

Prétraitement par ultrasons d'une poudre de charbon actif dans différentes solutions et influence sur l'adsorption d'ibuprofène

Comptes Rendus Chimie 23 (2020) 17-31

Hanen Guedidi ; Laurence Reinert ; Jean – Marc Lévêque ; Sandrine Delpoux ; Yasushi Soneda ; Nizar Bellakhal ; Laurent Duclaux

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



Résumé

Le but de ce travail était d'étudier l'incidence des ultrasons à la fréquence basse (20 kHz) ou élevée (500 kHz) et de la solution de traitement [H_2O_2 (35%), Eau UHQ et HCOOH (98%)] sur une surface de charbon actif en relation avec les propriétés d'adsorption de l'ibuprofène. Alors que les échantillons soniqués à 20 kHz en H_2O_2 a permis une réduction de la taille des particules en particules submicrométriques, une sonication à 500 kHz, et quelle que soit la solution, les particules micrométriques d'origine ont été préservées. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des carbones bruts et modifiés étaient typiques des adsorbants microporeux-mésoporeux. De façon surprenante, presque aucun changement n'a été observé dans la chimie de surface après sonication dans l'eau ou HCOOH à 500 kHz, alors que le même traitement à 20 kHz a conduit à une oxydation de la surface. La sonication à 500 kHz était plus efficace pour augmenter l'adsorption d'ibuprofène que la sonication à 20 kHz.

1. Introduction

La propagation des ondes acoustiques dans les liquides génère plusieurs effets physiques (parmi la réduction de la taille des particules, le mélange efficace, le transport de masse et les ondes de choc) qui peuvent affecter les particules dispersées en très peu de temps. En particulier, les ultrasons basse fréquence (20–100 kHz) favorisent l'émergence de ces effets physiques à travers le phénomène physique unique appelé cavitation, qui est la naissance, la croissance et l'implosion de microbulles hautement énergétiques. Des études récentes ont montré que l'irradiation par ultrasons de divers matériaux carbonés à basses fréquences permet de modifier à la fois leur texture et la chimie de surface. Par exemple, les dommages mécaniques provoqués par la sonication sur des nanotubes de carbone à parois multiples et des particules de noir de carbone ont été signalés [1 , 2]. La préparation par ultrasons de nanofeuilles de carbone à partir de paillettes de graphite intercalées ou non [3 , 4] et de particules de noir de carbone [5] a également été mentionnée. La préparation par ultrasons de graphène ou d'oxyde de graphène par exfoliation de graphite sous assistance ultrasonique a également été largement étudiée [6 , 7 , 8]. Récemment, Levêque et al. [9] a réussi à générer des nanoparticules de carbone vitreux qui est l'un des matériaux carbonés les plus durs à l'échelle de Mohs sous une irradiation intense à basse fréquence. De plus, quelques auteurs ont trouvé un impact des ondes ultrasonores sur la cinétique d'adsorption notamment en augmentant le transfert des contaminants vers le charbon actif. Par exemple, Hamdaoui et al. [10] ont étudié l'effet des ultrasons basse fréquence (21 kHz) sur l'adsorption et la désorption du p-chlorophénol sur un charbon actif granulaire. Ils ont observé que la capacité d'adsorption et la cinétique étaient améliorées sous irradiation ultrasonique avec seulement une très petite modification de la distribution granulométrique du charbon actif. De même, le taux de désorption plus élevé également observé sous ultrasons s'explique par l'existence de microjets à grande vitesse et d'ondes de choc haute pression produites par cavitation acoustique, conduisant par la suite à un clivage amélioré des interactions intermoléculaires entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant.

Bien que toutes les études citées ci-dessus mettent l'accent sur l'efficacité des ultrasons pour diminuer les distributions granulométriques ou pour affecter les mécanismes d'adsorption / désorption, aucun article n'a encore été publié, à notre connaissance, sur les conséquences de l'utilisation des ultrasons sur la chimie de surface de ces matériaux de carbone. Cependant, il est bien connu que les ultrasons sont responsables de la production de radicaux libres en solution [11] qui peuvent interagir avec l'adsorbant solide dispersé et ainsi modifier sa chimie de surface et par conséquent ses propriétés d'adsorption.

Dans les solutions aqueuses, la scission homolytique des molécules H_2O lors de la phase d'effondrement des bulles de cavitation conduit à la formation de radicaux OH^\bullet , qui sont alors capables de réagir dans la zone liquide limite entourant les bulles [12]. La cinétique de la sonolyse de l'eau saturée en argon, conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène, s'est avérée plus rapide à 514 kHz qu'à 20 kHz [13]. Plusieurs solvants organiques purs ou solutions aqueuses ont également été soumis à des ultrasons dans le but d'identifier des espèces indétectables dans des conditions silencieuses afin d'établir des voies de réaction induites par l'irradiation. Comme par exemple, la sonolyse d'une solution à 0,1-3 mol/L d'acide formique a été trouvée pour donner principalement H_2 et CO_2 dans la phase gazeuse, ainsi que des traces d'acide oxalique et de formaldéhyde dans la phase liquide quelle que soit la fréquence ultrasonique [14]. La sonolyse de la solution de HCOOH à des fréquences ultrasonores élevées (quelques centaines de kHz) a également généré du CO et du CH_4 supplémentaires en quantités plus élevées que H_2 et CO_2 , reconnaissant ainsi l'activité chimique intense des ultrasons haute fréquence par rapport à la basse [14 , 15]. Le H_2 produit in situ peut être utilisé comme un moyen chimique pour réduire certains groupes fonctionnels oxygénés habituellement trouvés à la surface des matériaux carbonés.

Liu et coll. ont rapporté l'oxydation d'un charbon actif dans des solutions d'hypochlorite de sodium de différentes concentrations sous irradiation ultrasonique pendant 2 h à 40 kHz et l'étude ultérieure de l'élimination du Co (II) des solutions aqueuses par les charbons actifs oxydés préparés [16]. Les auteurs ont conclu que l'assistance ultrasonique de l'imprégnation d'hypochlorite de sodium sur les matériaux carbonés augmentait considérablement le taux d'oxydation du carbone conduisant à une capacité d'adsorption de Co (II) plus élevée par rapport à l'oxydation en utilisant une méthodologie d'imprégnation unique. Nous avons également montré précédemment que l'oxydation de la surface d'un charbon actif granulaire par le peroxyde d'hydrogène était favorisée en utilisant une sono-imprégnation à 20 kHz [17].

Le traitement par ultrasons devrait modifier la texture du charbon actif en raison des effets mécaniques des ondes ultrasonores, ainsi que la chimie de surface par la réaction avec les radicaux OH^\bullet produits par la sonolyse de l'eau ou avec d'autres types d'espèces provenant d'autres

solvants. dégradation.

Soutenu par les résultats précédemment publiés, nous avons envisagé que nous pourrions soit oxyder, soit réduire la surface des charbons actifs par sonication en faisant varier à la fois la nature du solvant et la fréquence des ultrasons. En effet, la nature des solutions de sonication (eau UHQ ou 35% H₂O₂ ou 98% d'acide formique) a été choisie car nous voulions explorer les possibles réactions redox du charbon actif avec les espèces chimiques formées par la sonication du solvant. qui sont soit des oxydants (OH° ou H₂O₂ provenant de la sonolyse de l'eau ou de l'irradiation par ultrasons d'une solution de H₂O₂) soit des réducteurs (H₂ et CO provenant de la décomposition sono de l'acide formique).

Mason et coll. ont découvert que la sonolyse de l'eau UHQ produit certaines quantités de radicaux H° et OH°. Ces radicaux se recombinaient pour donner H₂O₂. La réaction de H° avec O₂ dissous peut également donner H₂O₂. Ce H₂O₂ produit peut oxyder la surface du charbon actif [12].

H₂O₂ a été choisi comme solvant en raison de son pouvoir oxydant vis-à-vis de la surface du charbon actif. De plus, Voncina et Majcen-Le-Marechal ont montré que la sonication d'une solution H₂O₂ accentue la production de radicaux OH° [18].

Plusieurs études ont montré que la sonication dans l'acide formique concentré produit des émissions de H₂ et de CO₂ (ainsi que du CO à haute fréquence) provenant de la décomposition de l'acide formique [19]. Nous nous attendions à ce qu'en utilisant l'acide formique comme solvant, sa décomposition sous ultrasons ait pu empêcher l'oxydation du charbon actif.

Le but de ce travail était d'étudier l'effet de l'irradiation par ultrasons à deux fréquences de travail différentes (500 kHz ou 20 kHz) dans différents solvants sur la porosité et la chimie de surface d'un charbon actif granulaire brut (appelé AC). Au meilleur de nos connaissances, l'influence de la fréquence ultrasonore sur la texture et la chimie de surface d'un matériau de charbon actif soniqué n'a encore jamais été étudiée en détail. Un deuxième objectif était d'étudier l'effet des modifications de l'AC dues à la sonication sur les propriétés d'adsorption de l'ibuprofène (IBP). En effet, l'IBP représente l'un des anti-inflammatoires les plus utilisés dans le monde [20] et c'est donc l'un des produits pharmaceutiques les plus couramment détectés dans l'environnement, avec des concentrations allant jusqu'à microgrammes par litre. L'élimination de l'ibuprofène et des micropolluants en général a été étudiée auparavant à l'aide de différentes techniques, de procédés d'oxydation avancés (AOP), tels que l'irradiation par ultrasons [21], l'ozonation [22], la dégradation électrochimique, etc., ou des traitements biologiques [23], ou adsorption sur silice mésoporeuse ou charbons actifs. Les traitements biologiques ne sont pas capables de dégrader complètement les produits pharmaceutiques présents dans les eaux usées [21]. Un traitement tertiaire supplémentaire est donc nécessaire. En raison de ses larges distributions de tailles de pores, de sa surface spécifique et de son caractère hydrophobe, le charbon actif est l'un des adsorbants les plus efficaces utilisés dans le traitement de l'eau pour l'élimination des micropolluants organiques [24 , 25].

