ozone oxidation. *Environmental Chemistry Letters* 8, 331–337.
- [⁵] RADOVAN, C., CINGHITA, D., MANEA, F., MINCEA, M., COFAN, C. & OSTAFE, V. (2008): Electrochemical sensing and assessment of Parabens in hydro-alcoholic solutions and water using a boron-doped diamond electrode. *Sensors* 8, 4330–4349.
- [⁶] TERASAKI, M., TAKEMURA, Y. & MAKINO, M. (2012): Parabenchlorinated derivatives in river waters. *Environmental Chemistry Letters* 10, 401–406.
- [⁷] TERASAKA, S., INOUE, A., TANJI, M. & KIYAMA, R. (2006): Expression profiling of estrogen-responsive genes in breast cancer cells treated with alkylphenols, chlorinated phenols, parabens, or bis- and benzoylphenols for evaluation of estrogenic activity. *Toxicology Letters* 163, 130–141.
- [⁸] TAVARES R. S., MARTINS F. C., OLIVEIRA P. J., RAMALHO-SANTOS J. and PEIXOTO F. P. (2009): "Paraben in male infertility – Is there a mitochondrial connection?" *Reproductive technology* 27(1): 1-7.
- [⁹] P. ATHEBA, D. BAMBA, A. TROKOUREY, D. ROBERT, B. DONGUI, J.V. WEBER (2012): Use of Ivory Coast natural resource for the wastewater treatment: Preparation and optimization of activated carbon from coconut chars *International Journal of Porous Materials* ; 2(4): 25-29.
- [¹⁰] MONARREZ I. M. (2004): Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de doctorat, institue agronomique Paris – Grignon.
- [¹¹] C. DJILANI, R. ZAGHDOUDI, F. DJAZI ET B. BOUCHEKIMA (2012) : Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif. *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 15 N°3 (2012) 407 – 415.
- [¹²] S. M. PETERSON, G. E. BATLEY (1993): The fate of endosulfan in aquatic ecosystems. *Environ Pollut.* , 82, 143-152.
- [¹³] C.H. GILES, D. SMITH (1974): *J. Colloid Interf. Sci.* 47, 755-765.
- [¹⁴] J. AVOM, J. K. MBADCAM, M. R. L. MATIP, P. GERMAIN (2001): *African Journal of Science and Technology* , 2:2, 1-7.
- [¹⁵] SUN L, YU H, FUGESTU B. (2012): Graphene oxide adsorption enhanced by *in situ* reduction with sodium hydrosulfite to remove Acridine orange from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 203-204: 101-110.
- [¹⁶] J. AVOM, J. K. MBADCAM, M. R. L. MATIP, P. GERMAIN (2001): *African Journal of Science and Technology* , 2:2, 1-7.
- [¹⁷] A. S. MOHAMMED (2002) : Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale. Thèse de doctorat, Faculté des sciences, Université de Neuchâtel, 7-22.
- [¹⁸] I. LANGMUIR (1918): *J. Am. Chem. Soc.*; 40, 1361.
- [¹⁹] CHITOUR S.E. (1981) : *Chimie des surfaces : Introduction à la Catalyse*, Office Publication Universitaire 2è Ed, Alger.
- [²⁰] GRAH PATRICK ATHEBA (2009) : *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé*. Thèse de l'Université PAUL VERLAINE, METZ. pp. 192
- [²¹] M. F. CARVALHO, A. F. DUQUE, I. C. GONCALVES, P. M. L. CASTRO (2006): Adsorption of fluorobenzene onto granular activated carbón: isotherm and bioavailability studies, *Bioresource Technology*, doi: 10.1016/j.biortech. 2006.11.001.
- [²²] KAVITHA.D, NAMASIVAYAM.C. (2007): Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* 98 , 14–21
- [²³] ÖZCAN.A, MINE ÖNCÜ E., SAFA ÖZCAN.A, (2006): Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 90–97
- [²⁴] HORSFALL JNR. M. AND AYEBAEMI I. SPIFF (2005): Equilibrium Sorption Study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) Waste Biomass, *Acta Chim. Slov.* 52 , 174–181
- [²⁵] QUEK S. Y., WASE D. A. J. et FORSTER C. F. (1998): The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water S. A.*, 24 (3) : 251-256.

-
- [²⁶] WENG C. H.; HUANG C. P. (2004): Adsorption characteristics of Zn(II) from dilute aqueous solution by fly ash. *Colloid. Surf. A.*, 247 (1-3) : 137–143.
- [²⁷] Mc KAY G., HO Y. S. (1999): Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34 (5) : 451–465.
- [²⁸] HORSFALL M., SPIFF A. I. (2004): Studies on the effect of pH on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by *Caladium bicolor* (wild cocoyam) biomass. *Electron. J. Biotech.*, 7(3) : 1-7.
- [²⁹] ANATOLE KIFUANI KIA MAYEKO, PHILIPPE NOKI VESITULUTA, JOSAPHAT NDELO DI PHANZU (2012) : Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 6(3): 1337-1359.