L'adsorption sur charbons actifs pour éliminer les micropolluants restants dans les eaux usées présente une efficacité satisfaisante et ne conduit pas à la formation de dérivés éventuellement toxiques par rapport aux méthodes d'oxydation avancées telles que l'ozonation [26]. Ainsi, l'intérêt principal du traitement d'adsorption par utilisation de charbon actif réside dans son caractère non destructif pour éliminer l'ibuprofène des eaux usées ou de la ressource en eau fonctionnant pour l'eau potable.

Dans cet article, nous avons prétraité les charbons actifs par ultrasons et leurs propriétés d'adsorption de l'ibuprofène ont été provisoirement corrélées aux textures poreuses et à la chimie de surface.

2. Expériences

2.1. Matériaux et leurs traitements de sonication

L'acide 2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque, également appelé ibuprofène (IBP), a été acheté auprès de Sigma-Aldrich (pureté > 98 %). Cette molécule est très légèrement soluble dans l'eau à pH neutre ou acide (21 mg/L) [27], mais soluble dans de nombreux solvants organiques [28 , 29].

Un charbon actif granulé du commerce a été acheté auprès de Sigma Aldrich (réf. 292591, 4-14 mesh). Avant le traitement par ultrasons, il a été broyé en poudre et lavé avec une solution de HCl à 0,1 mol/L pendant 24 h pour éliminer les impuretés de sel métallique, puis rincé à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH constant du filtrat [30] et en outre séché à 110°C pendant 24 h. L'échantillon séché a été appelé AC. La caractérisation par granulométrie laser a montré que la poudre AC était principalement formée de particules de tailles comprises entre 1 µm et 1000 µm (Figure 5).

Solvent (concentration)	Frequency (kHz)	Acoustic power [§] (Watt)	m _{AC} V _{solvant} (g/mL)	Time (h)	T (°C)	Sample
HCOOH (98%)	20	50	2.5/50	2	33	AC[98%HCOOH]20 kHz-33°C
HCOOH (98%)	20	50	2.5/50	2	60	AC[98%HCOOH]20 kHz-60°C
HCOOH (98%)	500	10	15/300	2	27	AC[98%HCOOH]500 kHz-27°C
H ₂ O ₂ (35%)*	-	-	2.5/50	5	25	AC[35%H ₂ O ₂]
H ₂ O ₂ (35%)	20	50	2.5/50	5	33	AC[35%H ₂ O ₂]20 kHz-33°C
H ₂ O ₂ (35%)	500	10	15/300	5	27	AC[35%H ₂ O ₂]500 kHz-27°C
UHQ water	500	10	15/300	5	27	AC[H ₂ O]500 kHz-27°C
UHQ water	20	50	2.5/50	5	33	AC[H ₂ O]20 kHz-33°C

Tableau 1. Conditions expérimentales de traitements ultrasoniques pour les différents échantillons. * Absence de traitement par ultrasons et seulement imprégnation, [§] déterminée par la méthode calorimétrique conventionnelle.

Des suspensions de CA granulaire brut (5% en poids) ont été irradiées par ultrasons à 500 kHz ou 20 kHz dans différentes solutions: H₂O₂ (35% en poids), eau de très haute qualité (UHQ: 18 M Ω . Cm) ou acide formique concentré (HCOOH, 98% en poids). Les durées de traitement ont été fixées à 2 ou 5 h à des températures contrôlées de 27°C, 33°C ou 60°C (tableau 1). L'échantillon en référence à AC [35% H₂O₂] n'a été préparé que par une imprégnation silencieuse de la poudre AC brute dans une solution de H₂O₂ à comparer avec les échantillons soniqués dans H₂O₂ (Table 1).

Pour la sonication à 20 kHz, un processeur ultrasonique (Sonics and Materials, 500 W Ultrasonic Processor-VC505) de sortie 350 W avec un convertisseur équipé d'une sonde ultrasonique en titane (19 mm - Sonics and Materials, amplitude réglée à 43 μ m) a été utilisé. La pointe de la corne a été plongée dans une cellule en verre cylindrique à double enveloppe (pour contrôler la température) remplie de suspensions de 50 ml. Pour un contrôle précis de la température, la température du liquide de refroidissement circulant dans la double enveloppe, a été maintenue à 1°C (ou 38°C), à l'aide d'un cryostat, pour ajuster la température intérieure du réacteur à 33°C (ou 60°C).

La sonication à 500 kHz a été réalisée dans un réacteur coupe-corne à double enveloppe artisanal [31] constitué de trois céramiques focalisées remplies de 300 mL de suspension agitées par une tige d'agitation hélicoïdale et maintenues à 27°C par refroidissement avec robinet de circulation l'eau.

Avant la sonication, les suspensions ont été désoxygénées avec de l'argon gazeux pendant 1 h afin d'éviter la présence de dioxyde de carbone dissous et de gaz dioxygène. La sonication a été réalisée sous atmosphère d'argon.

Après la sonication, les suspensions résultantes ont été filtrées et les poudres de carbone récupérées préalablement soniquées dans de l'acide formique ou du peroxyde d'hydrogène ont été rincées à l'eau distillée et lavées pendant au moins une semaine avec de l'eau distillée bouillante dans un extracteur Soxhlet équipé d'une cartouche poreuse en alumine, jusqu'à ce que le pH de l'eau soit constant.

2.2. Caractérisation texturale et chimique des charbons actifs

La porosité des charbons actifs a été caractérisée par une adsorption-désorption de N₂ à 77 K et une adsorption de CO₂ à 273 K à l'aide d'un sorptomètre automatique (ASAP 2020, Micromeritics). Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés pendant 12 h à 523 K sous vide.

La surface spécifique a été calculée à partir des isothermes N₂ en utilisant l'équation de Brunauer – Emmett – Teller (BET), en supposant que l'aire de la molécule d'azote est de 0,162 nm². Comme des facteurs C irréalistes négatifs ont été obtenus en appliquant le modèle BET dans la plage de pression relative de 0,05 à 0,3, les surfaces spécifiques BET ont été préférentiellement calculées dans la plage de pression relative de 0,01 à 0,05, comme pour les matériaux microporeux [32]. Le volume poreux total a été estimé que le volume de liquide de N₂ adsorbé à une pression relative de 0,995. Les données d'adsorption de N₂ à P/P₀ < 0,01 ont été obtenues en utilisant des doses fixes incrémentales de ~10 cm³/g (STP), définissant l'intervalle d'équilibrage à 300 secondes. Des données d'adsorption de CO₂ ont été obtenues à P/P₀ allant de 4 \times 10⁻⁴ à 3,5 \times 10⁻², en utilisant un intervalle d'équilibrage de 45 secondes [33]. Les distributions de la taille des pores (PSD) des échantillons de charbon actif ont été déterminées en utilisant des modèles NLDFT (théorie fonctionnelle de densité non locale) appliqués sur les isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K. En outre, la distribution des pores inférieurs à 0,7 nm (ultramicropores) a été évalué à partir des isothermes d'adsorption du CO₂ à 273 K après dégazage à 150°C (423 K) pendant 12 h. Pour cela, le modèle de pores à fente infinie a été supposé pour l'adsorption de CO₂ (diamètre des pores inférieur à 1,1 nm), tandis que le modèle de pores à fente finie a été utilisé pour les simulations d'adsorption de N₂ [34].

Le pH de chaque charbon actif (0,5 g) a été mesuré dans une suspension d'eau distillée (12,5 ml) après chauffage à 90°C puis refroidissement à température ambiante [35].

Le pH PZC, c'est-à-dire le pH de la solution lorsque la charge de surface nette est égale à zéro, a été déterminé par la méthode dite de la dérive du pH [36]. Des mélanges de 0,15 g de charbons actifs et de 50 mL de solutions désoxygénées de NaCl 0,01 mol/L de pH initial variant de 2 à 12 ont été agités pendant 48 h sous N₂ pour éviter la formation de CO₂ dissous. Le pH final a été mesuré et tracé par rapport au pH initial. Le pH PZC était égal à la valeur pour laquelle pH (final) = pH (initial).

Le pK une répartition a été déterminée par titrage d'une dispersion de chaque charbon actif (100 mg) dans 75 mL de 0,01 mol/L NaNO₃ solution (préalablement dégazée par barbotage N₂ gazeux pendant 2 h). Le pH a été ajusté à 3 (par addition de 0,1 mol/L HCl) et le titrage a été réalisé sous atmosphère N₂, à l'aide d'un titrateur automatique (METHROHM, Titrimo plus) délivrant 0,1 mol/L solution de NaOH par incrément de 0,01 ml. La déconvolution de la courbe des protons consommés en fonction du pH à l'aide du code SAIEUS a permis de calculer la distribution pK_a dans la gamme de pH 3 à 11 [37].

Les charbons actifs ont été caractérisés par ATR-FTIR à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific Nicolet iS10 équipé d'un cristal de germanium. Un détecteur DTGS KBr a été utilisé pour la détection et l'angle d'incidence du faisceau était de 45°. Tous les spectres ont été collectés dans la région infrarouge [600–4000 cm⁻¹] avec une résolution spectrale de 4/cm. 64 scans ont été accumulés pour chaque analyse.

Des mesures de spectroscopie à rayons X de photoélectrons (XPS) ont été effectuées en utilisant un ESCALAB 250 spectromètre (Thermo Fisher Scientific) à mono-chromatique Al-K α rayonnement anode à rayons X, sur une région d'analyse de 150 \times 800 μ m², sous 2 \times 10⁻⁹ mbar de vide. Les balayages à haute résolution (0,1 eV) ont été obtenus sur les plages d'énergie 280,1–299,9 eV (C1s) et 523,1–539,9 eV (O1s) avec une énergie de passage de 20 eV. Après la soustraction de la ligne de base, l'ajustement de la courbe a été effectué en supposant une forme de pic mixte gaussienne-lorentzienne (le rapport de la forme gaussienne à la forme lorentzienne était égal à 0,3). L'énergie de liaison aux électrons du carbone 1s correspondant au carbone graphitique a été référencée à 284,6 eV pour l'étalonnage [38].

La composition élémentaire des différents charbons actifs a été analysée par l'analyseur CHNS/O thermo Scientific Flash 2000. Afin d'analyser l'oxygène, des échantillons ont été pyrolysés à 1000°C dans une étuve sous atmosphère d'hélium, puis mesurés par chromatographie en phase gazeuse.

La distribution granulométrique (taille basale des charbons actifs bruts et modifiés) des suspensions préparées a été directement étudiée à l'aide de l'analyseur granulométrique Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, plage 0,02–2000 μ m). La taille des particules a été calculée en utilisant

la théorie de la diffraction de la lumière appliquée aux particules de forme sphérique.

2.3. Expériences d'adsorption

Toutes les solutions IBP ont été préparées soit à partir d'eau UHQ, soit dans des solutions aqueuses contenant 10 vol. % de méthanol (99,9%) afin d'augmenter la solubilité de l'IBP.

Les isothermes d'adsorption de l'IBP sur les différents charbons activés ont été réalisés à pH 3, à 298K selon la procédure expérimentale précédemment décrite [17]. Les charbons actifs (10 mg) ont été dispersés dans des solutions d'IBP (100 ml) de concentrations variables (5–100 mg/L) et agités pendant 5 jours (les temps pour atteindre l'équilibre ont été déterminés précédemment sur AC brut [17] et ont été trouvés moins d'un jour) dans un agitateur orbital thermostaté (New Brunswick Scientific, Innova 40, 250 tr / min). Après filtration à 0,45 µm sur des filtres à membrane (Durapore ®-Millipore), les concentrations initiale et résiduelle d'IBP ont été mesurées par chromatographie liquide haute performance (HPLC) à l'aide d'un chromatographe Waters équipé d'une pompe haute pression (Waters 515), d'un détecteur à barrette de photodiodes (Waters 996) et d'une colonne Sunfire C18 (5 µm, 4,6 × 250 mm). Une solution méthanol / eau UHQ (80/20, v/v), contenant 0,1 vol. % d'acide phosphorique concentré (95% en poids) en mode isocratique à un débit de 1 mL/min a été utilisé comme phase mobile. La détection a été opérée à 220 nm.

L'absorption d'IBP Q_{ads} ads à l'équilibre (mg/g) a été calculée à partir de l'équation: $Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$, où V est le volume de solution (L), C_i est la concentration initiale d'IBP (mg/L), C_e est la concentration d'IBP d'équilibre (mg/L) et m est la masse du charbon actif sec (g).

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation chimique de surface

3.1.1. Résultats de l'analyse XPS et de l'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire indique la nature carbonée de l'adsorbant. Les charbons actifs soniqués contiennent principalement du carbone (83 à 89%), de l'oxygène (2,2 à 7,6%), peu d'azote (0,5%) sauf pour AC [98% HCOOH] 20 kHz-60°C, de l'hydrogène (0,4 à 1,8%) et certaines impuretés minérales car la somme du pourcentage de ces éléments n'est pas égale à 100% (tableau 2). Le pourcentage élevé d'azote dans l'AC [98% HCOOH] 20 kHz – 60°C est attribué à certaines inhomogénéités dans la composition chimique.

Sample	N	C	H	O
AC	0.5	88.1	0.5	2.6
AC[98%HCOOH]20 kHz-33 °C	0.5	86.2	0.5	3.5
AC[98%HCOOH]500 kHz-27 °C	0.5	88.9	0.4	2.2
AC[98%HCOOH]20 kHz-60 °C	2.3	85.0	1.8	3.7
AC[35%H ₂ O ₂]20 kHz-33 °C	0.5	79.8	0.6	7.6
AC[35%H ₂ O ₂]500 kHz-27 °C	0.5	82.9	0.5	4.4
AC[H ₂ O]20 kHz-33 °C	0.5	83.5	1.0	3.5
AC[H ₂ O]500 kHz-27 °C	0.5	86.3	0.7	3.4

Tableau 2. Analyse élémentaire du CA brut et des échantillons soniqués (% poids, plage d'erreur: +/-0,1)

La teneur en carbone (tableau 2) diminue après les traitements à 20 kHz en raison d'une quantité croissante d'oxygène en raison de l'oxydation de la surface du carbone. L'augmentation de la teneur en oxygène est plus élevée pour les échantillons soniqués au peroxyde d'hydrogène (deux à trois fois la teneur en oxygène du CA brut) en raison du fort pouvoir oxydant de ce réactif (figure en «matière complémentaire»). Pour tous les carbones soniqués à 20 kHz, soit dans l'acide formique, soit dans l'eau, seule une légère augmentation de la teneur en oxygène a été observée (augmentation de 2,6% à environ 3,6%). Cette faible augmentation pourrait être due à la rupture des liaisons C-C à cause de la cavitation à la surface des particules et aux chocs mécaniques entre les particules. Cette rupture pourrait être suivie d'une réaction des liaisons pendantes formées instables avec OH[°] radicaux conduisant à la formation de groupes C-OH (de groupes phénol par exemple) à la surface du charbon actif.

Le charbon actif traité en acide formique concentré à haute fréquence (500 kHz) et à une température proche de 30°C présente une faible teneur en oxygène, similaire à celle du charbon actif brut, ce qui signifie qu'il n'a pas été oxydé lors du traitement de sonication . En revanche, les charbons actifs traités dans l'acide formique concentré à 20 kHz ont été légèrement oxydés. Par exemple, AC [98% HCOOH] 20 kHz – 60°C a une teneur en oxygène et en hydrogène relativement élevée (3,7% et 1,8%, respectivement), ce qui pourrait signifier que cet échantillon est riche en groupes phénol.

Les groupes chimiques de surface ont également été caractérisés par XPS. Les déconvolutions des signaux C1s ont donné des pics assignés à C-C (284,6 eV), C-O (285,3–285,91 eV), C=O (286,25–286,91 eV), O-C=O (287,25–287,76 eV), liaisons carbonate (288,58–291,54 eV) (le pic attribué aux carbonates était également attribué aux transitions $\pi - \pi^*$). Les déconvolutions des signatures O1s ont donné des pics attribués à O=C (531,36–532,65 eV), O-C (532,63–533,49 eV), chimisorbé O probablement en raison de la présence d'eau (à 533,43–534,09 eV), oxydes métalliques de impuretés (530,67–531 eV) et CO ou CO₂ occlus (piégé) (534,46–537,02 eV).

La figure 1 affiche pour chaque échantillon, le pourcentage en poids total du carbone lié aux atomes d'oxygène dans les liaisons C-O, C=O et O-C=O (à partir des liaisons carboxyliques et lactones), et le pourcentage en poids total d'oxygène lié au carbone atomes en O-C ou en O=C, extraits d'analyses XPS C1s et O1s. La sonication à 20 kHz ou 500 kHz dans différents environnements (H₂O, H₂O₂, HCOOH) conduit soit à une oxydation du charbon actif due par exemple au pouvoir oxydant de H₂O₂ soit à une absence de modification de la chimie de surface pour les échantillons AC [98% HCOOH] 500 kHz-27°C et AC [H₂O] 500 kHz-27°C (Figure 1). Les pourcentages en poids de carbone lié à l'oxygène (signaux C-O, C=O et O-C=O) ont augmenté pour tous les échantillons à l'exception de ces deux derniers échantillons dans lesquels la teneur en oxygène lié aux atomes de carbone a été trouvée très légèrement modifiée par rapport à AC vierge. Comme prévu, le pourcentage pondéral de carbone (C-C) (figure 2) mesuré pour ces deux échantillons est proche de celui obtenu pour l'échantillon brut AC. L'irradiation ultrasonore à 20 kHz a conduit à une forte oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène et une oxydation moyenne en présence d'acide

formique (figure 1). En effet, le pourcentage massique de carbone issu du XPS est fortement réduit après traitement par H₂O₂ et HCOOH à 20 kHz (Figure 2).

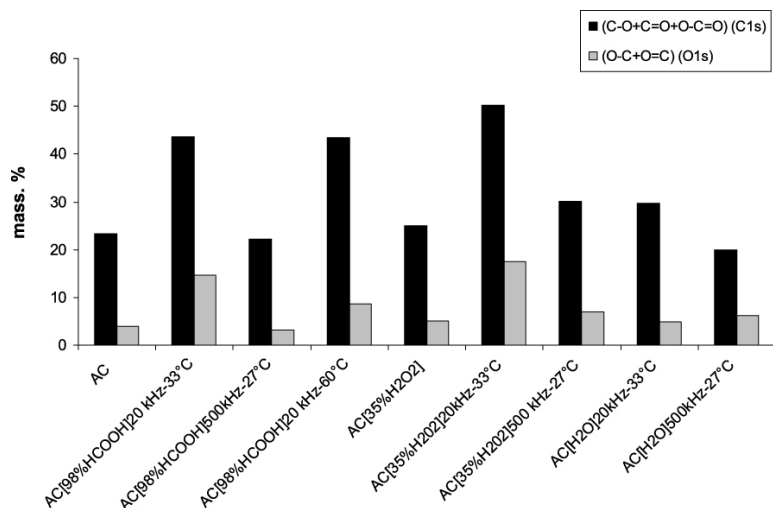


Figure 1. Pourcentages massiques de carbone lié aux atomes d'oxygène (C1s) et d'oxygène lié aux atomes de carbone (O1s) obtenus par analyse XPS du charbon actif brut et modifié.

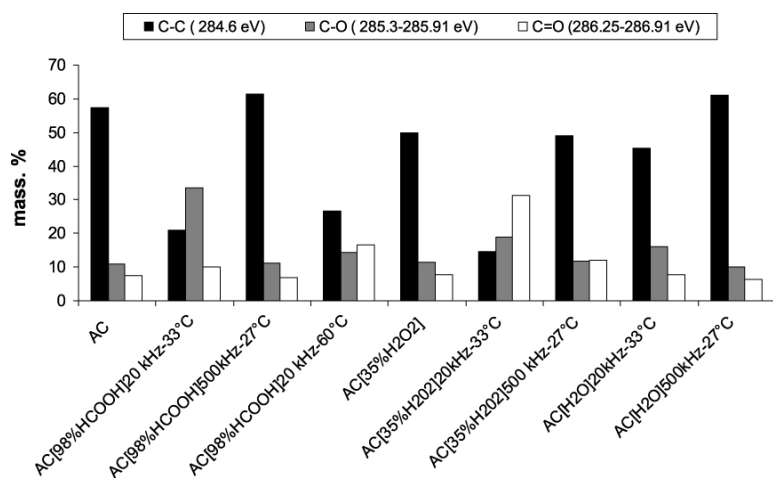


Figure 2. Pourcentages pondéraux de carbone (C-C), (C-O) et (C=O) (C1s) obtenus par analyse XPS de charbons actifs bruts et modifiés.

Les analyses XPS ont également montré qu'une oxydation par H₂O₂ est plus efficace si elle est couplée à un traitement par ultrasons que si H₂O₂ est utilisé seul. En effet, le pourcentage en poids d'oxygène est plus élevé pour l'échantillon AC [35 % H₂O₂] 20 kHz – 33°C (14,37%) que pour l'échantillon AC [35 % H₂O₂] (11,97%). Voncina et Majcen-Le-Marechal [18] ont montré que l'irradiation ultrasonore à 20 kHz en présence de H₂O₂ augmente la production de radicaux OH° formés par la scission homolytique de H₂O₂, ce qui explique la forte oxydation du charbon actif en présence de H₂O₂ couplée à un traitement aux ultrasons. L'oxydation en milieu H₂O₂ est principalement attribuée au pouvoir oxydant de cet agent chimique.

Sample	pKa distribution (mmol·g ⁻¹)			pH _{PZC}	pH
	3 < pKa < 7	7 < pKa < 11	Total		
AC	0.03	0.20	0.23	7.80	9.05
AC[98% HCOOH]20 kHz-33 °C	0.01	0.15	0.16	7.20	6.70
AC[98% HCOOH]500 kHz-27 °C	0.10	0.15	0.25	7.35	7.50
AC[98% HCOOH]20 kHz-60 °C	0.05	0.46	0.51	7.45	7.90
AC[35% H ₂ O ₂]20 kHz-33 °C	0.36	0.54	0.90	8.00	8.00
AC[35% H ₂ O ₂]500 kHz-27 °C	0.17	1.09	1.26	7.80	7.70
AC[H ₂ O]20 kHz-33 °C	0.05	0.20	0.25	7.30	7.40
AC[H ₂ O]500 kHz-27 °C	0.03	0.17	0.20	7.30	7.20

Tableau 3. Quantités de groupes de surface par distribution de la méthode pKa, pH et pH PZC des charbons actifs bruts et soniqués

Pour les échantillons soniqués dans l'eau, la formation de certains radicaux pourrait être en partie responsable de l'oxydation de la surface du charbon actif. Il est bien connu que la sonolyse de l'eau dégazée crée des radicaux H° et OH° qui se recombinent soit à l'intérieur des bulles de cavitation pour former de l'hydrogène, soit à l'interface bulle-liquide pour former du peroxyde d'hydrogène [12]. La sonication à 20 kHz pourrait conduire à la rupture de la liaison C-C des plans aromatiques par les effets mécaniques des ultrasons et de la cavitation, et une oxydation supplémentaire au bord des couches par réaction avec de l'eau ou radicaux OH° ou gaz émis lors de la décomposition du solvant ou du soluté (par exemple, acide formique). La sonication dans l'acide formique concentré pourrait entraver cette oxydation en raison de l'émission de H₂ [14] provenant de la décomposition de l'acide formique qui pourrait agir comme agents réducteurs. La sonolyse de l'eau à haute fréquence est connue pour produire de grandes quantités de H₂ (à partir des radicaux H°) et H₂O₂ (à partir de radicaux OH°) par rapport à la sonolyse de l'acide formique (donnant également des émissions de CO₂ et de CO) [14].

L'absence de modification de la chimie de surface du charbon actif après sonication à haute fréquence (500 kHz) dans l'acide formique concentré ou dans l'eau (figure 1 et figure 2) pourrait être liée à l'absence d'effet mécanique des ultrasons haute fréquence ondes comparées à la sonication à 20 kHz [10]. De plus, l'augmentation de la fréquence est censée induire une meilleure efficacité de la sonolyse de l'eau produisant des radicaux dans les bulles de cavitation. Comme l'absence de modification de la chimie de surface est observée soit dans 98% HCOOH ou dans un solvant aqueux, les radicaux formés par la sonolyse dans l'eau pourraient être inefficaces pour l'oxydation du charbon actif, que les liaisons C-C soient rompues ou non. De plus, des études récentes [14 , 15 , 19] ont montré que la sous-haute fréquence des ultrasons la sonolyse de l'acide formique produit H₂ et CO₂ dans la phase gazeuse. La formation de CO a également été mise en évidence. Les gaz réducteurs tels que CO et H₂ pourraient ainsi inhiber l'oxydation du matériau qui contribuerait à l'absence d'oxydation de la surface du charbon actif.

3.1.2. Distribution du pH PZC et pK_a

Les valeurs de pH se révèlent presque neutres (valeurs autour de 7) pour de nombreux échantillons soniqués (tableau 3) par rapport à vierge (pH = 9), mais aussi légèrement basiques pour les échantillons soniqués dans de l'acide formique à 500 kHz-27°C ou 20 kHz – 60°C (valeurs comprises entre 7,5 et 8) et dans le peroxyde d'hydrogène à 500 kHz ou 20 kHz (valeurs environ 7,7–8). En conclusion, les charbons actifs sont devenus plus neutres après leur sonication dans l'acide formique ou dans l'eau à l'exception des deux échantillons préparés par sonication dans H₂O₂. L'oxydation en H₂O₂ sous sonication à 20 kHz a conduit à la formation d'une surface basique (pH PZC= 8) possiblement à cause de la formation de groupes phénol et carbonyle (également mis en évidence par la caractérisation infrarouge), en accord avec les titrages de Boehm de notre étude précédente [17]. Les pK une distribution des atomes de carbone soniqués ont été tout à fait semblable à celui de AC brut à l'exception des atomes de carbone qui ont été soumis à une sonication dans H₂O₂ (à 20 kHz et 500 kHz) et dans de l'acide formique à 20 kHz-60°C. Le pKa la distribution de ces derniers échantillons rapportée sur la figure 3 en comparaison avec l'AC brut a mis en évidence la présence de groupements basiques de pK_a correspondant au phénol (pKa proche de 11). Ceci est cohérent avec l'analyse élémentaire de ces charbons actifs (tableau 2) indiquant une teneur élevée en oxygène.

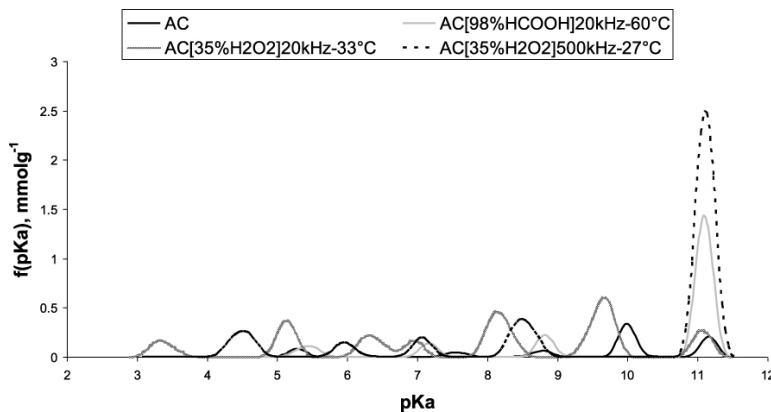


Figure 3. Distribution des constantes d'acidité.

Les quantités de groupes de surface (en mmol/g) et leurs distributions de pKa (tableau 3) indiquent que le charbon actif traité dans H₂O₂ à 20 kHz est le plus riche en groupes carboxyliques (0,36 mmol/g) comme il contient le plus grand nombre de groupes de surface de pKa <7. Le charbon actif traité par H₂O₂ à 500 kHz est le plus riche en groupes phénoliques (1,09 mmol/g) et en groupes oxygénés (1,26 mmol/g). Une étude précédente [17] a signalé une augmentation de la quantité de groupes carbonyle après l'oxydation par H₂O₂ imprégnation couplée ou non à une irradiation ultrasonique. La présence de groupements phénoliques créés par le traitement aux ultrasons (0,27 meq/g de la référence [17]) pourrait être attribuée à la réaction entre les atomes de carbone et les radicaux libres OH[•] principalement générée par la dégradation de H₂O₂ par le irradiation par ultrasons [12]. Charbons actifs soniqués dans HCOOH ou dans l'eau (à 20 kHz – 33°C et à 500 kHz – 27°C) a montré la plus faible quantité de groupes de surface. Cela confirme les résultats d'analyse XPS ou élémentaire pour la sonication à 500 kHz. Cependant, la très légère oxydation observée par XPS après sonication dans l'eau ou HCOOH à 20 kHz n'a pas été détectée par l'analyse de distribution pKa.

3.1.3. Spectroscopie infrarouge

Tous les spectres infrarouges étaient très similaires à la vierge sauf celui de AC traité dans H₂O₂ et soniqué dans l'acide formique à 500 kHz (figure 4). Quel que soit l'échantillon, les spectres infrarouges montrent la présence d'une large bande comprise entre 1000 et 1250/cm attribuée à l'étirement C-O dans les acides, alcools, phénols, éther et esters. La bande à 1600/cm est attribuée aux modes d'étirement C = C des cycles aromatiques ou aux groupes C = O étirant les vibrations conjuguées aux cycles aromatiques [39].

Le signal infrarouge de l'échantillon soniqué dans du peroxyde d'hydrogène à 20 kHz (figure 4) présente une bande à 1720/cm en raison de la vibration d'étirement C = O (des groupes cétone, ester et / ou carboxyliques aromatiques), attribuée à l'effet oxydant de H₂O₂ [17].

3.2. Caractérisation de la porosité et de la texture

3.2.1. Porosité

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des carbones bruts et modifiés (présentés dans le matériel supplémentaire) sont typiques des adsorbants microporeux-mésoporeux (type IV dans la classification IUPAC). La caractéristique la plus caractéristique d'un isotherme de type IV est la boucle d'hystérésis (type H4) dans la branche de désorption à des pressions relatives supérieures à 0,5. L'hystérésis d'adsorption-désorption sur les isothermes AC a montré clairement que l'azote liquide était condensé dans des mésopores en forme de fente.

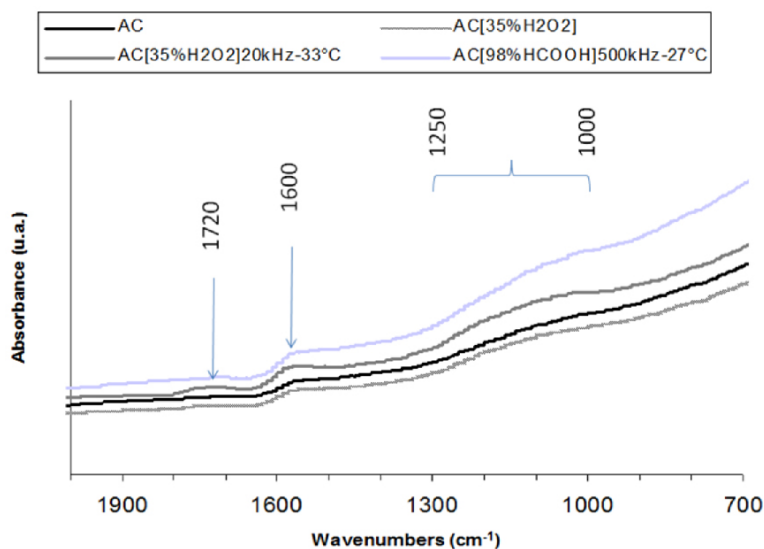


Figure 4. Spectres ATR de l'AC brut et de certains dérivés d'AC modifiés.

Les surfaces spécifiques BET (tableau 4) ont légèrement augmenté après sonication par rapport à AC vierge (augmentation de 0,6 à 4%), sauf pour AC soniqué dans l'eau à 20 kHz. Les isothermes d'adsorption-désorption N_2 de l'AC et de ses dérivés soniqués (figures a, b et c en matériau supplémentaire) possèdent des profils assez similaires mais ils sont très légèrement décalés vers un volume d'adsorption plus élevé après sonication. Aucune différence significative n'a été observée car l'adsorption de N_2 à 77 K dépend principalement de l'adsorption en micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm) qui représente la surface interne des charbons actifs. Ces micropores qui se trouvent à l'intérieur des particules ne sont pas affectés par la sonication. En effet, l'effet mécanique des ultrasons a entraîné une rupture des particules qui a conduit à une légère augmentation de la surface externe et concerne donc la mésoporosité (pores de diamètre supérieur à 2 nm et inférieur à 50 nm).

Sample	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Micropore volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^a	Ultramicropore volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$) ^b
AC	745	0.47	0.29	0.18
AC[H ₂ O]20 kHz-33 °C	737	0.56	0.29	0.14
AC[H ₂ O]500 kHz-27 °C	771	0.49	0.30	0.15
AC[35%H ₂ O ₂]	781	0.56	0.26	0.14
AC[35%H ₂ O ₂]20 kHz-33 °C	762	0.55	0.30	0.14
AC[35%H ₂ O ₂]500 kHz-27 °C	750	0.48	0.29	0.15
AC[98%HCOOH]20 kHz-33 °C	763	0.53	0.30	0.14
AC[98%HCOOH]20 kHz-60 °C	764	0.49	0.30	0.15
AC[98%HCOOH]500 kHz-27 °C	778	0.54	0.31	0.15

^aDubinin Radushkevich, ^bfrom CO_2 adsorption at 273 K (DFT model).

Table 4. Propriétés texturales obtenues par adsorption / désorption N_2 à 77 K et adsorption CO_2 à 273 K

En effet, les volumes poreux totaux (tableau 4) ont également légèrement augmenté de l'ordre de 2 à 20% après les sonications, bien que les volumes de micropores soient presque inchangés. Ainsi, l'augmentation du volume poreux s'explique par une légère augmentation des volumes mésoporeux. Cela signifie également que la légère augmentation de la surface BET liée au traitement de sonication est attribuée à une augmentation de la surface externe due à la réduction de la taille des particules.

Le volume ultramicropore estimé à partir des isothermes d'adsorption de CO_2 des échantillons soniqués (tableau 4) montre une légère diminution (0,03 à 0,04 cm^3/g) qui ne semble pas significative. Cependant, dans le cas d'échantillons oxydés (traités avec H_2O_2) cela pourrait s'expliquer par un blocage du petit volume de micropores (c'est-à-dire les ultramicropores) dû à la formation de groupes fonctionnels de surface oxygénés.

3.2.2. Granulométrie laser

Le traitement aux ultrasons induit généralement une réduction significative de la taille des particules due à la cavitation acoustique [40 , 41]. Le graphique de distribution granulométrique (figure 5) montre qu'après le concassage manuel, le CA brut a inclus des tailles de particules comprises entre 1 μm et 1000 μm .

Les échantillons soniqués à 500 kHz ou imprégnés dans H_2O_2 (sans ultrasons) ont une distribution de taille assez similaire ($d_{50} \sim 500 \mu m$). De manière surprenante, leur distribution granulométrique affiche une plus grande proportion de taille de particule que celle vierge (mode à $\sim 400 \mu m$), attribuée à un phénomène d'agrégation se produisant soit par oxydation (dans H_2O_2) et / ou par sonication à 500 kHz. Les ultrasons haute fréquence ont un effet mécanique non significatif sur la réduction granulométrique quelle que soit la solution, ce qui est cohérent.

En revanche, le traitement aux ultrasons à 20 kHz a induit une réduction de la taille des particules due au phénomène de cavitation. En effet, les bulles de cavitation obtenues à 20 kHz sont connues pour imploser sur la surface des particules solides formant des jets de liquide à grande

vitesse qui affectent la surface AC [42]. Ces chocs intenses induisent un écrasement mécanique. Ainsi, les échantillons soniqués à 20 kHz dans H₂O et dans l'acide formique (modes à 3 µm et 8 µm , respectivement) ont des particules submicrométriques et présentent les plus petites tailles de particules. Une distribution granulométrique bimodale (modes à 16 µm et 160 µm) est trouvée lors de la sonication à 60°C dans l'acide formique (échantillon AC [98% HCOOH] 20 kHz – 60°C). Une distribution trimodale (d₅₀ ~ 5 µm) est observée pour AC soniqué à 20 kHz et 33°C (dans H₂O₂) présentant des modes à 250 µm , 16 µm et 3 µm .

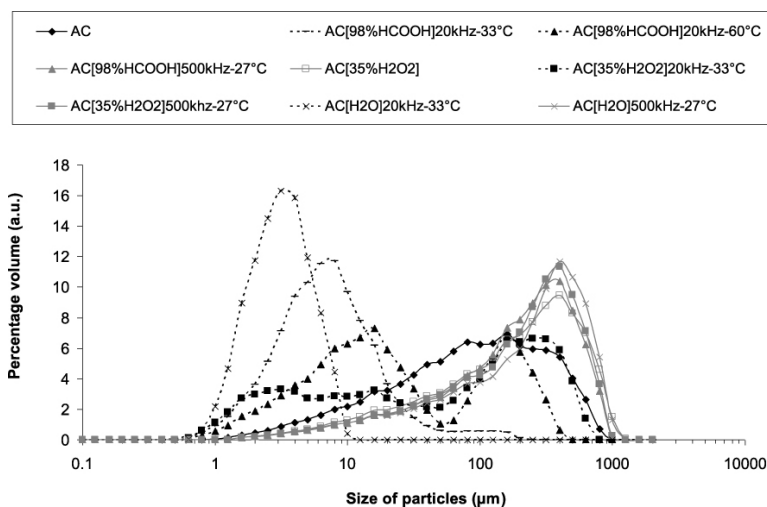


Figure 5. Distributions granulométriques (pourcentage du volume des particules en fonction de la taille des particules) pour les différents charbons actifs.

La plus grande taille de particule obtenue par la sonication à 20 kHz dans l'acide formique à 60°C par rapport à celle à 33°C peut être liée à la cavitation acoustique plus efficace dans les solvants à faible pression de vapeur. En effet, l'augmentation de température rend le solvant volatil (élévation de la pression de vapeur) et réduit l'énergie d'implosion des bulles de cavitation.

De plus, l'augmentation de la taille des particules est liée à l'oxydation de surface qui favorise l'agglomération. Les groupes fonctionnels de surface peuvent former des liaisons ensemble (liaisons hydrogène et liaisons van der Waals) et par la suite les particules de charbon actif peuvent s'agglomérer (figure 5). Parmi les échantillons soniqués à 20 kHz, le plus oxydé (AC [35 % H₂O₂] 20 kHz – 33°C) possède la plus grande taille de particule.

De plus, le traitement par ultrasons 20 kHz – 33°C du courant alternatif dans l'eau ou dans l'acide formique a été le plus efficace pour la réduction de taille car la surface du carbone était très faiblement oxydée par sonication dans ces solvants non oxydants permettant une bonne dispersion du carbone. petites particules broyées. La taille moyenne des particules obtenue après le traitement par ultrasons dans l'acide formique est plus élevée que dans H₂O. Cela peut également être lié à la viscosité plus élevée de l'acide formique concentré par rapport à l'eau qui pourrait réduire l'énergie d'implosion des bulles lors de la cavitation [43] .

3.3. Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène

Les isothermes d'adsorption de l'ibuprofène (figure 6) ont été étudiés à pH 3 soit dans de l'eau UHQ soit dans un mélange eau / méthanol (90/10 vol.). De nombreuses études ont concerné le mécanisme d'adsorption de l'ibuprofène sur les charbons actifs [17 , 44 , 45 , 46 , 47]. La principale contribution à l'adsorption est due aux répulsions hydrophobes du solvant qui diminuent lorsque le pH augmente [45]. Mais nos études précédentes [17 , 44 , 46] ont montré que l'adsorption est également régie par des interactions dispersives et la contribution de la liaison hydrogène du fait de la présence de la fonction carboxylique dans l'ibuprofène. Ainsi, il peut expliquer que l'oxydation de la surface donnant des groupes carboxyliques et des groupes carbonyle s'est avérée augmenter l'absorption d'adsorption et diminuer l'enthalpie d'adsorption par l'interaction de liaison hydrogène. Les études précédentes des sites d'adsorption de l'ibuprofène dans les charbons actifs ont démontré que l'adsorption se produit principalement dans les micropores (supermicropores et ultramicropores plus gros) [17 , 44 , 45]. Les modèles établis par la physique statistique ont permis de simuler les isothermes d'adsorption de l'ibuprofène sur les charbons actifs en utilisant un modèle monocouche [46], ou un modèle double couche [48] en accord avec l'accommodation de l'adsorbat dans les micropores.

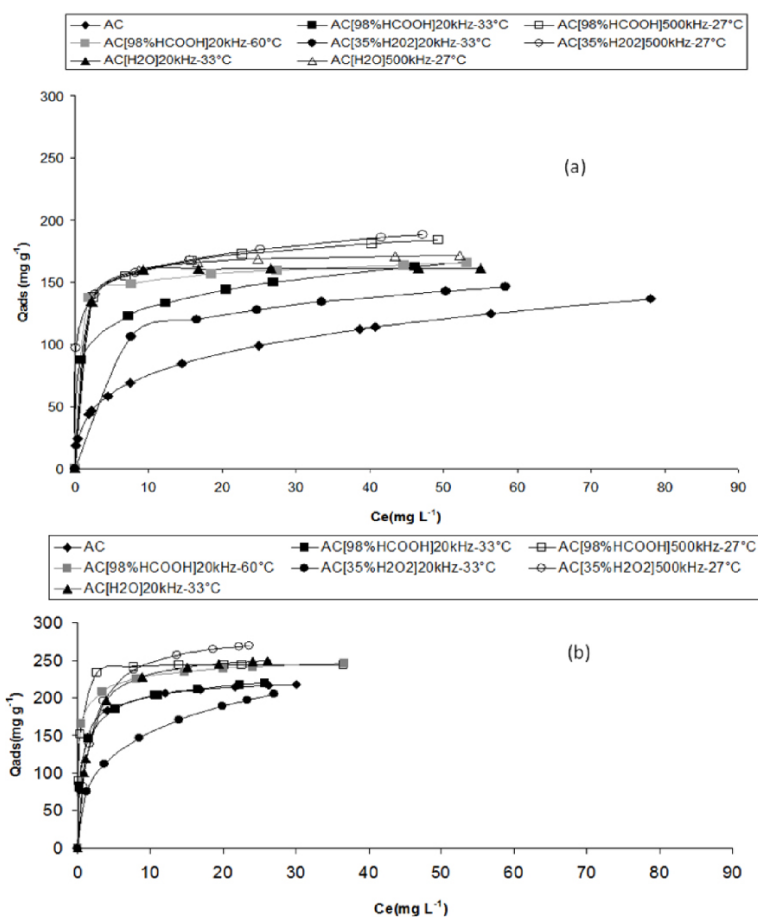


Figure 6. Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène à pH 3 et à 298 K (points expérimentaux et ajustements de Langmuir – Freundlich) dans un mélange eau / méthanol (90/10 v/v) (a), et dans l'eau UHQ (b), pour AC brut et pour Dérivés AC soniqués dans l'acide formique, dans l'eau et H_2O_2 .

L'évolution avec la température de l'équilibre d'adsorption. La prise d'adsorption de l'ibuprofène a été étudiée dans nos précédentes publications sur tissu de charbon actif [44 , 45] et en particulier sur l'échantillon AC [17]. L'augmentation de l'absorption associée à la température caractéristique d'un phénomène endothermique «apparent» a été mise en évidence par des études d'adsorption à l'équilibre en conditions acides (pH = 3) quel que soit le solvant (eau pure ou mélange eau / méthanol) ou à pH = 7 (dans l'eau / mélange de méthanol) [44 , 49] en accord avec les résultats précédents d'autres auteurs [50]. En effet, l'adsorption de l'ibuprofène est en général exothermique et le caractère endothermique apparent s'explique par les interactions hydrophobes de l'ibuprofène avec le solvant (c'est-à-dire l'eau) nécessitant de surmonter une barrière énergétique pour l'adsorption. En utilisant un tel argument, Iovino et al. [51] ont établi un modèle prenant en compte l'augmentation de la solubilité de l'ibuprofène lors du chauffage, ce qui pourrait expliquer l'enthalpie mesurée apparente positive.

3.3.1. Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène en milieu aqueux

L'absorption d'adsorption d'ibuprofène (figure 6 b) est la plus faible en milieu aqueux pour AC soniqué dans H_2O_2 à 20 kHz, qui est également l'échantillon le plus oxydé, possédant la plus grande quantité de groupes carbonyle (section 3.3.2). Ceci pourrait s'expliquer par le caractère hydrophile de cet échantillon dans lequel se produit la compétition d'adsorption entre l'ibuprofène et l'eau. Sauf pour AC [35 % H_2O_2] 20 kHz – 33°C, l'absorption par adsorption de l'ibuprofène dans l'eau de chaque matériau soniqué est supérieure à celle de l'AC. En milieu aqueux, une augmentation de la capacité d'adsorption a été constatée après sonication à 500 kHz (en acide formique concentré ou en eau ou en H_2O_2) ou à 20 kHz – 60°C dans l'acide formique.

Le profil des isothermes est typiquement «langmuirien» montrant un plateau aux fortes concentrations et un genou bien défini sauf pour l'isotherme AC pour lequel le plateau n'est pas atteint à la concentration la plus élevée étudiée (environ 30 mg/L). Cela reflète une interaction plus élevée de l'ibuprofène avec les échantillons traités par ultrasons par rapport à l'AC brut.

Parmi les différents traitements, quelle que soit la solution, la sonication à 500 kHz semble être plus efficace pour augmenter la prise d'adsorption d'ibuprofène mesurée en milieu aqueux. L'augmentation la plus élevée de la capacité d'adsorption observée après la mi-oxydation de l'AC par sonication à 500 kHz dans H_2O_2 suggère une contribution des groupes de surface ayant des valeurs de pK_a élevées comme les phénols dans l'adsorption de l'ibuprofène.

Cependant, cela ne pouvait pas être la seule raison d'une telle augmentation de la capacité d'adsorption. Une modification texturale a également opéré par sonication qui se reflète dans l'augmentation de la surface externe (tableau 4) liée à la réduction de la taille des particules. La réduction de la taille des particules s'est avérée très importante après sonication à 20 kHz, mais n'a pas été observée après une irradiation par ultrasons de 500 kHz (Figure 5). La capacité d'adsorption de l'ibuprofène plus faible après 20 kHz qu'après sonication à 500 kHz indique que la réduction de la taille des particules a créé de nouveaux sites d'adsorption qui étaient pour la plupart inefficaces pour adsorber l'ibuprofène principalement en raison de la nature des groupes de surface de l'oxygène sur ces sites. La sonication à 500 kHz a conduit à une petite augmentation de la surface externe sans aucune réduction de la taille des particules et seulement une légère oxydation exclusivement dans le peroxyde d'hydrogène. Ainsi, il aurait pu favoriser l'adsorption des molécules d'ibuprofène par des interactions hydrophobes-hydrophobes et des liaisons van der Waals sur des sites non oxydés ou des liaisons hydrogène sur des groupes phénol.

3.3.2. Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène dans un mélange eau / méthanol

L'adsorption de l'ibuprofène sur le AC vierge est assez différente dans un mélange d'eau et de méthanol (figure 6 a). L'augmentation de la solubilité de l'ibuprofène en présence de méthanol (10% vol.) Réduit la prise d'adsorption sur AC d'un facteur deux par rapport à celle en milieu aqueux pur. En présence de méthanol comme co-solvant, l'augmentation de la capacité d'adsorption de l'échantillon le plus oxydé (soniqué à 20 kHz dans du peroxyde d'hydrogène) par rapport au CA brut est attribuée à la chimie de surface particulière de cet échantillon contenant des groupes carbonyle comme précédemment observé [17]. En revanche, en milieu aqueux pur, l'absorption par adsorption de cet échantillon le plus oxydé est plus faible qu'en AC.

Hormis le cas de l'AC soniqué à 20 kHz, la même tendance des prises d'adsorption a été globalement observée à la fois en milieu aqueux et en mélange eau / méthanol. Les matériaux soniqués à 500 kHz montrent les absorptions les plus élevées (augmentation de 75% par rapport à l'absorption AC) tandis que les carbones soniqués à 20 kHz affichent des absorptions intermédiaires (augmentation de l'ordre de 40% par rapport à AC). Ainsi, la sonication à 500 kHz a conduit à une modification de texture sous chimie de surface contrôlée (sans forte oxydation) favorable à l'adsorption de l'ibuprofène.

4. Conclusion

Un charbon actif microporeux / mésoporeux commercial a été soumis à une irradiation par ultrasons à 20 kHz et 500 kHz dans de l'acide formique concentré, dans une solution de peroxyde d'hydrogène et dans l'eau. La microporosité (diamètre des pores <2 nm) du matériau carboné n'a quasiment pas été modifiée par le traitement ultrasonique mais une légère augmentation de la surface externe (ie la mésoporosité) a été observée quelles que soient les fréquences de sonication. Pour la sonication à 20 kHz, cette légère augmentation du volume poreux s'accompagne d'une réduction de la taille des particules de 400 µm à une gamme de tailles micrométrique et submicrométrique en fonction de la solution. La réduction de taille a été plus efficace et a conduit aux plus petites particules (mode à 3–8 µm) dans des solvants non oxydants tels que l'eau ou l'acide formique concentré. La distribution granulométrique n'a presque pas été affectée par la sonication à 500 kHz.

Presque aucun changement n'a été observé dans la chimie de surface après sonication dans l'eau ou dans l'acide formique à 500 kHz alors que l'ultrasonication à 20 kHz a conduit à une oxydation de la chimie de surface plus ou moins intense selon la solution. Le mécanisme proposé de cette oxydation est tout d'abord la rupture de la liaison C-C des plans aromatiques par les effets mécaniques des ultrasons et de la cavitation, et ensuite l'oxydation au bord des couches par réaction avec le solvant (par exemple, l'eau), ou les radicaux OH[•] émis par la sonolyse de l'eau ou la décomposition au peroxyde d'hydrogène.

Les échantillons les plus oxydés ont été obtenus par sonication dans du peroxyde d'hydrogène ou dans de l'acide formique à 20 kHz – 60°C. La sonication dans du peroxyde d'hydrogène à 20 kHz a conduit à une oxydation accrue du fait du pouvoir oxydant du solvant. Les carbones soniqués à 20 kHz dans de l'eau ou dans de l'acide formique concentré (à environ 30°C) n'ont été que légèrement oxydés. La sonication dans de l'acide formique concentré à 20 kHz – 60°C a conduit à la modification de la chimie de surface du charbon actif, conduisant à des carbones modifiés légèrement basiques contenant des groupes phénol ou éther. Le mécanisme de formation de cette chimie de surface particulière impliquant des gaz dégagés et des radicaux n'a pas encore été élucidé.

Les charbons actifs dérivés de la sonication ont montré une augmentation de l'absorption d'adsorption d'ibuprofène à pH 3 soit dans un milieu d'eau pure ou dans un co-solvant méthanol (10% vol.) Par rapport aux charbons actifs purs. La sonication à 500 kHz du charbon actif dans différentes solutions (eau, acide formique ou peroxyde d'hydrogène) a conduit à une légère modification de texture sous chimie de surface contrôlée (sans oxydation forte) qui s'est avérée plus efficace pour augmenter l'absorption d'adsorption d'ibuprofène (augmentation de 25% dans l'eau et 75% dans le mélange eau / méthanol) par rapport à la sonication à 20 kHz (augmentation de 15% dans l'eau et 40% dans le mélange eau / méthanol). L'augmentation de la capacité d'adsorption après une sonication à 500 kHz de la poudre de charbon actif peut s'expliquer d'une part par une modification de la chimie de surface favorisant l'interaction hydrophobe – hydrophobe de l'ibuprofène et de la surface du carbone, et d'autre part par une augmentation du transfert d'adsorbat en raison de la modification de la structure de la surface sans aucune diminution de la taille des particules conduisant à une légère augmentation de la surface externe et un accès amélioré aux pores. Le traitement de sonication à 500 kHz avant adsorption est supposé débloquer les mésopores à la surface du carbone favorisant ainsi une diffusion facile de l'adsorbat vers les plus petits pores (micropores) éventuellement par une diminution de la tortuosité. En termes de capacité d'adsorption de l'ibuprofène à pH 3, et al. [44].

Données supplémentaires

Des informations complémentaires pour cet article sont disponibles sur le site Web de la revue sous <https://doi.org/10.5802/crchim.3> ou auprès de l'auteur.

Références

1. K. L. Lu; R. M. Lago; Y. K. Chen; M. L. H. Green; P. J. F. Harris; S. C. Tsang Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound, *Carbon*, Volume 34 (1996), pp. 814-816
2. P. Xue; J. Gao; Y. Bao; J. Wang; Q. Li; C. Wu An analysis of microstructural variations in carbon black modified by oxidation or ultrasound, *Carbon*, Volume 49 (2011), pp. 3346-3355
3. G. Chen; W. Weng; D. Wu; C. Wu; J. Lu; P. Wang; X. Chen Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique, *Carbon*, Volume 42 (2004), pp. 753-759
4. S. Vadukumpully; J. Paul; S. Valiyaveetil Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes, *Carbon*, Volume 47 (2009), pp. 3288-3294
5. Q. Li; X. Zhang; G. Wu; S. Xu; C. Wu Sonochemical preparation of carbon nanosheet from carbon black, *Ultrason. Sonochem.*, Volume 14 (2007), pp. 225-228
6. M. Lotya; Y. Hernandez; P. J. King; R. J. Smith; V. Nicolosi; L. S. Karlsson Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 131 (2009), pp. 3611-3620
7. K. Krishnamoorthy; G. S. Kim Graphenenanosheets: ultrasound assisted synthesis and characterization, *Ultrason. Sonochem.*, Volume 20 (2013), pp. 644-649
8. T. Soltani; B. K. Lee Low intensity-ultrasonic irradiation for highly efficient, eco-friendly and fast synthesis of graphene oxide, *Ultrason. Sonochem.*, Volume 38 (2017), pp. 693-703

9. J. M. Levêque; L. Duclaux; J. N. Rouzaud; L. Reinert; N. Komatsu; A. Desforges; S. Afreen; M. Sivakumar; T. Kimura Ultrasonic treatment of glassy carbon for nanoparticle preparation, *Ultrason. Sonochem.*, Volume 35 (2017), pp. 615-622
10. O. Hamdaoui; E. Naffrechoux; L. Tifouti; C. Pétrier Effects of ultrasound on adsorption–desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrason. Sonochem.*, Volume 10 (2003), pp. 109-114
11. P. Riesz; D. Berdahl; C. L. Christman Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environ. Health. Perspect.*, Volume 64 (1985), pp. 233-252
12. T. J. Mason; J. P. Lorimer *Applied Sonochemistry the Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
13. C. Pétrier; A. Jeunet; J. L. Luche; G. Reverdy Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 114 (1992), pp. 3148-3150
14. N. M. Navarro; T. Chave; P. Pochon; I. Bisel; S. I. Nikitenko Effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis, *J. Phys. Chem. B*, Volume 115 (2011), pp. 2024-2029
15. N. Navarro (“Dégradation sonocatalytique de composés organiques”, PhD Thesis (in french), Université de Montpellier 2, November 2012)
16. W. Liu; J. Zhang; C. Cheng; G. Tian; C. Zhang Ultrasonic-assisted sodium hypochlorite oxidation of activated carbons for enhanced removal of Co(II) from aqueous solutions, *Chem. Engng J.*, Volume 175 (2011), pp. 24-32
17. H. Guedidi; L. Reinert; J. M. Levêque; Y. Soneda; N. Bellakhal; L. Duclaux The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, *Carbon*, Volume 54 (2013), pp. 432-443
18. D. B. Von?ina; A. Majcen-Le-Marechal Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂, *Dyes Pigment.*, Volume 59 (2003), pp. 173-179
19. T. Chave; N. M. Navarro; S. Nitsche; S. I. Nikitenko Mechanism of Pt (IV) sonochemical reduction in formic acid media and pure water, *Chem. Eur. J.*, Volume 12 (2012), pp. 3879-3885
20. B. Halling-Sørensen; S. N. Nielsen; P. F. Lanzky; F. Ingerslev; H. C. HoltenLützføft; S. E. Jørgensen Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review, *Chemosphere*, Volume 36 (1998), pp. 357-393
21. F. Mendez-Arriaga; R. A. Torres-Palma; C. Pétrier; S. Esplugas; J. Gimenez; C. Pulgarin Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Res.*, Volume 42 (2008), pp. 4243-4248
22. S. Esplugas; D. Bila; G. Krause; M. Dezotti Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mat.*, Volume 149 (2007), pp. 631-642
23. T. Chonova; F. Keck; J. Labanowski; B. Montuelle; F. Rimet; A. Bouchez Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities, *Sci. Total Environ.*, Volume 542 (2016), pp. 965-975
24. R. Ocampo-Pérez; M. M. Abdel daiem; J. Rivera-Utrilla; J. D. Méndez-Díaz; M. Sánchez-Polo Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, Volume 385 (2012), pp. 174-182
25. F. Bonvin; L. Jost; L. Randin; E. Bonvin; T. Kohn Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent, *Water Res.*, Volume 90 (2016), pp. 90-99
26. J. Margot; C. Kienle; A. Magnet; M. Weil; L. Rossi; L. F. de Alencastro; C. Abegglen; D. Thonney; N. Chèvre; M. Schärer; D. A. Barry Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?, *Sci. Total Environ.*, Volume 461–462 (2013), pp. 480-498
27. S. H. Yalkowsky; R. M. Dannenfelser (*Aquasol Database of Aqueous Solubility. Version 5*, College of Pharmacy, University of Arizona, Tuscon, AZ, 1992)
28. T. Lee; C. S. Kuo; Y. H. Chen Solubility, polymorphism, crystallinity, and crystal habit of acetaminophen and ibuprofen by initial solvent screening, *Pharm. Technol.*, Volume 30 (2006), pp. 72-92
29. J. Manrique; F. Martinez Solubility of ibuprofen in some ethanol + water cosolvent mixtures at several temperatures, *Lat. Am. J. Pharm.*, Volume 26 (2007), pp. 344-354
30. K. Gaid; C. Cavelier; G. Martin Mechanisms of biological purification on activated carbon, *Water Res.*, Volume 16 (1982), pp. 7-17
31. A. Hernoux-Villière; U. Lassi; J.-M. Lévêque An original ultrasonic reaction with dual coaxial frequencies for biomass processing, *Ultrason. Sonochem.*, Volume 20 (2013), pp. 1341-1344
32. K. Kaneko; C. Ishii Superhigh surface area determination of microporous solids, *Colloid. Surface*, Volume 67 (1992), pp. 203-212
33. J. Jagiello; M. Thommes Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions, *Carbon*, Volume 42 (2004), pp. 1227-1232
34. J. Jagiello; J. P. Olivier A simple two-dimensional NLDFT model of gas adsorption in finite carbon pores. Application to pore structure analysis, *J. Phys. Chem. C*, Volume 113 (2009), pp. 19382-19385
35. A. Reffas; V. Bernardet; B. David; L. Reinert; M. BencheikhLehocine; M. Dubois Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard. Mater.*, Volume 175 (2010), pp. 779-788
36. M. Franz; H. A. Arafat; N. G. Pinto Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, Volume 38 (2000), pp. 1807-1819
37. J. Jagiello; T. J. Bandosz; K. Putyera; J. A. Schwarz Determination of proton affinity distributions for chemical systems in aqueous environments using a stable numerical solution of the adsorption integral equation, *J. Coll. Int. Sci.*, Volume 172 (1995), pp. 341-346
38. Y. Xie; P. M. A. Sherwood X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 11. Differences in the surface chemistry and bulk structure of different carbon fibers based on poly(acrylonitrile) and pitch and comparison with various graphite samples, *Chem. Mater.*, Volume 2 (1990), pp. 293-299
39. E. Sabio; E. Gonzalez; J. F. Gonzalez; C. M. Gonzalez-Garcia; A. Ramiro; J. Ganan Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol, *Carbon*, Volume 42 (2004), pp. 2285-2293
40. F. Yu; J. Ji; Z. Xu; H. Liu Effect of ultrasonic power on the structure of activated carbon and the activities of Ru/AC catalyst, *Ultrasonics*, Volume 44 (2006), p. e389-e392
41. C. Moreno-Castilla; M. V. Lopez-Ramon; F. Carrasco-Marin Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, Volume 38 (2000), pp. 1995-2001
42. W. Lauterborn; H. Bolle Experimental investigations of cavitation-bubble collapse in the neighbourhood of a solid boundary, *J. Fluid Mech.*, Volume 72 (1975), pp. 391-399
43. T. J. Mason *Practical Sonochemistry: User’s Guide to Applications in Chemistry and chemical Engineering*, Ellis Horwood Ltd, New York, 1992
44. H. Guedidi; L. Reinert; Y. Soneda; N. Bellakhal; L. Duclaux Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arab. J. Chem.*, Volume 10 (2017), p. S3584-S3594
45. H. Guedidi; I. Lakehal; L. Reinert; J. M. Levêque; N. Bellakhal; N. Bellakhal; L. Duclaux Removal of ionic liquids and ibuprofen by adsorption on a microporous activated carbon: Kinetics, isotherms, and pore sites, *Arab. J. Chem.*, Volume 13 (2020), pp. 258-270

46. L. Sellaoui; H. Guedidi; S. Masson; L. Reinert; J.-M. Lévêque; S. Knani; A. B. Lamine; M. Khalfaoui; L. Duclaux Steric and energetic interpretations of the equilibrium adsorption of two new pyridinium ionic liquids and ibuprofen on a microporous activated carbon cloth: Statistical and COSMO-RS models, *Fluid Phase Equilib.*, Volume 414 (2016), pp. 156-163
47. L. Sellaoui; H. Guedidi; S. Knani; L. Reinert; L. Duclaux; A. B. Lamine Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen, *Fluid Phase Equilib.*, Volume 387 (2015), pp. 103-110
48. L. Sellaoui; H. Guedidi; S. Wjihi; L. Reinert; S. Knani; L. Duclaux; A. B. Lamine Experimental and theoretical studies of adsorption of ibuprofen on raw and two chemically modified activated carbons: new physicochemical interpretations, *RSC Adv.*, Volume 6 (2016), pp. 12363-12373
49. H. Guedidi Ben Slama ("Preparation and modification of activated carbons for adsorption of the emerging organic pollutants (pharmaceutical molecules and ionic liquids)", PhD Thesis (in french), Universit   Grenoble Alpes, February 2015)
50. S. P. Dubey; A. D. Dwivedi; M. Sillanpää; K. Gopal Artemisia vulgaris-derived mesoporous honeycomb-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption, *Chem. Eng. J.*, Volume 165 (2010), pp. 537-544
51. P. Iovino; S. Canzano; S. Capasso; A. Erto; D. Musmarra A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons, *Chem. Eng. J.*, Volume 277 (2015), pp. 360-367